

doi:10.3799/dqkx.2016.142

黔东松桃地区南华系大塘坡组锰矿中黄铁矿 硫同位素特征及其地质意义

王萍¹, 周琦^{2*}, 杜远生¹, 余文超¹, 徐源¹, 齐靓¹, 袁良军³

1. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 贵州省地质矿产勘查开发局, 贵州贵阳 550003

3. 贵州省地质矿产勘查开发局 103 地质大队, 贵州铜仁 554300

摘要: 黔东松桃地区是我国重要的锰矿富集区, 其中大塘坡组中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 存在比较大的差异。通过 CF-IRSM 法对松桃李家湾、道坨、西溪堡矿区菱锰矿样品中黄铁矿硫同位素组成开展研究, 结果显示两个明显的特征: (1) 样品中黄铁矿普遍具有极高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 为 47.69‰~66.76‰; (2) 在同一成锰盆地中, 水深相对较浅的李家湾矿区黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值(47.69‰~59.15‰) 明显低于水深相对较深的道坨矿区的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(53.85‰~62.86‰), 且中心相 $\delta^{34}\text{S}$ 的值(53.85‰~66.76‰) 明显高于过渡相 $\delta^{34}\text{S}$ 的值(47.69‰~59.15‰), 黄铁矿硫同位素组成表现出明显的深度梯度效应。大塘坡组含锰层位黄铁矿异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值及其明显的深度梯度特征表明, 在新元古代 Sturtian 冰期刚刚结束的间冰期初期, 海水硫酸盐浓度极低, 海洋呈现显著的分层现象, 这一时期深部海洋可能并没有完全氧化。

关键词: 锰矿; 硫同位素; 大塘坡组; 松桃; 地层学。

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2016)12-2031-10

收稿日期: 2016-03-09

Characteristics of Pyrite Sulfur Isotope of Mn Deposit from Datangpo Formation in Songtao Area, East Guizhou Province and Its Geological Significance

Wang Ping¹, Zhou Qi^{2*}, Du Yuansheng¹, Yu Wenchao¹, Xu Yuan¹, Qi Liang¹, Yuan Liangjun³

1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, Guiyang 550003, China

3. No. 103 Geological Group, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, Tongren 554300, China

Abstract: Songtao area, East Guizhou Province, is an important area rich in manganese ore deposit, of which there are relatively big differences between pyrite $\delta^{34}\text{S}$ values. This paper focuses on the sulfur isotope composition of pyrite from dialogite samples in Lijiawan, Daotuo and Xixibao areas in Songtao. CF-IRSM results indicate two obvious characteristics: (1) the pyrites mostly have extremely high $\delta^{34}\text{S}$ values, which vary between 47.69‰—66.76‰; (2) the $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrites in shallow water Lijiawan area (47.69‰—59.15‰) are obviously lower than those in deep water Daotuo area (53.85‰—62.86‰) in the same basin, and the $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrites in central facies (53.85‰—66.76‰) are obviously higher than those in transition facies (47.69‰—59.15‰), the sulfur isotope compositions of pyrites have distinctive depth gradient effect. The extremely high $\delta^{34}\text{S}$ values and distinctive depth gradient features of pyrites in Mn deposit in Datangpo Formation indicate that the ocean has extremely low sulfate concentration and obvious stratified phenomenon. The deep ocean has not been completely oxidized at the beginning of interglacial period after Neoproterozoic sturtian glaciation.

Key words: Mn deposit; S isotope; Datangpo Formation; Songtao; stratigraphy.

基金项目: 中国地质调查局项目(No. 12120114016701); 国土资源部公益性行业科研专项(No. 201411051).

作者简介: 王萍(1991—), 女, 硕士研究生, 古生物学与地层学专业. E-mail: wangping_cug@163.com

* **通讯作者:** 周琦, E-mail: 103zq@163.com

引用格式: 王萍, 周琦, 杜远生, 等, 2016. 黔东松桃地区南华系大塘坡组锰矿中黄铁矿硫同位素特征及其地质意义. 地球科学, 41(12): 2031—2040.

新元古代末期,地球上至少发生了两次全球性的冰川作用,被称为 Sturtian 冰期 (~715 Ma) (Macdonald *et al.*, 2010; Lan *et al.*, 2014) 和 Marinoan 冰期 (~635 Ma) (Hoffman *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2008). 许多证据表明,发生在这一时期的全球性的冰川事件曾经达到过中低纬度地区,甚至达到赤道附近 (Kirschvink, 1992; Schmidt and Williams, 1995; Sohl *et al.*, 1999; Evans *et al.*, 2000; Trindade and Macouin, 2007), 整个地球被巨厚的冰覆盖,遮挡了太阳光向海洋的辐射,从而阻止了海洋生物光合作用的发生,生物产率几乎为零,这一时期的地球也被称为“雪球地球” (Kirschvink, 1992; Hoffman *et al.*, 1998; Hoffman and Schrag, 2002). 冰川事件之后,整个地球系统的气候和环境发生了巨大的变化 (Hoffman *et al.*, 1998; Allen and Hoffman, 2005; Kasemann *et al.*, 2005), 如大气含氧量的增加 (Canfield and Teske, 1996; Canfield *et al.*, 2007)、海水化学的波动 (Anbar and Knoll, 2002; Canfield *et al.*, 2007, 2008) 以及大型超大型沉积型磷、锰矿床的出现。

南华纪大塘坡期代表了 Sturtian 冰期之后的间冰期沉积,也是中国南方重要的锰矿成矿期,在湘、黔、川、鄂、浙等地均有产出,以湘、川、黔交界处发育最好,是我国重要的锰矿产地之一 (叶连俊等, 1998). 其中贵州松桃地区是我国南方南华纪大塘坡期锰矿的重要集中区,人们已经发现了一系列大型—超大型锰矿床. 近年来,很多学者对大塘坡组地层中黄铁矿的硫同位素进行了研究,发现其 $\delta^{34}\text{S}$ 值普遍偏高,最高可达 69‰ (王砚耕等, 1985; 刘巽锋等, 1989; 唐世喻, 1990; Li *et al.*, 1999; 李任伟等, 1996; 储雪蕾等, 2001; Chu *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2008; 周琦, 2008; Feng *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2012; 周琦和杜远生, 2012; 周琦等, 2013; 赵怀燕等, 2014). 在全球性 Sturtian 冰期和 Marinoan 冰期之间的间冰期,测得地层中黄铁矿也具有很高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (Walter *et al.*, 1995), 如 Gorjan *et al.* (2000) 在澳大利亚 Amadeus Basin 的 Arakla 组测得的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值最高可达 60.7‰, Gorjan *et al.* (2003) 在纳米比亚 Nama Basin 的 Court 组测得的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值最高可达 61.1‰, 与我国南方大塘坡组已测得的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相近,表明沉积黄铁矿具有极高的 $\delta^{34}\text{S}$ 的值可能是全球性的现象. 对于沉积黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值异常高的原

因,目前主要有 4 种观点: (1) 新元古代全球构造事件——Rodinia 超大陆的裂解形成了一些与广海分隔的陆间海或者孤立盆地,这些孤立盆地海水硫酸盐可能具有特别高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (李任伟等, 1996; Li *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2012); (2) 生物地球化学循环重组,富集 ^{34}S 的黄铁矿形成于有机物质慢速沉淀形成的硫酸盐最低带 (sulfate minimum zone, 简称 SMZ) (Logan *et al.*, 1995; Li *et al.*, 1999; Shen *et al.*, 2008); (3) 与全球性的“雪球地球”事件有关 (储雪蕾等, 2001; Shen *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2012); (4) 具有极高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的黄铁矿是细菌硫酸盐还原 (bacterial sulfate reduction, 简称 BSR) 和 H_2S 与 MnO_2 之间发生厌氧歧化氧化反应两个过程综合作用的结果 (张飞飞等, 2013c). Li *et al.* (2012) 对湖南杨家坪和民乐地区大塘坡组含锰岩系的黄铁矿硫同位素的组成进行了测定,结果显示浅海杨家坪地区黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值 (22‰~25‰) 明显低于深海民乐地区黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值 (47.2‰~69.0‰), 其认为不同地区黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值的差异可能与水深有关。

本文以贵州松桃地区李家湾、道坨和西溪堡锰矿区的菱锰矿样品为研究对象,对其中的黄铁矿进行了系统的硫同位素组成分析和探讨,为进一步深入认识大塘坡锰矿古海洋和古环境条件提供了重要约束. 本文解释了该地区高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的原因及与当时海水化学条件的关系,并进一步分析成锰期海水的地球化学条件特征。

1 地质背景

Rodinia 超大陆是中元古代末 (1.3~1.0 Ga) 形成的一个全球性超级大陆 (Hoffman, 1991; Moores, 1991; Dalziel, 1991), 新元古代发生全球性裂谷作用,引起 Rodinia 超大陆分裂解体,在华南形成被动陆缘裂谷盆地 (王剑, 2000), 并由于断裂、拉张作用形成多个拉张盆地. 研究区位于扬子地块东南缘被动大陆边缘与江南造山带的结合部位 (图 1), 区内先后经历了武陵、雪峰、加里东、印支、燕山等多期构造运动,褶皱、断裂发育,总体构造线呈北东、北北东向展布。

研究区内出露有蓟县系、青白口系、南华系、震旦系、寒武系、奥陶系等地层. 区内南华系自下而上依次为两界河组、铁丝坳组、大塘坡组和南沱组,其中两界河组和铁丝坳组含砾砂岩相当于 Sturtian 冰期的冰海沉积,南沱组含砾砂岩相当于 Marinoan

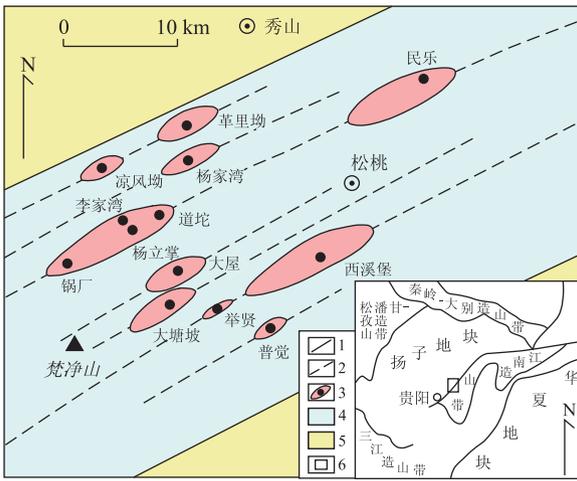


图 1 黔湘渝毗邻区南华纪早期次级裂谷盆地构造古地理图

Fig. 1 Tectonic paleogeographic sketch of secondary rift basins in Nanhua period of Guizhou-Hunan-Chongqing border area

1. 控制Ⅲ级断陷(地堑)盆地和隆起(地垒)的同沉积断层; 2. 控制Ⅳ级断陷(地堑)盆地和隆起(地垒)的同沉积断层; 3. Ⅳ级断陷(地堑)盆地及所控制的锰矿床名称; 4. Ⅲ级断陷(地堑)盆地范围; 5. Ⅲ级隆起(地垒)范围; 6. 研究区位置. 图 1 据周琦等(2016)

冰期沉积, 大塘坡组则为两个冰期之间的间冰期沉积. 两界河组主要为含砾砂岩和长石岩屑砂岩等, 底部偶夹白云岩或含砾白云岩透镜体, 与下伏青白口系板溪群紫红色粉砂质板岩呈不整合接触. 铁丝坳组(Nh₁t)为一套灰黄、灰色厚层岩屑杂砂岩、含砾长石石英砂岩、含砾粉砂岩、含砾黏土岩, 砾石成分复杂, 呈椭圆状、次棱角状, 砾径一般为 0.2~0.3 cm. 大塘坡组(Nh₁d)可分为 3 段: 第 1 段为含锰岩系, 主要由黑色碳质页岩、含锰碳质页岩、菱锰矿等组成, 富含有机质, 底部见灰色薄层白云岩或白云质灰岩, 普遍发育被沥青充填的气泡状构造、底辟

构造、渗漏管构造、泥火山构造和软沉积变形纹; 第 2、3 段下部为深灰—灰黑色含碳质页岩、粉砂质页岩, 上部为黄灰色层纹状粉砂质页岩夹黏土质条带及薄层. 与下伏铁丝坳组呈整合接触. 南沱组(Nh₂n)为灰绿色、黄绿色的厚—巨厚层(块状)含砾砂质黏土岩、含砾砂岩或含砾粉砂岩, 局部夹白云岩透镜体等, 砾石成分复杂, 多呈次角状及浑圆状, 分选性差, 大小不等. “大塘坡式”锰矿中, 锰矿石矿物以菱锰矿为主, 菱锰矿矿物主要为泥晶结构、碎裂结构, 块状构造和条带状构造. 含锰岩系中草莓状黄铁矿(图 2b)在锰矿形成过程中形成, 是由多个大小不一的黄铁矿莓粒组成, 草莓状黄铁矿球粒的直径都有差别. 含锰岩系中还会出现形成于成岩过程中的自形一半自形黄铁矿, 粒度有大有小, 有时会形成黄铁矿层(覃英等, 2005; 周琦等, 2007a, 2013; 张飞飞等, 2013c; Zhang *et al.*, 2015; 余文超等, 2016).

华南“大塘坡式”锰矿分布在 Rodinia 超大陆裂解后形成的次级断陷盆地中, 矿床受古断裂控制, 古构造决定了聚锰盆地的形态、大小、规模等, 从而控制着锰矿的形成(向文勤和肖永开, 2013), 锰矿主要分布在大塘坡组一段地层中(图 3). 周琦等(2013)在“大塘坡式”锰矿成矿系统中, 在平面上由中心向外依次划分为中心相、过渡相和边缘相, 中心相主要由气泡状和块状菱锰矿石组成, 可见软沉积变形纹理, 过渡相主要由块状和条带状菱锰矿石组成, 边缘相主要由条带状菱锰矿石组成, 且由中心相到边缘相, 两层或多层菱锰矿矿体逐渐变为一层, 甚至尖灭.

2 研究方法及其结果

本文样品均采自黔东松桃锰矿矿区钻孔岩心大

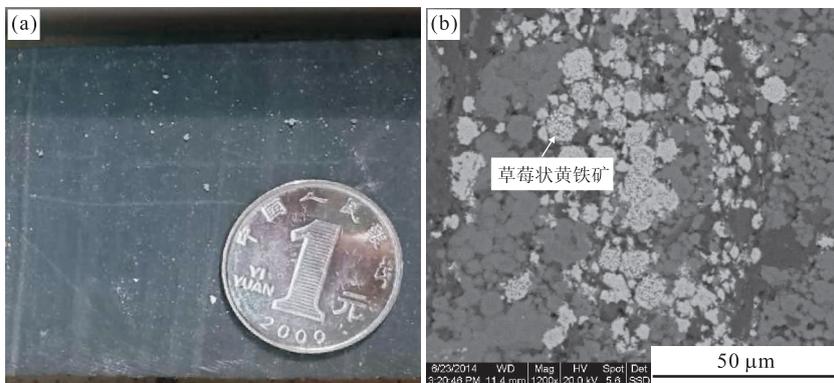


图 2 岩心中锰矿层照片(a)和草莓状黄铁矿扫描电镜照片(b)

Fig. 2 Mn-deposit photo in the drill core (a) and SEM image showing pyrite framboids (b)

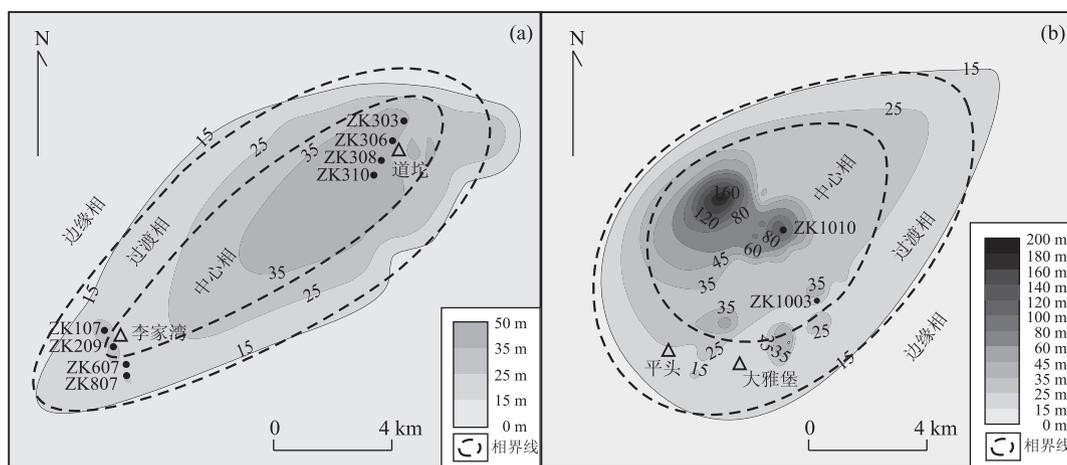


图 3 李家湾—道坨地区(a)和西溪堡地区(b)含锰岩系等厚线

Fig. 3 Isopachous of Mn-bearing series of Lijiawan-Daotuo area (a) and Xixibao area (b)

塘坡组一段含锰岩系中,共采集 10 口钻孔的 22 件菱锰矿样品,其中在李家湾矿区采集 6 件样品,即在 ZK107 钻孔采集 3 件样品,在 ZK209 钻孔、ZK607 钻孔、ZK807 钻孔各采集 1 件样品;在道坨矿区采集 11 件样品,即在 ZK308 钻孔采集 2 件样品,在 ZK310 钻孔采集 6 件样品,在 ZK303 钻孔采集 2 件样品,在 ZK306 钻孔各采集 1 件样品;在西溪堡矿区采集 5 件样品,即在 ZK1010 钻孔采集 4 件样品, ZK1003 钻孔采集 1 件样品。

去掉菱锰矿样品中的自形一半自形黄铁矿,将样品粉碎至 200 目进行硫同位素的测试.测试在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成,采用同位素质谱仪 CF-IRSM 进行测定(EA-IsoPrime, EA; Euro3000, IRMS; GVinstruments).将粉末样品和 0.1 mg 的 V_2O_5 用锡杯包裹,然后在 1 100 °C 燃烧,氧化过程中产生的气体被氦气流带入装有三氧化钨、氧化铜等的氧化还原反应器中,排除 SO_2 中的 CO_2 和 N_2 等,将纯净的 SO_2 吸入样品管中,再用质谱仪测定硫同位素的值。

测试过程中用标准样 GBW04414 (Ag_2S , $\delta^{34}S_{CDT} = -0.07\% \pm 0.13\%$) 和 GBW04415 (Ag_2S , $\delta^{34}S_{CDT} = 22.15\% \pm 0.14\%$) 进行监控,分析精密度 (2σ) 为 $\pm 0.2\%$.测定的硫同位素数据 $\delta^{34}S$ 以 CDT (Canyon Diablo Troilite) 为标准,测试结果见表 1。

菱锰矿样品中黄铁矿都具有极高的 $\delta^{34}S$ 值,李家湾矿区测得的黄铁矿 $\delta^{34}S$ 的值为 47.69‰~59.15‰,平均为 53.01‰;道坨矿区 $\delta^{34}S$ 的值为 53.85‰~62.86‰,平均为 59.67‰;西溪堡矿区的 $\delta^{34}S$ 的值为 55.53‰~66.76‰,平均为 59.60‰。在中心相区, $\delta^{34}S$ 的值为 53.85‰~66.76‰,过渡相区

表 1 李家湾、道坨、西溪堡矿区菱锰矿样品硫同位素测试结果

Table 1 Sulfur isotope analytical results for dialogite samples in Lijiawan, Daotuo and Xixibao area

采样地区	样品编号	钻孔号	$\delta^{34}S(\%)$	相带
李家湾	py-5	ZK807	47.69	过渡相
李家湾	py-7	ZK607	49.40	过渡相
李家湾	py-11	ZK209	57.72	中心相
李家湾	py-15	ZK107	59.15	过渡相
李家湾	py-16	ZK107	52.29	过渡相
李家湾	py-17	ZK107	51.81	过渡相
道坨	py-22	ZK303	57.75	中心相
道坨	py-23	ZK303	62.00	中心相
道坨	py-26	ZK308	61.07	中心相
道坨	py-27	ZK308	59.88	中心相
道坨	py-36	ZK306	56.71	中心相
道坨	py-48	ZK310	53.85	中心相
道坨	py-49	ZK310	59.22	中心相
道坨	py-51	ZK310	58.68	中心相
道坨	py-52	ZK310	62.34	中心相
道坨	py-53	ZK310	61.21	中心相
道坨	py-54	ZK310	62.86	中心相
西溪堡	py-39	ZK1003	59.25	中心相
西溪堡	py-42	ZK1010	55.53	中心相
西溪堡	py-43	ZK1010	66.76	中心相
西溪堡	py-44	ZK1010	59.83	中心相
西溪堡	py-45	ZK1010	56.62	中心相

$\delta^{34}S$ 的值为 47.69‰~59.15‰。

3 讨论

3.1 黄铁矿异常高 $\delta^{34}S$ 值的成因

李家湾、道坨和西溪堡 3 个矿区含锰矿层中黄铁矿均具有较高的 $\delta^{34}S$ 值(47.69‰~66.76‰),这

与前人在华南大塘坡组测得的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值相近(唐世喻, 1990; 李任伟等, 1996; Li *et al.*, 1999; 储雪蕾等, 2001; Chu *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2008; 周琦, 2008; Feng *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2012; 周琦和杜远生, 2012; 周琦等, 2013), 说明我国南方南华系大塘坡组含锰岩系中高 $\delta^{34}\text{S}$ 值是一种普遍的现象. 资料显示, 在澳大利亚(Hayes *et al.*, 1992; Gorjan *et al.*, 2000; Hurtgen *et al.*, 2005)、纳米比亚(Gorjan *et al.*, 2003; Ries *et al.*, 2009)和加拿大(Strauss *et al.*, 1992; Hurtgen *et al.*, 2002)的 Sturtian 冰期和 Marinoan 冰期之间的间冰期层位, 沉积黄铁矿也具有极高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 因此新元古代间冰期出现的沉积黄铁矿具有异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的现象不是局部的, 可能具有全球性.

黄铁矿硫同位素组成受当时海水硫酸盐同位素组成以及硫化物和硫酸盐之间生物分馏作用的制约. Sturtian 冰期期间, 由于巨厚冰层的覆盖作用, 陆源输入的硫酸盐大大减少, 深部海洋中持续的 BSR(bacterial sulfate reduction, 细菌硫酸盐还原)过程导致残余海水硫酸盐浓度逐渐降低, $\delta^{34}\text{S}$ 值增加. Rodinia 超大陆裂解, 在华南形成一系列被动陆缘裂谷盆地(王剑, 2000), 并形成一系列次级断陷盆地. 在 Sturtian 冰期, 这些断陷盆地处于封闭状态, 缺少外界输入, 硫酸盐还原的速度超过供给的速度, 导致受限盆地中海水相对于广洋水具有更低的硫酸盐浓度和更高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(Li *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2008). Sturtian 冰期结束之后, 温度上升, 气候变暖, 冰川逐渐融化, 海平面上升, 微生物大量繁殖, 海水中初级生产力增加, 形成的有机质也增加. 有机质为细菌硫酸盐还原过程提供营养物质和还原剂, BSR 过程形成的 H_2S 与海洋中的活性铁结合, 最终形成黄铁矿.

已有数据资料显示(Feng *et al.*, 2010; 张飞飞等, 2013c), 大塘坡期黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值与同期海水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值极为接近, 生物分馏作用非常微弱. 据相关实验分析数据显示, 当海洋硫酸盐浓度小于 $200\ \mu\text{m}$ 时, BSR 过程中硫酸盐和硫化物之间硫同位素的分馏将会大大降低(Shen *et al.*, 2003). 研究区大塘坡组锰矿层黄铁矿异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值表明这一时期生物分馏作用较弱, 海洋溶解硫酸盐水平极端低下.

新元古代间冰期, 硫化的深部海水仍然未被氧化, 海洋硫酸盐浓度很低, 但海水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 的值

特别高(Bottomley *et al.*, 1992; Hayes *et al.*, 1992; Hurtgen *et al.*, 2005), 在 BSR 过程中, 硫同位素的分馏大大减少, 形成的 H_2S 继承了海水高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的特征, 最终形成的黄铁矿基本继承了海水中的硫同位素特征, 具有很高的 $\delta^{34}\text{S}$ 的值.

本文样品均采自受限盆地中, 具有极高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 为 $47.69\%\sim 66.76\%$, 超过 Canfield and Farquhar(2009)估计的当时海洋中海水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 的值, 反映当时海水硫酸盐浓度很低但其 $\delta^{34}\text{S}$ 的值很高. 硫酸盐还原细菌是厌氧细菌, 表明黄铁矿形成时海水处于缺氧还原的状态.

3.2 分层的海洋

在新元古代南华系, Sturtian 冰期结束后, 海平面上升, 发生海侵, 形成含锰岩系, 含锰岩系的厚度越大, 代表其当时的水深越深(图 3), 李家湾地区的水深相对较浅, 道坨地区的水深相对较深, 靠近沉积盆地中心. 李家湾矿区黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值($47.69\%\sim 59.15\%$, 平均为 53.01%)低于道坨矿区黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值($53.85\%\sim 62.86\%$, 平均 59.67%)(图 4). 与湖南杨家坪和民乐地区相似(Li *et al.*, 2012), 浅海的杨家坪黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值($22\%\sim 25\%$)明显低于深海民乐地区 $\delta^{34}\text{S}$ 的值($47.2\%\sim 69.0\%$).

在华南成锰盆地中, 中心相区位于成锰盆地中心, 其水深最深, 边缘相区水深最浅, 过渡相区位于二者之间. 本文菱锰矿样品中心相区黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值($53.85\%\sim 66.76\%$)明显高于过渡相区黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值($47.69\%\sim 59.15\%$)(图 5). 以上都表明黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值与水深的关系, 即水深越深的地区, 黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值越高, 反之, 黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值越低.

Shen *et al.* (2008) 提出了类似硫酸盐最低带(sulfate minimum zone, 简称 SMZ)模式的海洋分

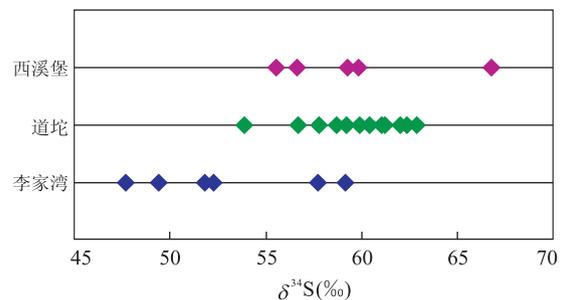


图 4 松桃地区李家湾、道坨、西溪堡矿区菱锰矿样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布

Fig. 4 Distribution of $\delta^{34}\text{S}$ values of dialogite samples in Lijiawan, Daotuo and Xixibao area

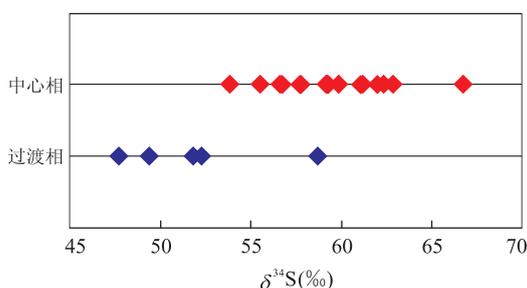


图 5 贵州松桃地区中心相、过渡相菱锰矿样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布
Fig. 5 Distribution of $\delta^{34}\text{S}$ values for dialogite samples of centre facies and transition facies in Songtao, Guozhou Province

层模型,该模型表明在分层的海洋或盆地中存在两种不同的硫酸盐库,深部由于细菌硫酸盐还原,富集重的硫同位素,形成具有相对较高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的硫酸盐库 (Hurtgen *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2008; Shen *et al.*, 2008),表层海水由于大陆地壳的风化,较轻的硫同位素输入,形成具有较低的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的硫酸盐库. Li *et al.* (2012) 提出一个新元古代间冰期南华盆地分层的氧化还原模型. 缺氧的深部海水被氧化的表层海水所覆盖,海平面升降影响边缘盆地营养物质的供应. Sturtian 冰期结束,海平面上升,受限盆地与广洋相连,导致广洋中营养物质富集的深部海水进入受限的南华盆地中,且在盆地表层海水中初级生产力增加,进而输入到次表层海水中的有机质含量也相应地增加. 缺氧的次表层海水中将会有充足的有机质和硫酸盐的供应.

在新元古代,海水硫酸盐浓度很低,因此在海水中硫同位素的分层普遍存在. 在浅部海水中,由于大陆地壳的风化,较轻的硫同位素进入到表层海水中,导致上层海水中 $\delta^{34}\text{S}$ 值降低,而深部海水仍然富集重的硫同位素,其海水 $\delta^{34}\text{S}$ 的值仍比较高. 在浅水区形成的黄铁矿其 $\delta^{34}\text{S}$ 的值相对较低,在深部静水条件下形成的黄铁矿其 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较高. 因此沉积黄铁矿中 $\delta^{34}\text{S}$ 的值可能与水深有关,水深越深,其 $\delta^{34}\text{S}$ 的值相对越高,反之, $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较低. 本文收集了华南大塘坡组黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的数据,也支持新元古代海洋氧化还原分层. 华南新元古代间冰期黄铁矿中 $\delta^{34}\text{S}$ 的值与水深的关系明显(图 6), $\delta^{34}\text{S}$ 值表现出明显的深度梯度效应.

3.3 锰矿成矿

前人所测的华南大塘坡组锰矿中黄铁矿也具有极高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,如周琦等(2007b)对松桃大塘坡和大屋的菱锰矿样品进行测试,黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值高达

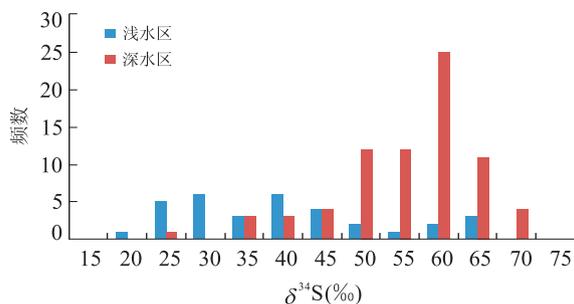


图 6 华南大塘坡组黄铁矿硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}$ 值)频数分布
Fig. 6 Frequency distribution of sulfur isotopic composition ($\delta^{34}\text{S}$ values) of pyrites from Datangpo Formation in Huanan area

数据来源于 Li *et al.* (1999); Chu *et al.* (2003); Liu *et al.* (2006); Chen *et al.* (2008); Feng *et al.* (2010); Li *et al.* (2012) 以及张飞飞等(2013c)

57.8‰;周琦等(2013)对松桃李家湾、杨立掌、道坨锰矿区菱锰矿样品分析测试,黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值高达 63.23‰. “大塘坡式”锰矿沉积盆地都位于 Rodinia 超大陆裂解形成的次级断陷盆地中,受古断裂控制,表明华南锰矿形成的环境背景具有相似性.

异常高的黄铁矿硫同位素数据表明,这一时期海水硫酸盐浓度很低,可能与冰期冰盖的阻挡有关,或者与大地构造区域上盆地的受限有关. Sturtian 冰期时,全球被冰盖覆盖,阻挡陆地硫酸盐的输入,随着 BSR 过程的持续发生,海水中硫酸盐浓度降低. 受限的南华盆地处于封闭一半封闭状态,缺乏营养物质的输入,也会导致盆地中硫酸盐浓度的降低.

“大塘坡式”锰矿成矿过程中,锰以氧化物或氢氧化物的形式沉淀之后,被埋藏在缺氧带之下,在成岩过程中,锰的氧化物或氢氧化物与有机质相互作用,锰以 Mn^{2+} 的形式释放出来,与有机质产生的 CO_3^{2-} 结合产生碳酸锰并被保存下来(张飞飞等, 2013a, 2013c). 菱锰矿中黄铁矿硫同位素具有显著的深度梯度效应,指示这一时期断陷盆地中海水具有明显的分层现象,大塘坡早期海洋处于氧化还原分层状态,但深部海水未被完全氧化(张飞飞等, 2013b),上述海洋的条件都有利于锰的富集成矿,水深越深,锰矿层厚度越厚,其品位越高(周琦等, 2013).

4 结论

(1)新元古代间冰期海水中具有低的硫酸盐浓度和高的 $\delta^{34}\text{S}$ 的特征;(2)黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的值具有明显的深度梯度效应,表明当时海水处于分层的状态,

深部海洋并没有完全氧化;(3)在较闭塞的、分层的海洋中有利于锰矿的形成。

致谢:感谢中国地质大学(武汉)郭华老师在本文修改过程中提出的宝贵意见!

References

- Allen, P. A., Hoffman, P. F., 2005. Extreme Winds and Waves in the Aftermath of a Neoproterozoic Glaciation. *Nature*, 433 (7022): 123 — 127. doi: 10. 1038/nature03176
- Anbar, A. D., Knoll, A. H., 2002. Proterozoic Ocean Chemistry and Evolution: A Bioinorganic Bridge? *Science*, 297(5584): 1137—1142. doi: 10. 1126/science. 1069651
- Bottomley, D. J., Veizer, J., Nielsen, H., et al., 1992. Isotopic Composition of Disseminated Sulfur in Precambrian Sedimentary Rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(8): 3311 — 3322. doi: 10. 1016/0016 — 7037 (92) 90307—5
- Canfield, D. E., Farquhar, J., 2009. Animal Evolution, Bioturbation, and the Sulfate Concentration of the Oceans. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106 (20): 8123—8127. doi: 10. 1073/pnas. 0902037106
- Canfield, D. E., Poulton, S. W., Knoll, A. H., et al., 2008. Ferruginous Conditions Dominated Later Neoproterozoic Deep-Water Chemistry. *Science*, 321 (5891): 949 — 952. doi: 10. 1126/science. 1154499
- Canfield, D. E., Poulton, S. W., Narbonne, G. M., 2007. Late-Neoproterozoic Deep-Ocean Oxygenation and the Rise of Animal Life. *Science*, 315 (5808): 92 — 95. doi: 10. 1126/science. 1135013
- Canfield, D. E., Teske, A., 1996. Late Proterozoic Rise in Atmospheric Oxygen Concentration Inferred from Phylogenetic and Sulphur-Isotope Studies. *Nature*, 382 (6587): 127—132. doi: 10. 1038/382127a0
- Chen, X., Li, D., Ling, H. F., et al., 2008. Carbon and Sulfur Isotopic Compositions of Basal Datangpo Formation, Northeastern Guizhou, South China: Implications for Depositional Environment. *Progress in Natural Science*, 18 (4): 421 — 429. doi: 10. 1016/j. pnsc. 2007. 10. 008
- Chu, X. L., Li, R. W., Zhang, T. G., et al., 2001. Implication of Ultra-high $\delta^{34}\text{S}$ Values of Pyrite in Manganese Mineralization Beds of Datangpo Stage. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 20 (4): 320 — 322 (in Chinese with English abstract).
- Chu, X. L., Zhang, Q. R., Zhang, T. G., et al., 2003. Sulfur and Carbon Isotopic Variations in Neoproterozoic Sedimentary Rocks from Southern China. *Progress in Natural Science*, 13 (11): 875 — 880. doi: 10. 1080/10020070312331344580
- Dalziel, I. W. D., 1991. Pacific Margins of Laurentia and East Antarctica-Australia as a Conjugate Rift Pair: Evidence and Implications for an Eocambrian Supercontinent. *Geology*, 19 (6): 598. doi: 10. 1130/0091 — 7613 (1991) 019<0598:pmolae>2. 3. co;2
- Evans, D. A. D., Li, Z. X., Kirschvink, J. L., et al., 2000. A High-Quality Mid-Neoproterozoic Paleomagnetic Pole from South China, with Implications for Ice Ages and the Breakup Configuration of Rodinia. *Precambrian Research*, 100 (1—3): 313 — 334. doi: 10. 1016/s0301 — 9268(99)00079—0
- Feng, L. J., Chu, X. L., Huang, J., et al., 2010. Reconstruction of Paleo-Redox Conditions and Early Sulfur Cycling during Deposition of the Cryogenian Datangpo Formation in South China. *Gondwana Research*, 18 (4): 632—637. doi: 10. 1016/j. gr. 2010. 02. 011
- Gorjan, P., Veevers, J. J., Walter, M. R., 2000. Neoproterozoic Sulfur-Isotope Variation in Australia and Global Implications. *Precambrian Research*, 100(1—3): 151 — 179. doi: 10. 1016/s0301—9268(99)00073—x
- Gorjan, P., Walter, M. R., Swart, R., 2003. Global Neoproterozoic (Sturtian) Post-Glacial Sulfide-Sulfur Isotope Anomaly Recognised in Namibia. *Journal of African Earth Sciences*, 36 (1—2): 89 — 98. doi: 10. 1016/s0899—5362(03)00002—2
- Hayes, J. M., Lambert, I. B., Strauss, H., 1992. The Sulfur-Isotopic Record. In: Schopf, J. W., Klein, C., eds., *The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study*. Cambridge University Press, Cambridge, 129—132.
- Hoffman, P. F., 1991. Did the Breakout of Laurentia Turn Gondwanaland Inside-Out? *Science*, 252(5011): 1409—1412. doi: 10. 1126/science. 252. 5011. 1409
- Hoffman, P. F., Kaufman, A. J., Halverson, G. P., et al., 1998. A Neoproterozoic Snowball Earth. *Science*, 281 (5381): 1342—1346.
- Hoffman, P. F., Schrag, D. P., 2002. The Snowball Earth Hypothesis: Testing the Limits of Global Change. *Terra Nova*, 14(3): 129 — 155. doi: 10. 1046/j. 1365 — 3121. 2002. 00408. x
- Hoffmann, K. H., Condon, D. J., Bowring, S. A., et al., 2004. U-Pb Zircon Date from the Neoproterozoic Ghaub Formation, Namibia: Constraints on Marinoan Glaciation. *Geology*, 32(9): 817. doi: 10. 1130/g20519. 1
- Hurtgen, M. T., Arthur, M. A., Halverson, G. P., 2005. Neoproterozoic Sulfur Isotopes, the Evolution of Microbial Sulfur Species, and the Burial Efficiency of Sulfide

- as Sedimentary Pyrite. *Geology*, 33 (1): 41. doi: 10.1130/g20923.1
- Hurtgen, M. T., Arthur, M. A., Suits, N. S., et al., 2002. The Sulfur Isotopic Composition of Neoproterozoic Seawater Sulfate: Implications for a Snowball Earth? *Earth and Planetary Science Letters*, 203 (1): 413—429. doi: 10.1016/s0012-821x(02)00804-x
- Kasemann, S. A., Hawkesworth, C. J., Prave, A. R., et al., 2005. Boron and Calcium Isotope Composition in Neoproterozoic Carbonate Rocks from Namibia; Evidence for Extreme Environmental Change. *Earth and Planetary Science Letters*, 231(1—2): 73—86. doi: 10.1016/j.epsl.2004.12.006
- Kirschvink, J. L., 1992. Late Proterozoic Low-Latitude Global Glaciation: The Snowball Earth. In: Schopf, J. W., Klein, C., des Maris, D., eds., *The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study*. Cambridge University Press, New York, 51—52.
- Lan, Z., Li, X., Zhu, M., et al., 2014. A Rapid and Synchronous Initiation of the Wide Spread Cryogenian Glaciations. *Precambrian Research*, 255(1): 401—411.
- Li, C., Love, G. D., Lyons, T. W., et al., 2012. Evidence for a Redox Stratified Cryogenian Marine Basin, Datangpo Formation, South China. *Earth and Planetary Science Letters*, 331: 246—256. doi: 10.1016/j.epsl.2012.03.018
- Li, R. W., Chen, J., Zhang, S., et al., 1999. Spatial and Temporal Variations in Carbon and Sulfur Isotopic Compositions of Sinian Sedimentary Rocks in the Yangtze Platform, South China. *Precambrian Research*, 97 (1—2): 59—75. doi: 10.1016/s0301-9268(99)00022-4
- Li, R. W., Zhang, S. K., Lei, J. J., et al., 1996. Temporal and Spatial Variation in $\delta^{34}\text{S}$ Values of Pyrite from Sinian Strata: Discussion on Relationship between Yangtze Block and the Late Proterozoic Supercontinent. *Scientia Geologica Sinica*, 31 (3): 209—217 (in Chinese with English abstract).
- Liu, T. B., Maynard, J. B., Alten, J., 2006. Superheavy S Isotopes from Glacier-Associated Sediments of the Neoproterozoic of South China; Oceanic Anoxia or Sulfate Limitation? *Geological Society of America Memoir*, 198: 205—222. doi: 10.1130/2006.1198(12)
- Liu, X. F., Wang, Q. S., Gao, X. J., 1989. Manganese Deposits of Guizhou, China. Guizhou People's Press, Guiyang (in Chinese).
- Logan, G. A., Hayes, J. M., Hieshima, G. B., et al., 1995. Terminal Proterozoic Reorganization of Biogeochemical Cycles. *Nature*, 376 (6535): 53—56. doi: 10.1038/376053a0
- Macdonald, F. A., Schmitz, M. D., Crowley, J. L., et al., 2010. Calibrating the Cryogenian. *Science*, 327(5970): 1241—1243. doi: 10.1126/science.1183325
- Moores, E. M., 1991. Southwest U. S.-East Antarctic (SWEAT) Connection: A Hypothesis. *Geology*, 19(5): 425. doi: 10.1130/0091-7613(1991)019<0425:suseas>2.3.co;2
- Qin, Y., Zhou, Q., Zhang, S., 2005. Elementary Properties of Manganese of Nh in the Northeastern Guizhou. *Guizhou Geology*, 22(4): 246—251 (in Chinese with English abstract).
- Ries, J. B., Fike, D. A., Pratt, L. M., et al., 2009. Superheavy Pyrite ($\delta^{34}\text{S}_{\text{pyr}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$) in the Terminal Proterozoic Nama Group, Southern Namibia: A Consequence of Low Seawater Sulfate at the Dawn of Animal Life. *Geology*, 37(8): 743—746.
- Schmidt, P. W., Williams, G. E., 1995. The Neoproterozoic Climatic Paradox: Equatorial Palaeolatitude for Marinoan Glaciation near Sea Level in South Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 134(1—2): 107—124. doi: 10.1016/0012-821x(95)00106-m
- Shen, B., Xiao, S. H., Kaufman, A. J., et al., 2008. Stratification and Mixing of a Post-Glacial Neoproterozoic Ocean; Evidence from Carbon and Sulfur Isotopes in a Cap Dolostone from Northwest China. *Earth and Planetary Science Letters*, 265 (1—2): 209—228. doi: 10.1016/j.epsl.2007.10.005
- Shen, Y., Knoll, A. H., Walter, M. R., 2003. Evidence for Low Sulphate and Anoxia in a Mid-Proterozoic Marine Basin. *Nature*, 423(6940): 632—635. doi: 10.1038/nature01651
- Sohl, L. E., Christie-Blick, N., Kent, D. V., 1999. Paleomagnetic Polarity Reversals in Marinoan (ca. 600 Ma) Glacial Deposits of Australia: Implications for the Duration of Low-Latitude Glaciation in Neoproterozoic Time. *Geological Society of America Bulletin*, 111(8): 1120—1139. doi: 10.1130/0016-7606(1999)111<1120:pprimc>2.3.co;2
- Strauss, H., Bengtson, S., Myrow, P. M., et al., 1992. Stable Isotope Geochemistry and Palynology of the Late Precambrian to Early Cambrian Sequence in Newfoundland. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 29 (8): 1662—1673. doi: 10.1139/e92-131
- Tang, S. Y., 1990. Isotope Geological Study of Manganese Deposit in Minle Area, Hunan Province. *Acta Sedimentologica Sinica*, 8(4): 77—84 (in Chinese with English abstract).
- Trindade, R. I. F., Macouin, M., 2007. Palaeolatitude of Gla-

- cial Deposits and Palaeogeography of Neoproterozoic Ice Ages. *Comptes Rendus Geoscience*, 339 (3—4): 200—211. doi:10.1016/j.crte.2007.02.006
- Walter, M. R., Veevers, J. J., Calver, C. R., et al., 1995. Neoproterozoic Stratigraphy of the Centralian Superbasin, Australia. *Precambrian Research*, 73(1): 173—195. doi:10.1016/0301-9268(94)00077-5
- Wang, J., 2000. Neoproterozoic Rifting History of South China; Significance to Rodinia Breakup. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Wang, Y. G., Wang, L. X., Zhu, S. C., 1985. Sedimentary Environment and the Formation of Manganese Deposits of Datangpo Formation in Eastern Guizhou Province. Guizhou People's Press, Guiyang (in Chinese).
- Xiang, W. Q., Xiao, Y. K., 2013. Geological Characteristics and Metallogenic Regularity for Nanhua Datangpo Manganese Deposits from Tongren-Songtao Region. *Journal of Southwest University of Science and Technology*, 28(4): 31—38 (in Chinese with English abstract).
- Ye, L. J., et al., 1998. Mineralization and Its Background of Organic Matter. China Ocean Press, Beijing (in Chinese).
- Yu, W. C., Du, Y. S., Zhou, Q., et al., 2016. Provenance of Nanhua Datangpo Formation Manganese Mn Deposit in Songtao Area, East Guizhou Province; Evidence from Sr Isotope. *Earth Science*, 41(7): 1110—1120 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, F. F., Peng, Q. Y., Zhu, X. K., et al., 2013a. Fe Isotope Characteristics of the Gucheng Manganese Ore Deposits in Hubei Province and Its Geological Implication. *Acta Geologica Sinica*, 87(9): 1411—1418 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, F. F., Yan, B., Guo, Y. L., et al., 2013b. Precipitation Form of Manganese Ore Deposits in Gucheng, Hubei Province, and Its Paleoenvironment Implication. *Acta Geologica Sinica*, 87(2): 245—258 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, F. F., Zhu, X. K., Gao, Z. F., et al., 2013c. Implication of the Precipitation Mode of Manganese and Ultra-High $\delta^{34}\text{S}$ Values of Pyrite in Mn-Carbonate of Xixibao Mn Ore Deposit in Northeastern Guizhou Province. *Geological Review*, 59(2): 274—286 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, F. F., Zhu, X. K., Yan, B., et al., 2015. Oxygenation of a Cryogenian Ocean (Nanhua Basin, South China) Revealed by Pyrite Fe Isotope Compositions. *Earth and Planetary Science Letters*, 429(3—4): 11—19. doi:10.1016/j.epsl.2015.07.021
- Zhang, S. H., Jiang, G. Q., Han, Y. G., 2008. The Age of the Nantuo Formation and Nantuo Glaciation in South China. *Terra Nova*, 20(4): 289—294. doi:10.1111/j.1365-3121.2008.00819.x
- Zhao, H. Y., Gong, A. R., Yin, H., et al., 2014. Substructural Transformation of Birnessite and Formation of Todorokite in Simulated Surface Environment. *Earth Science*, 39(2): 227—239 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Q., 2008. Geological and Geochemical Characteristics of Cold Seep Carbonates of Neoproterozoic Nanhua Period and Their Significance for Manganese Ore Deposits in East Guizhou (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Q., Du, Y. S., 2012. Ancient Natural Gas Seepage and the Formation of Manganese Deposits—Taking the Datangpo-Type Manganese Deposit of Nanhua Period in East of Guizhou as an Example. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Zhou, Q., Du, Y. S., Qin, Y., 2013. Ancient Natural Gas Seepage Sedimentary-Type Manganese Metallogenic System and Ore-Forming Model; A Case Study of 'Datangpo Type' Manganese Deposits Formed in Rift Basin of Nanhua Period along Guizhou-Hunan-Chongqing Border Area. *Mineral Deposits*, 32(3): 457—466 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Q., Du, Y. S., Wang, J. S., 2007a. Characteristics and Significance of the Cold Seep Carbonates from the Datangpo Formation of the Nanhua Series in the Northeast Guizhou. *Earth Science*, 32(3): 339—346 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Q., Du, Y. S., Yan, J. X., et al., 2007b. Geological and Geochemical Characteristics of the Cold Seep Carbonates in the Early Nanhua System in Datangpo, Songtao, Guizhou Province. *Earth Science*, 32(6): 845—852 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Q., Du, Y. S., Yuan, L. J., et al., 2016. Provenance of Nanhua Datangpo Formation Manganese Mn Deposit in Songtao Area, East Guizhou Province; Evidence from Sr Isotope. *Earth Science*, 41(2): 177—188 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 储雪蕾, 李任伟, 张同钢, 等, 2001. 大塘坡期锰矿层中黄铁矿异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的意义. *矿物岩石地球化学通*, 20(4): 320—322.
- 李任伟, 张淑坤, 雷加锦, 等, 1996. 震旦纪地层黄铁矿硫同位素组成时—空变化特征及扬子地块与晚元古超大陆关

- 系的论证. 地质科学, 31(3): 209—217.
- 刘巽锋, 王庆生, 高兴基, 1989. 贵州锰矿地质. 贵阳: 贵州人民出版社.
- 覃英, 周琦, 张遂, 2005. 黔东北地区南华纪锰矿基本特征. 贵州地质, 22(4): 246—251.
- 唐世瑜, 1990. 湖南花垣民乐震旦系锰矿床同位素地质研究. 沉积学报, 8(4): 77—84.
- 王剑, 2000. 华南新元古代裂谷盆地演化——兼论与 Rodinia 解体的关系. 北京: 地质出版社.
- 王砚耕, 王来兴, 朱顺才, 1985. 贵州东部大塘坡组地层沉积环境和成锰作用. 贵阳: 贵州人民出版社.
- 向文勤, 肖永开, 2013. 铜仁—松桃地区南华系大塘坡式锰矿地质特征及成矿规律探讨. 西南科技大学学报, 28(4): 31—38.
- 叶连俊, 等, 1998. 生物有机质成矿作用和成矿背景. 北京: 海洋出版社.
- 余文超, 杜远生, 周琦, 等, 2016. 黔东松桃南华系大塘坡组锰矿层物源: 来自 Sr 同位素的证据. 地球科学, 41(7): 1110—1120.
- 张飞飞, 彭乾云, 朱祥坤, 等, 2013a. 湖北古城锰矿 Fe 同位素特征及其古环境意义. 地质学报, 87(9): 1411—1418.
- 张飞飞, 闫斌, 郭跃玲, 等, 2013b. 湖北古城锰矿的沉淀形式及其古环境意义. 地质学报, 87(2): 245—258.
- 张飞飞, 朱祥坤, 高兆富, 等, 2013c. 黔东北西溪堡锰矿的沉淀形式与含锰层位中黄铁矿异常高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的成因. 地质论评, 59(2): 274—286.
- 赵怀燕, 龚爱蓉, 殷辉, 等, 2014. 模拟表生环境水钠锰矿亚结构转化及钙锰矿的形成. 地球科学, 39(2): 227—239.
- 周琦, 2008. 黔东新元古代南华纪早期冷泉碳酸盐岩地质地球化学特征及其对锰矿的控矿意义 (博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 周琦, 杜远生, 2012. 古天然气渗漏与锰矿成矿——以黔东地区南华纪“大塘坡式”锰矿为例. 北京: 地质出版社.
- 周琦, 杜远生, 覃英, 2013. 古天然气渗漏沉积型锰矿床成矿系统与成矿模式——以黔湘渝毗邻区南华纪“大塘坡式”锰矿为例. 矿床地质, 32(3): 457—466.
- 周琦, 杜远生, 颜佳新, 等, 2007a. 贵州松桃大塘坡地区南华纪早期冷泉碳酸盐岩地质地球化学特征. 地球科学, 32(6): 845—852.
- 周琦, 杜远生, 王家生, 等, 2007b. 黔东北地区南华系大塘坡组冷泉碳酸盐岩及其意义. 地球科学, 32(3): 339—346.
- 周琦, 杜远生, 袁良军, 等, 2016. 黔湘渝毗邻区南华纪武陵裂谷盆地结构及其对锰矿的控制作用. 地球科学, 41(2): 177—188.