https://doi.org/10.3799/dqkx.2024.008

鄂西长阳跑马坪锰矿地球化学特征与沉积环境

刘　海，漆双林，范玖琳，郭　威，陈爱章，张书杰

湖北冶金地质研究所（中南冶金地质研究所），湖北宜昌　443000

摘　要：鄂西长阳背斜南华系锰矿为大塘坡式锰矿，其成矿时代恰处于新元古代“雪球地球”事件中的间冰期．在Rodinia超大陆裂解的背景下，大塘坡期气候环境转变、裂谷盆地作用以及锰矿成矿作用三者间存在成因上的联系．为了详细阐述古气候、沉积环境、锰质来源对大规模锰矿沉积成矿作用的控制，恢复鄂西地区大塘坡式锰矿成矿过程，选取鄂西长阳地区跑马坪锰矿作为研究对象，对其地球化学特征开展了综合研究．测试结果显示碳酸锰矿石Mn/Fe比值较高，沉积过程中Mn、Fe分离十分彻底，氧化-还原敏感元素V、U亏损，Mo富集，揭示大塘坡期为氧化-弱氧化的沉积环境．δU、Uau、Th/U、V/Cr、Co/Ni值也指示大塘坡期为氧化-弱氧化沉积环境．长阳背斜碳酸锰矿石Al、Ti含量略高于湘黔渝地区，说明扬子北缘锰矿石陆源碎屑含量高于扬子东南缘，指示沉积水体深度相对较浅或者距离物源较近．CIA指数研究显示长阳背斜大塘坡期风化强度中等，碳酸锰矿石、碳质泥页岩Al/（Al＋Mn＋Fe）比值较低，Eu正异常、LREE富集，Nb/Ta、Zr/Hf、Y/Ho比值以及碳酸锰矿石La/Yb-Ce/La、（Co＋Ni＋Cu）×10-Fe-Mn、Zr-Cr图解分析均认为锰质来源以深部热液来源为主，陆源锰质为辅助来源，且成矿期有明显的热水沉积作用．通过研究CIA指数以及Sr/Cu、Rb/Sr、Sr、Sr/Ba值认为长阳背斜大塘坡期为温暖湿润的气候环境．碳酸锰矿成矿与氧化还原环境、锰质来源、古气候、古盐度耦合明显．

关键词：跑马坪锰矿床；地球化学；古气候；沉积环境；锰质来源．

中图分类号：P611　　**文章编号：**1000－2383(2025)01－058－19　　**收稿日期：**2023－09－18

Geochemical Characteristics and Sedimentary Environment of Paomaping Manganese Deposit in Changyang, Western Hubei Province

Liu Hai, Qi Shuanglin, Fan Jiulin, Guo Wei, Chen Aizhang, Zhang Shujie

Hubei Institute of Metallurgical Geology (Central South Institute of Metallurgical Geology), Yichang 443000, *China*

Abstract: The Nanhua manganese deposit in Changyang anticline of western Hubei is a Datangpo-type manganese deposit, and its metallogenic age is precisely in the interglacial period of the Neoproterozoic Snowball Earth event. Under the background of the breakup of the Rodinia supercontinent, there is genetic relationship among the climate change, rift basin and manganese mineralization in the Datangpo period. In order to elaborate the control of paleoclimate, sedimentary environment and manganese source on the sedimentary mineralization of large-scale manganese deposits, restore the metallogenic process of Datangpo-type manganese deposits in western Hubei, this study selected Paomaping manganese deposit in Changyang area of western Hubei as the research object, and carried out a comprehensive study on its geochemical characteristics. The results show that the Mn/Fe ratio of manganese carbonate ore is high, the separation of Mn and Fe was very thorough during the deposition process, the oxidation-reduction sensitive elements V and U are depleted, and Mo is enriched, revealing that the Datangpo period is an

基金项目：湖北省国土资源科技攻关计划项目（No.ETZ2014A05）；湖北省科技发展专项项目（No.42000022205T000000150）；湖北省重点研发项目（No.2024BCB098）；湖北省地质联合基金重点项目（No.JCZRLH202501101）．

作者简介：刘海（1988－），男，副研究员，硕士，主要从事地质矿产研究．ORCID：0009-0009-4653-1011. E-mail：512009804@qq.com

引用格式：刘海，漆双林，范玖琳，郭威，陈爱章，张书杰，2025．鄂西长阳跑马坪锰矿地球化学特征与沉积环境．地球科学，50(1)：58－76．

Citation: Liu Hai, Qi Shuanglin, Fan Jiulin, Guo Wei, Chen Aizhang, Zhang Shujie, 2025. Geochemical Characteristics and Sedimentary Environment of Paomaping Manganese Deposit in Changyang, Western Hubei Province. *Earth Science*, 50(1): 58－76.

oxidation-weak oxidation sedimentary environment. Paleo-oxygenation facies such as δU, Uau, Th/U, V/Cr, and Co/Ni indicate that the Datangpo period was an oxygen and weak oxidation sedimentary environment. The Al and Ti contents of the Changyang anticline rhodochrosite are slightly higher than those in the Hunan, Guizhou and Chongqing areas, indicating that the content of terrigenous debris in the manganese deposits in the northern margin of Yangtze is higher than that in the southeastern margin of Yangtze and the depth of its sedimentary water is relatively shallow or closer to the source. The study of CIA index shows that the weathering intensity of Datangpo period in Changyang anticline is medium, rhodochrosite and carbonaceous mud (shale) rock are characterized by the low Al/(Al+Mn+Fe) ratios, positive Eu anomalies, LREE enrichment, Nb/Ta, Zr/Hf, Y/Ho ratio and La/Yb-Ce/La, (Co+Ni+Cu)×10-Fe-Mn, Zr-Cr diagram analyses of manganese carbonate indicate that the source of manganese is mainly from deep hydrothermal fluid, supplemented by land-derived manganese, and it was sourced from the hydrothermal sedimentary in the mineralization period. By studying the CIA index, Sr/Cu, Rb/Sr, Sr, Sr/Ba values, it is considered that the Datangpo period of Changyang anticline is a warm and humid climate environment. The mineralization of manganese carbonate is obviously coupled with redox environment, manganese source, paleoclimate and paleosalinity.

Key words: Paomaping manganese deposit; geochemistry; paleoclimatic; sedimentary environment; manganese source.

0　引言

锰矿作为我国“十三五”规划紧缺矿种,近几年在湘黔渝等地“大塘坡式”锰矿找矿取得了突破性进展,连续发现多个大型、超大型锰矿,探明资源量超过7亿吨,成为世界级锰集区(周琦等,2017;杨瑞东等,2022).与之毗邻的鄂西地区也相继发现多个大中型矿床,致使华南南华系锰矿成为我国锰矿最重要的一种类型.

近年来,湘黔渝地区大塘坡式锰矿找矿成果突出,成为地质学者研究的热点.学者们从古构造、岩性组合、生物遗迹、元素地球化学、同位素地球化学、数学地质等方面研究大塘坡期沉积盆地演化、岩相古地理环境、成矿时代、锰质来源、成矿模式、成矿预测等,取得了系列科学研究成果(杨绍祥和劳可通,2006;张飞飞等,2013;朱祥坤等,2013;马志鑫等,2016;郭宇等,2018;李凤杰等,2019;付勇和郭川,2021;季泽龙和刘晓峰,2023),但其中不乏矛盾之处,如锰质来源有陆源风化来源(唐世瑜,1990)、海底火山来源(杨绍祥和劳可通,2006)、海底热水来源(杨瑞东等,2022)以及陆海混合来源等认识,对锰矿成因则提出了古天然气泄漏成矿(周琦等,2017)、热液沉积成矿(杨瑞东等,2022)、化学沉积成矿(刘巽锋等,1983)、生物沉积成矿(Polgári *et al.*, 2019; Yu *et al.*, 2019)等观点,学界对于成矿有关的科学问题至今仍争论不断.

在鄂西长阳、神农架、鹤峰地区同样赋存有与湘黔渝地区大塘坡式锰矿相同层位的碳酸锰矿,为南华纪间冰期沉积产物.长期以来大塘坡组作为锰矿赋存层位而被广泛关注,神农架、鹤峰等地暂未发现原生碳酸锰矿床,相关研究偏少(郑海峰等,2019;李明龙等,2021),长阳背斜则因古城锰矿的发现,随后开展了系列成矿研究.谭满堂等(2009)对古城锰矿元素地球化学进行分析,认为锰的富集受近岸陆棚局部海盆环境的控制,为热水沉积与海相沉积的混合作用而成.张飞飞等(2013)对鄂西长阳等地菱锰矿元素地球化学、同位素地球化学进行对比分析,提出了菱锰矿是在氧化界面以下以氢氧化物形式在成岩过程中形成.曹亮等(2019)对长阳古城锰矿稳定同位素进行分析研究,认为锰矿沉积于水体较深、盐度较高的海相沉积环境.这些前人的研究为长阳背斜大塘坡式锰矿研究奠定了基础,但缺乏系统分析与总结,特别是未从元素地球化学角度开展大塘坡期古气候环境、锰质来源与锰矿成矿三者间耦合关系的研究.针对以上问题,本文以长阳背斜新发现的跑马坪锰矿ZK1401孔为切入点,开展详细的元素地球化学分析,对大塘坡期古气候、沉积环境、锰质来源进行深入探讨,并与湘黔渝地区大塘坡式锰矿开展对比研究,以揭示扬子陆块南华纪不同成锰盆地成矿作用的异同,补充对板块尺度深时大规模聚锰作用的认识,为华南地区南华系锰矿大规模成矿与新元古代极端气候事件、大氧化事件、区域构造事件制约关系研究提供新的论据.

1　区域地质概况

鄂西在前寒武时期构造活动频繁,地质构造演化经历了多旋回多阶段发展,地跨华南板块南秦岭大别造山带、扬子陆块两个二级大地构造单元,其中南华系沉积区主要位于扬子陆块北缘凹陷(图1A、1B).太古代-古元古代,主要经历了具有陆块拼

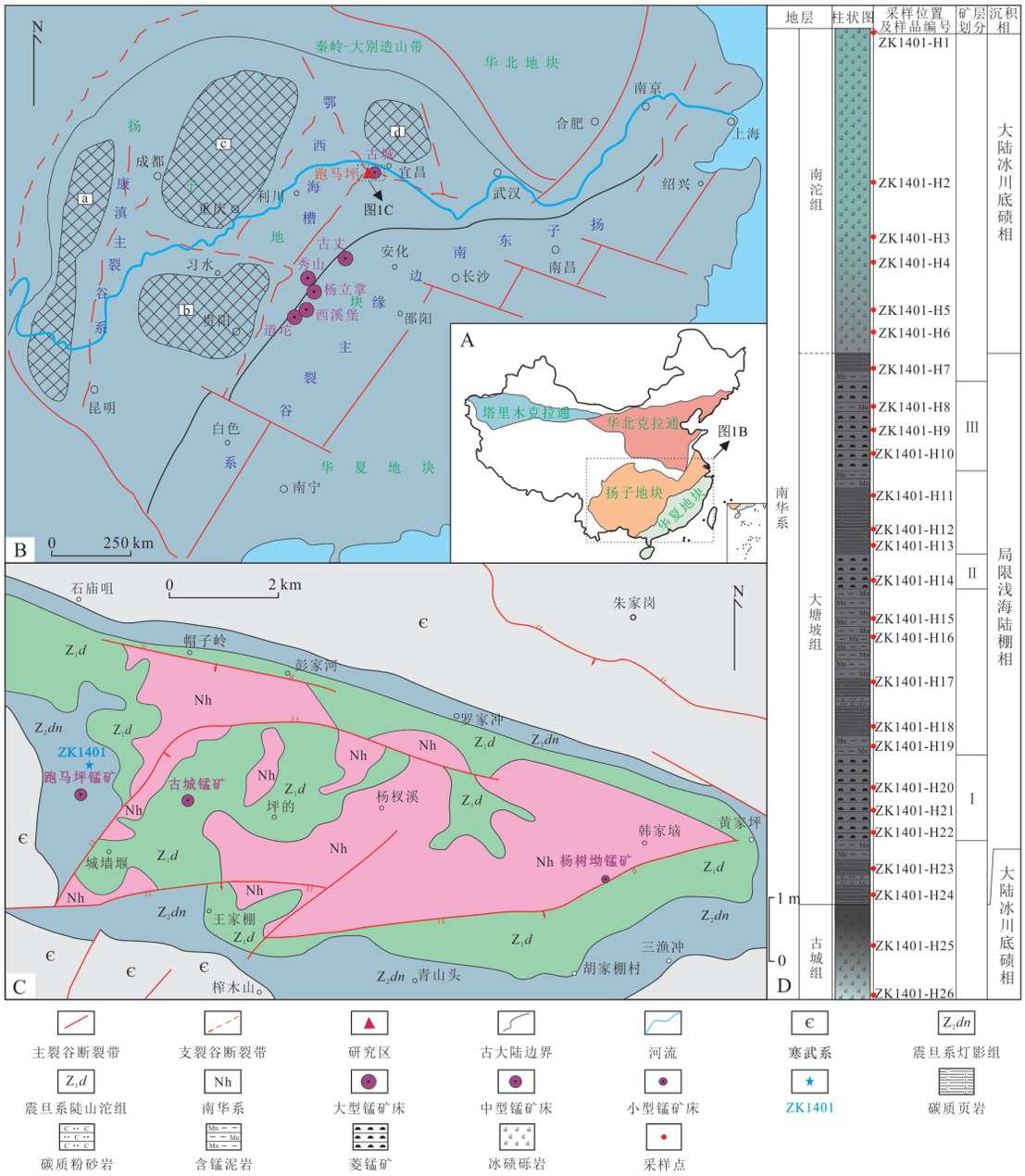

图 1　研究区大地构造位置及大塘坡组地层柱状图

Fig.1　Tectonic setting of the Changyang area, western Hubei and stratigraphic column map of the Datangpo Formation

A、B. 大地构造位置图；C. 长阳背斜核部地质简图；D. ZK1401 孔含锰岩系柱状图．图 A 据胡蓉等（2016），审图号：GS（2016）1555 号．图 B 据王剑等（2012）修改；a. 康滇古隆起；b. 黔中古隆起；c. 川中威远古隆起；d. 神农架古隆起

合造山性质的白竹运动，形成褶皱带以及早期的扬子陆壳．在中-新元古代黄陵地区曾发生过陆壳拉张变薄、有限的裂离及后继的地壳缩短、重新变厚等演变过程，表现为中-深层次变形特点，构造变形强烈，形成现今黄陵结晶基底的主导构造，经历黄陵运动形成了统一的扬子陆块基底（马元和胡正祥，2021）．在随后的中元古代末-新元古代早期，区域上发生了一次规模巨大的造山运动-晋宁运动，晋宁运动使地壳裂解下沉，并遭受海侵，形成陆表海环境．在全球“雪球事件”的背景下，鄂西地区普遍发育两套冰碛岩，局部发育大塘坡组间冰期沉积，形成南华系沉积型锰矿，时间约在 651～663 Ma（Liu *et al.*，2015；Yu *et al.*，2016；李明龙等，2019；徐琼等，2021）．大量的研究证明间冰期发生的海侵作用、成矿作用在全球范围内具有等时性，是一个可对比的标志性事件沉积（余文超等，2016）．

新元古代中期(850 Ma)开始,发生了全球性的大陆裂解作用,扬子陆块从罗迪尼亚超大陆中裂解出来,形成大小不等的陆内裂谷构成的裂谷系统(周琦等,2017),包括控制后来鄂西海槽盆地发育的分支裂谷(王剑等,2012).鄂西海槽发育鄂西陆内裂谷盆地,为扬子裂谷盆地系统中的次一级盆地,控制盆地形成的为拉张型断裂,盆地的基底为大陆壳(图 1B).在此构造背景下,鄂西古断裂发育,其中长阳背斜发育天阳坪-监利、杨溪等断裂,控制了长阳地区含锰沉积盆地的形成与分布.长阳背斜核部出露中新元古界以及早古生界地层,其中南华系大塘坡组仅在古城、杨树坳等地小范围出露.结合近几年长阳背斜大塘坡式锰矿勘查成果,认为长阳背斜由西往东发育跑马坪、古城、杨树拗、黄家坪等含锰沉积盆地,目前仅在古城、跑马坪、杨树坳等地发现大塘坡式沉积型锰矿(图 1C).

跑马坪矿床位于长阳褶皱束东段的长阳背斜中段核部,背斜核部在该区域出露南华系、震旦系下统陡山沱组,两翼依次分布震旦系上统灯影组至寒武系下统牛蹄塘组-石牌组(图 1C).ZK1401 孔位于跑马坪锰矿床东北部,揭露了莲沱组至陡山沱组.其中古城组为一套灰绿色冰碛砾岩、砂砾岩,上部夹粉砂质黏土岩,为大陆冰川沉积产物,厚 8.04 m;大塘坡组为黑色薄-中层状碳质页岩、泥岩与碳质粉砂岩互层,中部夹锰矿层,上部产微古植物化石,为局限浅海陆棚相沉积环境,厚 8.68 m;南沱组由灰绿色、灰黑色块状冰碛砾岩、冰碛含砾砂泥岩、冰碛砂质泥砾岩组成,砾石成分复杂,产丰富球藻化石,底部为大陆冰川底碛相沉积环境,向上转变为大陆冰川冰前冰水相沉积环境,厚 56.03 m(图 1D).笔者综合分析长阳背斜岩相古地理认为深大断裂活动形成长阳背斜系列含锰断陷盆地,大塘坡期锰矿沉积区为四周高中间低、局部有隆起的古地貌格局.

2　样品采集与测试分析

在岩心编录和详细描述的基础上,对跑马坪锰矿 ZK1401 孔进行了系统采样.自上而下连续采样 26 件,样品采集层位为古城组(2 件)、大塘坡组(18 件)、南沱组(6 件),针对碳质页岩、含锰泥岩、碳酸锰矿石等分别采集.样品均在钻孔结束后不久采集,较新鲜,确保了地球化学数据的代表性.对这些样品分别进行了电子探针能谱分析、主量元素、微量元素和稀土元素测试分析,其中电子探针能谱分析在中国地质科学院矿产资源研究所自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室完成,元素测试由澳实分析检测(广州)有限公司矿物实验室完成.

电子探针能谱分析采用配备有 4 道波谱仪的 JXA-iHP200F 电子探针.样品在上机测试之前先镀上尽量均匀的厚度约 20 nm 的碳膜.测试时加速电压为 15 kV,加速电流为 20 nA,束斑直径为 1～5 μm.使用天然矿物或合成氧化物或合金作为标样,所有测试数据均进行了 ZAF 校正处理.

主量元素测试采用 X 射线荧光光谱仪(ME-XRF26).试样加入包含硝酸锂在内的偏硼酸锂-四硼酸锂助熔剂,充分混合后高温熔融.熔融物倒入铂金模子形成扁平玻璃片后,再用 X 荧光光谱仪分析.精密度控制相对偏差 $RD<5\%$,准确度控制相对误差 $RE<5\%$.微量元素测试采用等离子体发射光谱仪与等离子体质谱仪(ICP-AES & ICP-MS).试样用高氯酸、硝酸、氢氟酸消解.蒸至近干后的样品用稀盐酸溶解定容,再用等离子体发射光谱与等离子体质谱进行分析.精密度控制相对偏差 $RD<10\%$,准确度控制相对误差 $RE<10\%$.稀土元素测试采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS).将试样加入到偏硼酸锂/四硼酸锂熔剂中,混合均匀,在 1 025 ℃以上的熔炉中熔化.熔液冷却后,用硝酸、盐酸和氢氟酸定容,再用等离子体质谱仪分析.精密度控制相对偏差 $RD<10\%$,准确度控制相对误差 $RE<10\%$.

3　结果

3.1　矿石岩相学特征

跑马坪锰矿床含锰岩系有多个赋矿部位,根据赋矿部位可划分为 3 个矿层,自下而上分为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ矿层,矿层“两贫夹一富”的品位特征明显,其中工业矿体(Mn≥15%)主要集中于Ⅱ矿层,Ⅰ、Ⅲ矿层以低品位矿体(10%≤Mn<15%)为主.矿石的自然类型主要为条带状锰矿石,发育少量块状锰矿石.锰矿石具胶结结构、磷片微粒结构、不等粒粒状结构,块状、条带状、纹层状构造(图 2A、2B),其中以条带状锰矿石最为常见.宏观上,碳酸锰矿石条带之间常夹有粉砂岩、泥岩、碳质页岩,当这些夹石含量很高时则过渡为碎屑岩,与碳酸锰矿层互层,形成条带状构造.同时,区内可见少量结核状碳酸锰矿石,为锰质结核,结核表面泛蓝色金属光泽,结

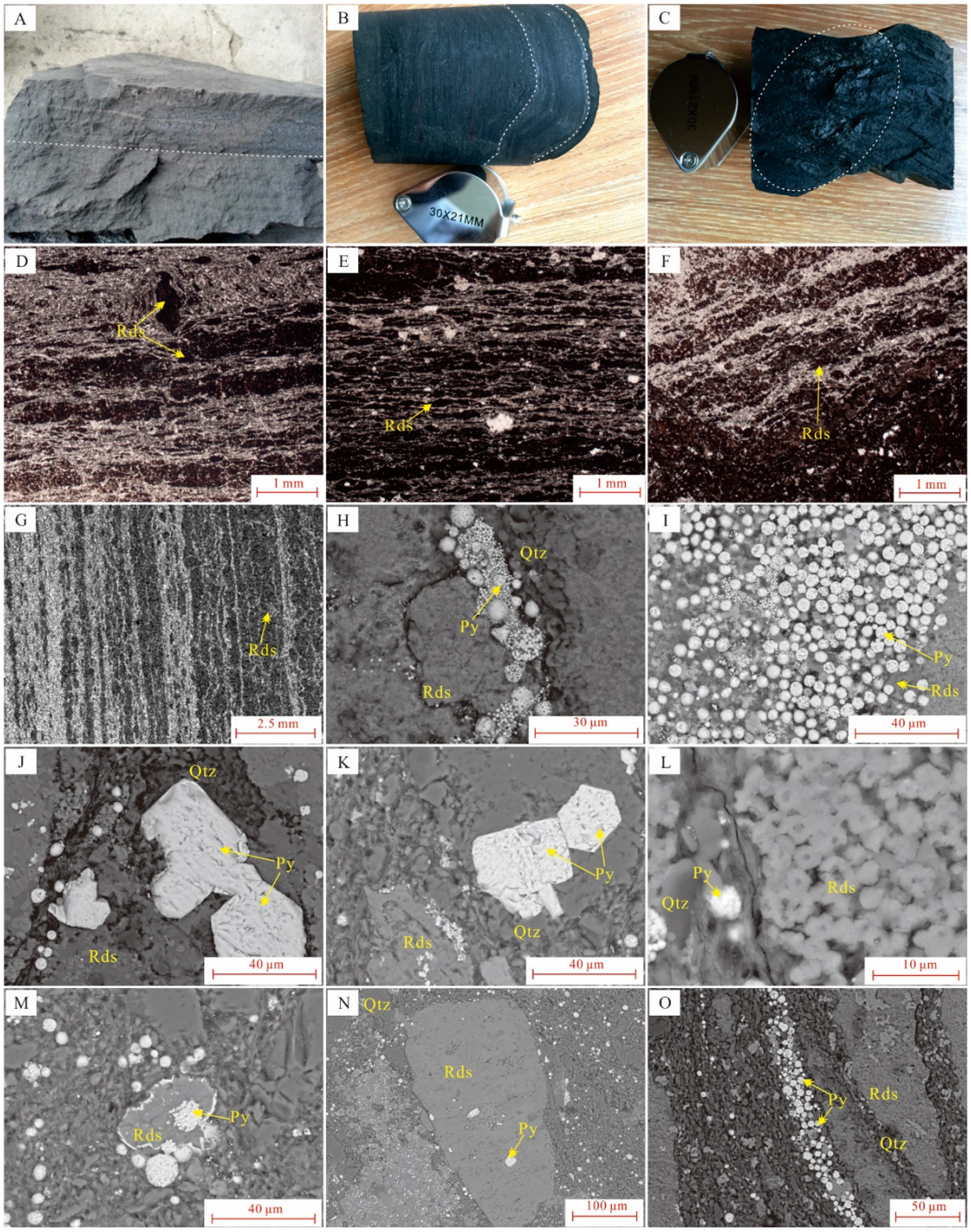

图 2　ZK1401孔锰矿石照片以及显微结构特征

Fig.2　Structure photos and microstructure characteristics of manganese ore in ZK1401

A.条带状锰矿石；B.纹层状锰矿石；C.结核状锰矿石；D、E、F、G.条带状锰矿石镜下照片；H、I.草莓状黄铁矿镜下照片；J、K.自形、半自形黄铁矿镜下照片；L.鱼子状菱锰矿、草莓状黄铁矿镜下照片；M.菱锰矿包含他形黄铁矿镜下照片；N.菱锰矿包含自形黄铁矿镜下照片；O.条带状黄铁矿、菱锰矿镜下照片

核粒径约1～5 mm，该类矿石品位较高（图2C）.

含锰岩系中含锰矿物主要为显微隐晶质菱锰矿（Rds），脉石矿物主要为黄铁矿（Py）、石英（Qtz）、方解石等，陆源碎屑以黏土矿物为主，含有少量有机质.其中黏土矿物为微细粒状、鳞片状，交错发育，沿纹层定向排列，含量75%～80%；菱锰矿为微细粒状，聚集成微细条纹与黏土矿物相间（图2D、2E、2F、2G），含量15%～18%；石英为棱角状碎屑，

表 1　跑马坪锰矿 ZK1401 孔大塘坡组含锰岩系样品主量元素测试结果(%)

Table 1　The contents (%) of major elements in the manganese-bearing rock series of drill ZK1401 Datangpo Formation in Paomaping manganese ore deposit

样品编号	样品名称	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	SiO_2	S	TiO_2	P_2O_5	Total	CIA	Mn/Fe	Al/(Mn+Fe+Al)
ZK1401-H1	灰绿色冰碛岩	12.07	3.51	5.11	2.60	2.01	1.00	1.09	66.38	0.03	0.65	0.08	94.53	65.32	0.22	0.59
ZK1401-H2	黑色冰碛岩	13.58	2.15	4.70	3.60	1.60	0.72	0.92	65.68	1.53	0.61	0.19	95.28	66.20	0.17	0.65
ZK1401-H3	黑色冰碛岩	13.40	3.39	7.98	3.72	1.42	1.11	0.82	55.11	5.03	0.61	0.27	92.86	66.55	0.15	0.52
ZK1401-H4	黑色冰碛岩	6.08	17.35	5.71	1.31	1.10	4.68	0.36	39.28	2.57	0.31	0.69	79.44	70.00	0.91	0.30
ZK1401-H5	黑色冰碛岩	14.07	3.35	3.32	3.94	1.65	0.98	0.77	63.71	0.84	0.64	0.69	93.96	67.39	0.33	0.71
ZK1401-H6	黑色冰碛岩	13.84	2.82	3.17	3.88	1.71	1.06	0.72	65.97	0.4	0.62	0.12	94.31	68.83	0.37	0.71
ZK1401-H7	碳质页岩	16.32	0.32	5.36	4.78	1.43	0.29	0.98	61.03	3.49	0.68	0.08	94.76	65.99	0.06	0.68
ZK1401-H8	含锰泥岩	9.35	7.98	4.85	2.68	1.66	11.57	0.63	39.8	2.90	0.42	0.84	82.68	62.23	2.64	0.29
ZK1401-H9	碳酸锰矿石	7.86	5.52	4.93	2.21	1.85	18.04	0.54	34.58	2.33	0.43	0.39	78.68	65.31	4.05	0.19
ZK1401-H10	碳酸锰矿石	10.38	3.32	5.69	2.97	1.68	14.34	0.72	39.32	3.36	0.55	0.35	82.68	64.99	2.79	0.27
ZK1401-H11	碳质页岩	15.90	1.07	6.52	4.64	1.37	0.33	0.99	57.32	4.61	0.69	0.62	94.06	65.72	0.06	0.64
ZK1401-H12	碳质页岩	13.33	1.70	5.44	3.80	1.44	6.55	0.97	51.12	3.66	0.70	0.29	89.00	64.57	1.33	0.44
ZK1401-H13	碳质页岩	15.84	0.54	7.36	4.55	1.32	0.50	1.08	57.41	5.38	0.72	0.21	94.91	65.10	0.08	0.60
ZK1401-H14	碳酸锰矿石	7.04	6.52	4.07	2.00	1.84	21.49	0.53	29.86	2.40	0.35	1.25	77.35	64.27	5.84	0.16
ZK1401-H15	含锰泥岩	11.64	2.29	5.59	3.29	1.48	10.12	0.86	45.96	3.97	0.56	0.27	86.03	64.52	2.00	0.34
ZK1401-H16	含锰泥岩	10.94	4.70	4.18	3.10	1.49	11.62	0.82	42.84	2.73	0.54	1.72	84.68	64.35	3.08	0.33
ZK1401-H17	碳质页岩	13.98	1.46	7.56	3.86	1.20	3.36	1.15	52.76	5.80	0.66	0.29	92.08	63.68	0.49	0.48
ZK1401-H18	碳质页岩	14.86	1.20	5.48	4.13	1.21	2.17	1.12	57.18	3.86	0.73	0.16	92.10	64.53	0.44	0.59
ZK1401-H19	含锰泥岩	12.10	2.76	5.74	3.38	1.31	7.95	0.91	48.32	4.15	0.60	0.28	87.50	64.49	1.53	0.39
ZK1401-H20	碳酸锰矿石	6.27	6.63	3.81	1.79	2.06	23.12	0.41	26.97	2.19	0.34	0.34	73.93	65.58	6.71	0.14
ZK1401-H21	碳酸锰矿石	10.26	4.40	5.17	2.90	1.61	13.05	0.68	40.34	3.66	0.52	1.12	83.71	65.58	2.79	0.28
ZK1401-H22	碳酸锰矿石	9.45	4.90	5.27	2.65	1.57	13.12	0.65	40.11	3.94	0.49	0.32	82.47	65.33	2.75	0.27
ZK1401-H23	碳质页岩	10.97	3.84	5.34	3.04	1.06	5.47	0.61	54.65	4.10	0.57	0.13	89.78	67.40	1.13	0.42
ZK1401-H24	碳质页岩	11.71	2.29	6.62	3.35	0.77	1.04	0.51	59.77	5.55	0.59	0.11	92.31	68.79	0.17	0.53
ZK1401-H25	灰绿色冰碛岩	11.28	4.25	4.65	3.14	0.68	0.85	0.50	64.39	3.06	0.59	0.15	93.54	69.07	0.20	0.60
ZK1401-H26	灰绿色冰碛岩	13.98	2.14	4.77	3.63	0.92	0.40	0.93	66.79	1.95	0.60	0.34	96.45	66.64	0.09	0.67

注:$CIA=100\times n(Al_2O_3)/\{n(Al_2O_3)+n(CaO^*)+n(K_2O)+n(Na_2O)\}$,其中 $n(CaO^*)$ 为硅酸盐矿物中的 Ca(McLennan,1993).

散布于黏土矿物间,含量 1%~3%;碳质聚集成絮状,沿纹层分布,含量 1%~3%;黄铁矿为不规则粒状、星点状散布,含量<1%.

为进一步研究菱锰矿、黄铁矿等矿物赋存形态,对碳酸锰矿石、含锰泥岩开展了电子探针能谱分析.能谱显示黄铁矿主要有絮状、草莓状、自形、半自形、他形、包含等结构.其中草莓状结构是黄铁矿主要的结构类型,呈现出大小不一的草莓状,每个草莓状颗粒由更小的黄铁矿颗粒组成,草莓状颗粒粒径一般小于 10 μm,介于 5~8 μm 之间(图 2H、2I).大量的石英、黄铁矿呈现自形、半自形以及他形结构,镜下为较好的正方形、正六边形结构(图 2J、2K),其中少量黄铁矿颗粒粒径达 40 μm.菱锰矿主要为显微隐晶质结构,少量呈现鱼籽状结构,结晶较好,近菱形(图 2L).包含结构主要体现在石英、黄铁矿以及菱锰矿之间,可见黄铁矿中包含有石英颗粒,菱锰矿中包含有黄铁矿、石英(图 2M、2N).黄铁矿、菱锰矿集合体呈现条带状、团块状、透镜状构造,发育于黏土矿物之间(图 2O).

3.2　主量元素特征

跑马坪锰矿含锰岩系主量元素分析结果见表 1.大塘坡组含锰泥岩、碳质页岩测试结果显示,SiO_2 含量介于 39.8%~61.03%,平均为 52.35%;Al_2O_3 含量介于 9.35%~15.84%,平均为 13.08%;MnO 含量介于 0.29%~11.62%,平均为 5.08%;Fe_2O_3 含量介于 4.18%~7.56%,平均为 5.84%;CaO 含量介于

表2 跑马坪锰矿ZK1401孔大塘坡组含锰岩系样品微量元素测试结果(10^{-6})

Table 2 The contents (10^{-6}) of trace elements in the manganese-bearing rock series of drill ZK1401 Datangpo Formation in Paomaping manganese ore deposit

样品编号（样品名称同上）	Mo	Cu	Rb	Sr	Ba	Zr	V	Cr	Co	Ni	Th	U	δU	Uau	Th/U	V/Cr	Ni/Co	Sr/Cu	Rb/Sr	Sr/Ba
ZK1401-H1	0.72	34.0	70.9	97.7	650	97.5	79	95	9.4	32.0	7.37	1.0	0.58	−1.46	7.37	0.83	3.40	2.87	0.73	0.15
ZK1401-H2	3.36	29.4	93.4	95.6	630	143.0	60	46	23.3	32.5	9.01	1.7	0.72	−1.30	5.30	1.30	1.39	3.25	0.98	0.15
ZK1401-H3	3.20	66.6	95.2	101.0	580	129.5	67	61	45.9	51.0	9.06	2.0	0.80	−1.02	4.53	1.10	1.11	1.52	0.94	0.17
ZK1401-H4	1.80	43.3	38.9	236.0	230	69.1	43	37	55.4	33.3	5.97	1.4	0.83	−0.59	4.26	1.16	0.60	5.45	0.16	1.03
ZK1401-H5	1.88	25.7	99.7	115.5	680	145.0	69	49	18.2	30.2	8.61	1.7	0.74	−1.17	5.06	1.41	1.66	4.49	0.86	0.17
ZK1401-H6	0.23	22.7	100.0	108.0	740	139.5	64	46	13.2	24.2	8.59	1.2	0.59	−1.66	7.16	1.39	1.83	4.76	0.93	0.15
ZK1401-H7	2.06	57.9	113.0	76.6	770	168.5	72	75	38.8	54.7	9.76	2.3	0.83	−0.95	4.24	0.96	1.41	1.32	1.48	0.10
ZK1401-H8	1.41	41.5	64.2	203.0	470	100.5	50	44	43.4	40.8	6.26	1.5	0.84	−0.59	4.17	1.14	0.94	4.89	0.32	0.43
ZK1401-H9	2.24	46.2	60.4	177.0	390	89.7	51	43	69.6	37.3	7.83	1.6	0.76	−1.01	4.89	1.19	0.54	3.83	0.34	0.45
ZK1401-H10	2.81	68.3	75.2	146.0	520	107.5	59	52	96.4	54.0	10.85	2.4	0.80	−1.22	4.52	1.13	0.56	2.14	0.52	0.28
ZK1401-H11	2.07	82.0	107.0	102.0	680	150.5	67	75	32.3	72.0	9.41	2.3	0.85	−0.84	4.09	0.89	2.23	1.24	1.05	0.15
ZK1401-H12	4.45	112.5	94.5	112.0	590	137.5	73	68	97.2	69.2	13.30	2.7	0.76	−1.73	4.93	1.07	0.71	1.00	0.84	0.19
ZK1401-H13	2.51	89.1	109.0	86.1	710	145	68	75	45.4	71.1	10.75	2.5	0.82	−1.08	4.30	0.91	1.57	0.97	1.27	0.12
ZK1401-H14	1.57	44.4	52.2	193.0	400	79.5	44	38	44.7	35.4	6.28	1.6	0.87	−0.49	3.93	1.16	0.79	4.35	0.27	0.48
ZK1401-H15	2.43	76.7	79.8	112.5	540	113.5	61	62	52.4	57.4	8.94	2.0	0.80	−0.98	4.47	0.98	1.10	1.47	0.71	0.21
ZK1401-H16	2.01	55.5	77.9	143.0	520	117.0	59	56	48.6	45.8	9.08	1.9	0.77	−1.13	4.78	1.05	0.94	2.58	0.54	0.28
ZK1401-H17	3.23	91.7	94.4	93.5	610	138.0	66	73	53.5	78.3	10.65	2.4	0.81	−1.15	4.44	0.90	1.46	1.02	1.01	0.15
ZK1401-H18	4.74	92.2	102.5	85.1	670	126.0	64	70	89.9	81.3	13.75	3.0	0.79	−1.58	4.58	0.91	0.90	0.92	1.20	0.13
ZK1401-H19	4.23	123.5	81.1	113.0	590	119.5	68	75	79.8	82.0	10.90	2.9	0.89	−0.73	3.76	0.91	1.03	0.91	0.72	0.19
ZK1401-H20	5.54	59.8	48.0	173.0	380	82.6	55	37	56.2	47.7	8.13	2.5	0.96	−1.69	1.85	1.49	0.85	2.89	0.28	0.46
ZK1401-H21	3.74	77.6	69.9	148.0	510	111.0	70	60	64.1	59.5	9.72	2.9	0.94	−0.34	3.35	1.17	0.93	1.91	0.47	0.29
ZK1401-H22	19.70	119.5	64.1	127.5	450	113.5	108	61	41.5	74.7	10.25	3.3	0.98	−0.12	3.11	2.36	1.80	1.07	0.50	0.28
ZK1401-H23	53.40	119.5	72.0	95.4	470	117.0	152	59	36.2	86.4	9.18	2.8	0.96	−0.26	3.28	2.58	2.39	0.80	0.75	0.20
ZK1401-H24	74.30	134.5	78.3	70.3	480	131.5	187	64	32.9	96.1	11.25	2.3	0.76	−1.45	4.89	2.92	2.92	0.52	1.11	0.15
ZK1401-H25	44.70	80.9	68.6	85.4	490	105.0	122	48	25	67.8	9.00	2.2	0.85	−0.80	4.09	2.54	2.71	1.06	0.80	0.17
ZK1401-H26	1.45	23.9	83.7	95.5	710	119.5	65	29	9.7	17.2	8.48	1.8	0.78	−1.03	4.71	2.24	1.77	4.00	0.88	0.13

注：$\delta U=2U/(U+Th/3)$，$Uau=Uto-Th/3$（Uto表示总U）.

表 3　跑马坪锰矿 ZK1401 孔大塘坡组含锰岩系样品稀土元素测试结果(10^{-6})

Table 3　The contents (10^{-6}) of rare earth elements in the manganese-bearing rock series of drill ZK1401 Datangpo Formation in Paomaping manganese ore deposit

样品编号（样品名称同上）	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	∑REE	LREE/HREE	Ce/Ce*	Eu/Eu*
ZK1401-H1	31.9	62.6	7.36	25.6	5.36	1.04	4.15	0.68	3.84	0.87	2.58	0.41	2.44	0.38	149.21	8.72	0.86	1.03
ZK1401-H2	46.7	96.2	11.90	41.7	7.93	1.57	5.80	1.01	5.77	1.17	3.21	0.50	3.46	0.53	227.45	9.60	0.82	1.05
ZK1401-H3	44.9	91.6	10.95	40.6	8.82	1.87	7.51	1.09	6.24	1.28	3.20	0.53	2.87	0.48	221.94	8.57	0.90	1.13
ZK1401-H4	39.3	103.5	13.05	55.7	14.70	3.65	13.10	2.04	11.10	2.18	5.20	0.70	3.98	0.65	268.85	5.90	0.99	1.28
ZK1401-H5	44.2	94.0	11.65	45.7	10.75	2.24	10.05	1.42	8.23	1.63	4.01	0.58	2.96	0.53	237.95	7.09	0.91	1.09
ZK1401-H6	31.8	60.6	7.05	24.2	4.52	0.93	3.93	0.62	4.15	0.92	2.78	0.40	2.68	0.46	145.04	8.10	0.86	1.06
ZK1401-H7	39.2	77.0	8.85	28.4	5.12	0.80	4.03	0.81	5.32	1.22	3.75	0.64	3.62	0.54	179.30	8.00	0.83	0.77
ZK1401-H8	31.8	81.2	9.35	39.3	10.10	2.67	11.15	1.78	10.60	2.23	5.93	0.86	4.89	0.65	212.51	4.58	1.06	1.25
ZK1401-H9	66.1	173.8	17.75	68.1	15.60	3.61	14.75	2.43	14.55	3.16	8.23	1.14	6.70	0.93	396.85	6.65	1.09	1.15
ZK1401-H10	75.3	181.0	19.00	70.3	12.80	3.02	11.55	2.02	11.40	2.49	7.02	1.01	5.85	0.91	403.67	8.55	1.02	1.16
ZK1401-H11	39.0	78.0	9.10	31.5	5.97	1.25	5.32	0.83	5.37	1.21	3.26	0.48	2.73	0.47	184.49	8.38	0.87	1.08
ZK1401-H12	71.6	177.0	19.90	73.9	15.80	2.51	12.40	1.97	11.35	2.32	6.37	0.95	5.74	0.79	402.60	8.61	0.96	0.85
ZK1401-H13	47.9	95.6	10.70	36.4	5.95	0.96	4.96	0.81	4.82	1.09	3.53	0.50	3.08	0.47	216.77	10.25	0.89	0.84
ZK1401-H14	38.8	97.0	11.85	49.4	11.35	3.09	13.05	2.17	14.00	2.89	7.49	0.97	5.19	0.73	257.98	4.55	0.99	1.25
ZK1401-H15	52.0	105.0	11.70	40.1	7.28	1.60	7.15	1.33	8.27	1.77	4.93	0.75	4.26	0.57	246.71	7.50	0.90	1.02
ZK1401-H16	46.3	102.5	12.25	45.5	10.95	2.79	10.60	1.65	11.00	2.16	5.88	0.84	4.73	0.67	257.82	5.87	0.90	1.28
ZK1401-H17	49.2	96.1	10.70	37.5	7.50	1.45	6.69	1.09	6.28	1.38	3.70	0.52	3.38	0.47	225.96	8.61	0.92	0.98
ZK1401-H18	77.8	161.3	17.55	61.8	9.45	1.66	6.92	0.96	6.12	1.26	3.95	0.55	3.67	0.56	353.55	13.74	0.94	0.99
ZK1401-H19	73.9	159.0	18.35	66.5	12.95	2.32	10.80	1.93	11.55	2.51	7.18	1.02	5.60	0.79	374.40	8.05	0.91	0.90
ZK1401-H20	55.8	139.8	15.10	58.7	14.20	3.18	14.65	2.60	16.75	3.55	9.84	1.36	7.38	1.08	343.99	5.01	1.04	1.04
ZK1401-H21	46.9	112.0	13.10	50.6	12.40	3.07	13.00	2.24	13.10	2.71	7.32	1.02	5.42	0.78	283.66	5.22	0.95	1.16
ZK1401-H22	37.3	93.8	9.73	37.6	9.40	2.04	8.93	1.43	8.80	1.91	5.36	0.83	4.83	0.62	222.58	5.80	1.08	1.08
ZK1401-H23	35.9	77.0	8.40	30.5	6.34	1.23	6.01	0.93	5.55	1.17	3.22	0.46	3.22	0.51	180.44	7.56	0.96	0.98
ZK1401-H24	26.4	53.3	5.97	21.8	4.25	0.91	3.90	0.67	4.46	1.05	3.13	0.53	3.32	0.47	130.16	6.42	0.94	1.05
ZK1401-H25	26.5	51.7	5.83	21.1	4.00	1.11	3.96	0.62	3.39	0.91	2.36	0.37	2.55	0.42	124.82	7.56	0.93	1.38
ZK1401-H26	35.7	68.0	8.14	31.4	6.88	1.55	6.66	1.04	5.47	1.18	2.96	0.46	2.77	0.48	172.69	7.22	0.93	1.13

0.32%～7.98%，平均为2.51%；K_2O含量介于2.68%～4.78%，平均为3.72%；MgO含量介于1.06%～1.66%，平均为1.31%；P_2O_5含量介于0.08%～1.72%，平均为0.42%.含锰泥岩、碳质页岩与水白云母泥质岩的成分基本一致，但含铁和锰较高.而碳酸锰矿石测试结果显示，SiO_2含量介于26.97%～40.34%，平均为35.20%；Al_2O_3含量介于6.27%～10.38%，平均为8.54%；MnO含量介于13.05%～23.12%，平均为17.19%；Fe_2O_3含量介于3.81%～5.69%，平均为4.82%；CaO含量介于3.32%～6.63%，平均为5.22%；K_2O含量介于1.79%～2.97%，平均为2.42%；MgO含量介于1.57%～2.06%，平均为1.77%；P_2O_5含量介于0.32%～1.25%，平均为0.63%.碳酸锰矿石与围岩含锰泥岩、碳质页岩主量元素含量相比，与碎屑成分直接相关的Al_2O_3、SiO_2含量减少，与菱锰矿（$MnCO_3$）矿化作用相关的CaO、MnO、MgO含量增加，指示锰主要以碳酸盐形式存在，且跑马坪锰矿床为高P低Fe海相沉积型锰矿床.

3.3 微量元素特征

跑马坪锰矿含锰岩系微量元素分析部分测试结果见表2.其中大塘坡组含锰泥岩、碳质页岩Mo含量平均值13.07×10^{-6}；Cu含量平均值89.72×10^{-6}；V含量平均值82.25×10^{-6}；Cr含量平均值66.33×10^{-6}；Co含量平均值54.20×10^{-6}；Ni含量平均值69.59×10^{-6}；Th含量平均值10.27×10^{-6}；U含量平均值2.38×10^{-6}.碳酸锰矿石Mo含量平均值5.93×10^{-6}；Cu含量平均值69.30×10^{-6}；V含量平均值70.50×10^{-6}；Cr含量平均值48.50×10^{-6}；Co含量平均值62.08×10^{-6}；Ni含量平均值51.43×10^{-6}；Th含量平均值8.84×10^{-6}；U含量平均值2.70×10^{-6}.含锰泥岩、碳质页岩Mo、Cu、V、Cr、Ni、Th含量高于碳酸锰矿石，而Co、U含量低于碳酸锰矿石.对跑马坪锰矿ZK1401孔微量元素进行PAAS标准化，含锰泥岩、碳质页岩样品出现Mo、Co明显富集，Cu、Ni轻微富集，Cr、Zn、Sr、Th、U、Zr、Rb亏损.碳酸锰矿石样品标准化显示Co、Mo富集，Cu轻微富集，含锰泥岩、碳质页岩样品配分模式与碳酸锰矿石样品配分模式相似，表明大塘坡期成矿地质背景类似.

3.4 稀土元素特征

跑马坪锰矿含锰岩系稀土元素分析测试结果见表3.跑马坪锰矿ZK1401孔含锰泥岩、碳质页岩∑REE平均为247.06×10^{-6}，碳酸锰矿石∑REE平均为318.12×10^{-6}.而古城锰矿碳酸锰矿石∑REE平均为285.0×10^{-6}，比跑马坪锰矿碳酸锰矿石∑REE要低，都明显高于PAAS以及古元古代kalahari锰碳酸盐（Chetty and Gutzmer，2012），低于现代海底锰结核.ZK1401孔含锰泥岩∑LREE/∑HREE平均值为8.13，碳酸锰矿石∑LREE/∑HREE平均值为5.97.

4 讨论

大塘坡期扬子板块大规模聚锰事件受多因素控制，前人在长阳背斜成锰期构造背景、沉积盆地演化等方面开展了大量研究，取得了系列认识.本文从大塘坡期海水氧化还原环境、锰质来源以及古气候、古海水盐度等视角，分析长阳背斜成锰事件与古气候环境、锰质来源内在联系.

4.1 氧化还原环境分析

现代海洋沉积物研究结果认为黄铁矿可用来指示水体环境的氧化还原条件，黄铁矿一般在化变层附近形成，可从黄铁矿形态、粒径大小来分析氧化还原条件（张明亮等，2017）.当底层水体为硫化状态或还原状态时，黄铁矿常呈草莓状，少见自形晶黄铁矿，粒径较小（平均3～6 μm）；弱氧化环境中，黄铁矿粒径适中（平均6～10 μm），数量适中，出现较大的草莓状黄铁矿和自形晶黄铁矿；氧化条件下，随着氧化程度的加剧，以自形晶黄铁矿为主，粒径变化范围更大，粒径一般大于5 μm.ZK1401孔黄铁矿能谱分析显示碳酸锰矿石中黄铁矿结构以较大的草莓状为主，可见少量自形、半自形黄铁矿，粒径多集中于6～8 μm，个别自形晶粒径达到40 μm（图2J～2K）.黄铁矿形态、粒径大小指示碳酸锰矿沉积时水体环境为弱氧化-氧化环境，底层水体氧气含量偏低，化变层在沉积物中，草莓状黄铁矿在沉积物中形成，且颗粒粒径大小与沉积环境有关，而自形、半自形黄铁矿则在氧化程度更高的化变层中形成.

主量元素分析显示（表1），跑马坪锰矿ZK1401孔碳酸锰矿石样品的Mn/Fe介于2.75～6.71，平均4.16；古城锰矿碳酸锰矿石样品的Mn/Fe介于4.76～25.00，平均12.50.Mn/Fe相对其他时代明显偏高，显示锰矿沉积时Mn、Fe分离较为彻底.Mn/Fe比值的高低能反映沉积环境氧化还原状态，在极度氧化和极度还原的条件下，Mn和Fe都趋向于共同沉淀、难以分开，在适度氧化环境下，Mn和Fe可

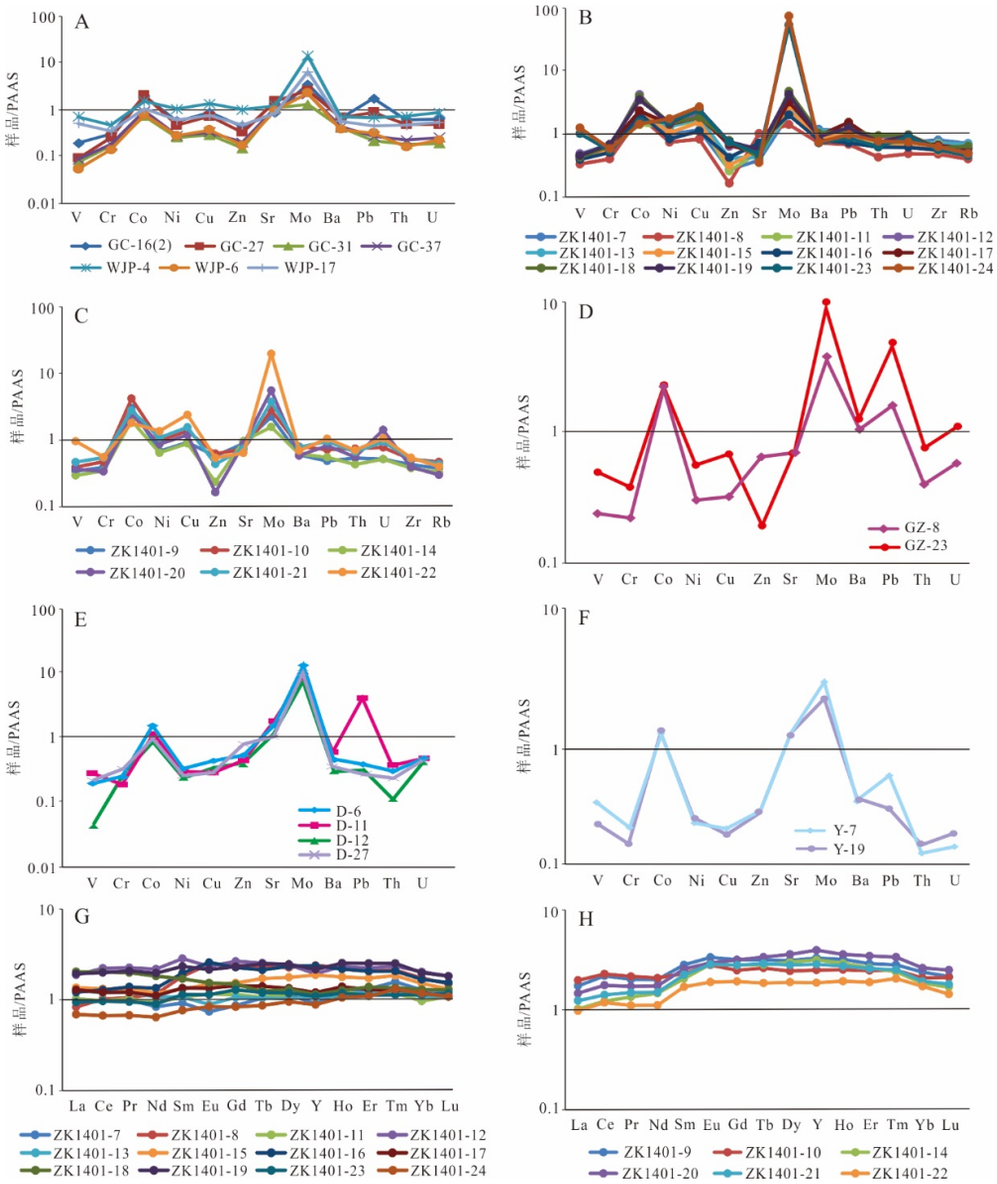

图 3　扬子地区碳酸锰矿及黑色页岩稀土配分模式和PAAS标准化微量元素蛛网图

Fig.3　REE pattern and trace element distribution diagrams of the manganese carbonate ores and black shales in Yangtze area

A.湖北古城锰矿碳酸锰矿矿石样品;B、G.湖北跑马坪锰矿ZK1401孔黑色页岩样品;C、H.湖北跑马坪锰矿ZK1401孔碳酸锰矿矿石样品;D.湖南古丈锰矿碳酸锰矿矿石样品;E.重庆秀山锰矿碳酸锰矿矿石样品;F.贵州杨立掌锰矿碳酸锰矿矿石样品;图A、D、E、F数据均引自张飞飞(2014)

以彼此分开.整体而言,长阳地区与贵州、湖南4个典型大塘坡式锰矿床(道坨、杨立掌、西溪堡和民乐)的Mn/Fe比值都比较高(张飞飞,2014),表明沉积过程中Mn和Fe分离十分彻底,反映这些矿床碳酸锰矿沉积时环境可能为弱氧化-氧化状态.

根据海水分层规律,导致底层水贫氧、缺氧,以及金属元素富集等情况,是由于水体中温跃层、密度层与盐度层的存在.由于自然沉积环境中的氧化-还原反应不断进行,对变价元素(如V、Mo、U等)的行为有着重要的控制作用,可以改变其原有的迁移状态,从而使同种元素的不同价态之间,或是一种元素与其共生元素之间产生分离,在不同环境中元素重新分配,因此V、Mo、U等微量元素富集程度能指示沉积时氧化还原环境.如出现较低的V、U含量,同时Mo的含量较高,则指示沉积时为氧化-弱氧化的环境(Algeo,2004).跑马坪锰矿以及古城锰矿含锰岩系PAAS配分图均显示V、U亏损,Mo最为富集(图3A~3C),指示长

阳背斜大塘坡期为氧化-弱氧化的沉积环境.

微量元素比值在判断氧化还原环境中起到至关重要的作用.前人在微量元素判别氧化还原环境方面做了大量的研究,在系统总结其适用条件的基础上提出了多种判别方式(Tribovillard *et al.*,2006;Nagarajan *et al.*, 2007; Schröder and Grotzinger, 2007;郭宇等,2018;李凤杰等,2019;郑海峰等,2019;何谋惫等,2023).跑马坪锰矿为海相沉积型锰矿床,含锰岩系以碎屑岩为主,含锰矿物为菱锰矿,矿石Mn含量较低,结合矿床特征本次选择δU(吴朝东等,1999)、Uau(Crusius and Thomson,2000)、Th/U(郭宇等,2018)、V/Cr(何谋惫等,2023)、Ni/Co(李凤杰等,2019)比值开展碳酸锰矿成矿时期古环境分析(图4).ZK1401孔碳酸锰矿石样品测试结果显示,δU值介于0.76~0.98之间,平均值为0.89;V/Cr值介于1.13~2.36之间,平均值为1.42;Uau值介于-1.22~1.69之间,平均值为-0.25;Th/U值介于1.85~4.89之间,平均值为3.61;Ni/Co值介于0.54~1.80之间,平均值为0.91.所有指标均指示碳酸锰矿沉积时为氧化-弱氧化环境,含锰泥岩、碳质页岩、碳质粉砂岩等围岩沉积时水体环境与之相似,表明大塘坡期沉积水体为稳定的氧化-弱氧化环境,且氧化环境有利于锰矿成矿.将微量元素比值绘制成折线图(图4),对比分析显示大塘坡早期至晚期水体氧化水平有升高趋势,且成矿初期氧化水平明显偏低,这可能与持续的温暖环境导致冰盖解封面积不断扩大、各圈层循环加剧、海洋表层低温海水含氧量急剧升高有关.微量元素判别指标变化趋势与MnO含量变化趋势协同性较低,且大塘坡期产出多层菱锰矿,成矿时氧化还原环境相较稳定,反映菱锰矿成矿不仅与氧化还原环境相关,也与内源锰质间歇性喷溢强度等其他因素有关,且成矿主控因素可能与构造活动引起的喷溢强度直接相关.

4.2 锰质来源分析

长阳背斜大塘坡式锰矿锰质来源可能有陆源、内源(包括热水)两种.陆源:组成古陆的岩石锰基本在含锰铁榴石、锰铝、镁锰硅酸盐矿物及含锰的碳酸盐矿物中,如锰铝榴石、锰镁闪石、锰镁榴石及含锰的辉石和云母中.其中锰质需经强烈的化学风化作用,才能使硅酸盐矿物解体,把其中的锰元素淋滤出来,进入水体,搬运至盆地沉积区.而CIA研究显示大塘坡期为温暖湿润的气候条件下中等化学风化程度(图4,详见下节).由此可认为:南华系锰矿形成前和形成期间,气候由寒冷转变为温暖潮湿,古陆上的化学风化作用弱到中等,要使大量存在于原岩中的锰解析出来,成为南华系巨量锰矿的物质来源,难有说服力.因此,陆源可能不是南华系锰质的主要来源.

Al和Ti通常被用来指示化学沉积物中陆源碎屑部分的多少.一般而言,较高的Al和Ti含量表示碎屑部分所占比例较大,指示沉积水体深度相对较浅或者距离物源较近(朱祥坤等,2013).跑马坪矿床碳酸锰矿石Al_2O_3含量和TiO_2含量略高于贵州杨立掌锰矿、西溪堡锰矿,高于湖南民乐锰矿、贵州道坨锰矿,表明扬子地台北缘长阳地区锰矿沉积水体相对较浅或者距物源较近,菱锰矿沉积时有陆源锰质输入,与本地区岩相古地理认识一致(张高冲,2020).Fio *et al.*(2010)研究认为,Al/(Al+Mn+Fe)比值可用于反映富含铝硅酸盐、Fe、Mn以及Al氢氧化合物等陆源沉积物输入到海洋环境中的程度.跑马坪锰矿含锰泥页岩Al/(Al+Mn+Fe)比值介于0.29~0.68之间,平均值0.48;碳酸锰矿石Al/(Al+Mn+Fe)比值介于0.14~0.28之间,平均值0.22(表1).对比分析显示陆源碎屑对碳酸锰矿石样品影响较小,对含锰泥(页)岩样品影响相对较大.碳酸锰矿石Mn/Fe比值平均值4.16,含锰泥(页)岩Mn/Fe比值平均值1.08,碳酸锰矿石Mn/Fe比值远高于含锰泥页岩,说明碳酸锰矿热液运输与成矿过程中Mn与Fe分异强烈,锰质非单一来源.

碳酸盐岩中的微量元素及稀土元素分布特征能代表沉积时水体的微量元素及稀土元素分布特征,因此,可用微量、稀土元素示踪碳酸盐岩形成的环境.针对碳酸锰矿锰质来源研究,微量、稀土元素图解是一种较为直观的研究方式.碳酸锰矿石La-Ce(Høgdahl *et al.*,1968)、(Co+Ni+Cu)×10-Fe-Mn(Hein *et al.*,1994)、Zr-Cr(Marchig *et al.*,1982)图解(图5)显示,碳酸锰矿石样品落在热水沉积区,分析认为锰质来源以深部热液来源为主,且成矿期有明显的热水作用.Douville *et al.*(1999)研究认为酸性热液流体的配分模式表现为Eu正异常、LREE富集的特点,而跑马坪碳酸锰矿石样品δEu平均值1.14、LREE/HREE平均值5.97,热水沉积特征明显.另笔者对跑马坪锰矿ZK601孔锰矿石Nb/Ta、Zr/Hf以及Y/Ho比值进行了研究,

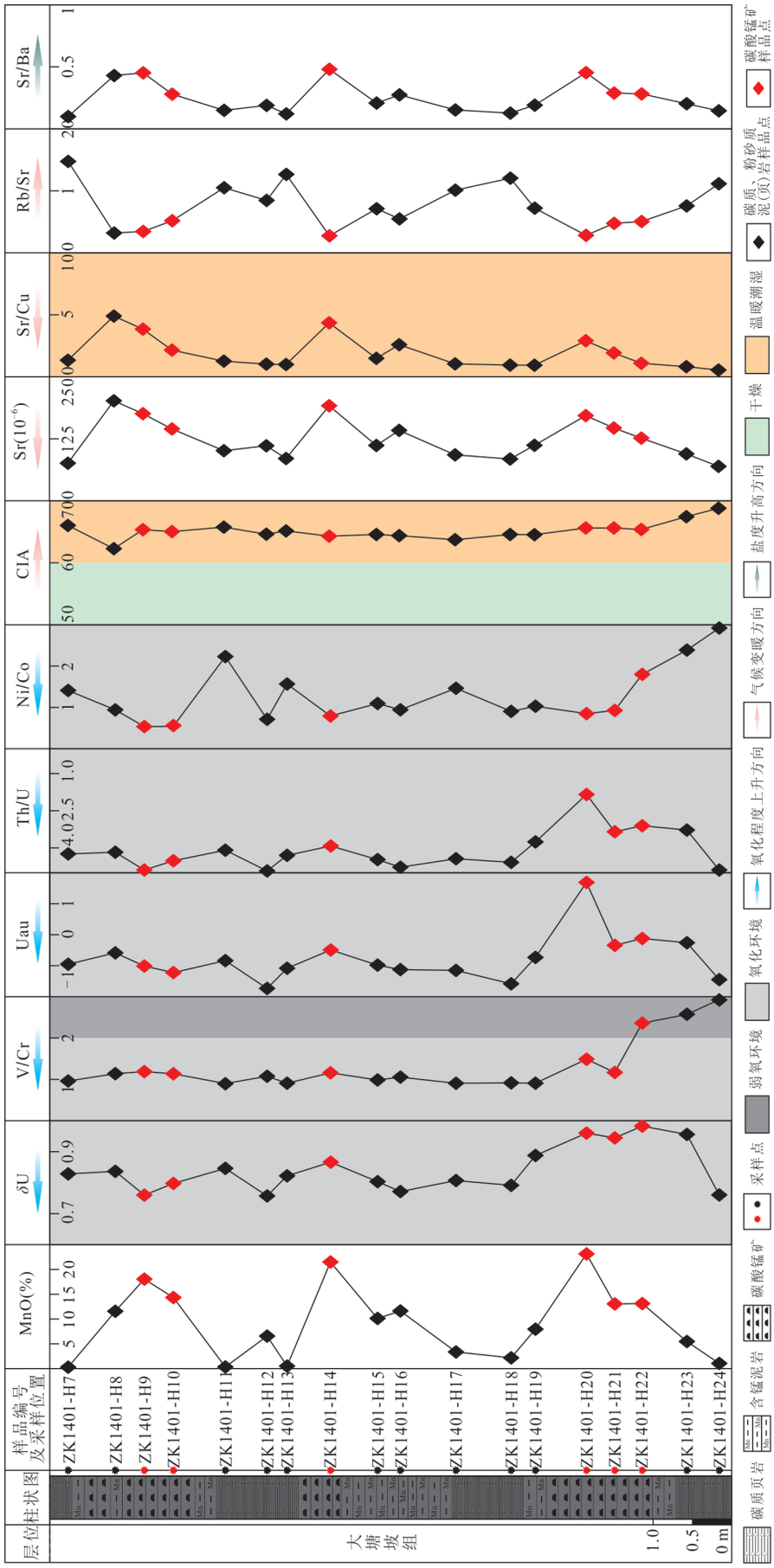

图4　跑马坪锰矿床大塘坡组样品地化元素判别图

Fig.4　Discriminant diagram of geochemical elements of samples from Datangpo Formation in Paomaping manganese deposit

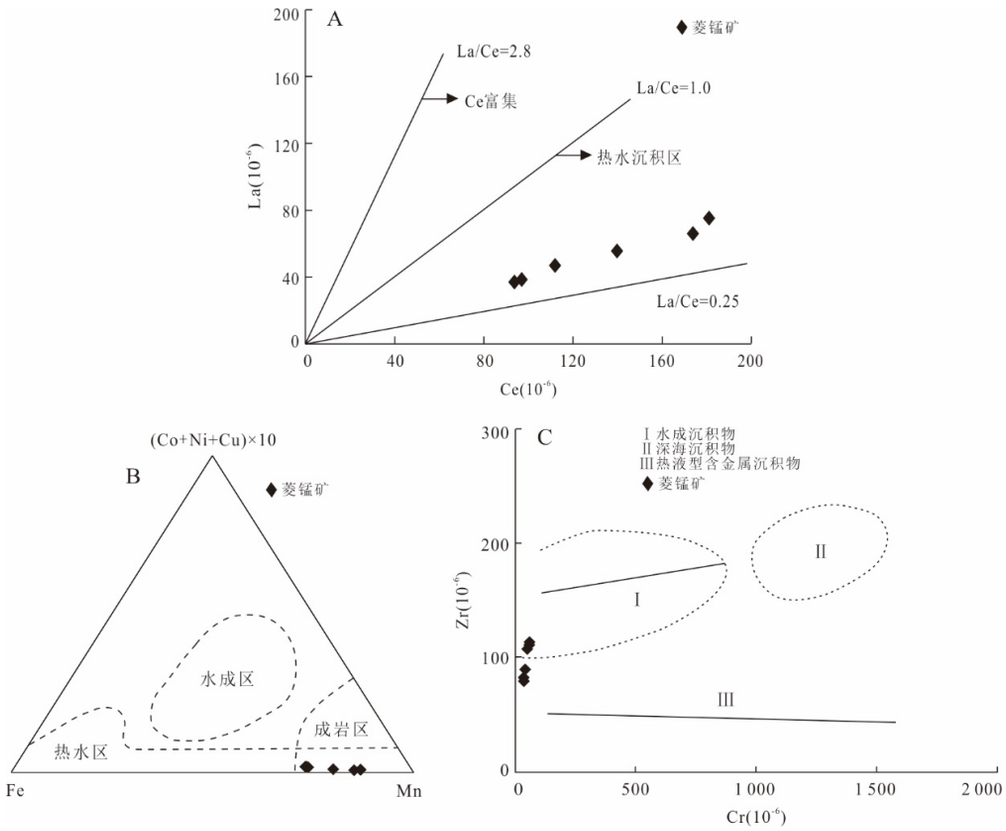

图5　跑马坪锰矿床大塘坡组锰矿热水成因判别图解

Fig.5　The discriminant diagrams of hot water genesis of Datangpo Formation in Paomaping manganese deposit

A. La/Yb-Ce/La图解(据Høgdahl *et al.*, 1968);B.(Cu+Ni+Co)×10-Fe-Mn图解(据Hein *et al.*, 1994);C. Zr-Cr图解(据Marchig *et al.*, 1982)

认为跑马坪锰矿并非完全的海相沉积作用成因,成矿时有较强的海底热流作用参与,与古城锰矿锰质来源相似(谭满堂等,2009).综合分析认为长阳背斜南华系锰矿具有多源外生特征,以深部来源为主,辅以少量陆源风化来源.

作为扬子北缘大塘坡式锰矿典型矿山,古城锰矿微量元素分析显示Mo明显富集,Co、Sr轻微富集(张飞飞,2014)(图3A),与跑马坪锰矿富集规律相同(图3B、3C).对比扬子东南缘湖南古丈锰矿、重庆秀山锰矿、贵州杨立掌锰矿菱锰矿配分模式(图3D~3F),同样出现Co、Mo富集,Cr、Zn、Th亏损(张飞飞,2014).而稀土元素分析显示,古城锰矿∑LREE/∑HREE平均值为4.25,与跑马坪锰矿相近,且均与北美页岩值接近,表明古城锰矿、跑马坪锰矿轻重稀土分异不明显.稀土配分模式上,跑马坪锰矿含锰泥(页)岩、碳酸锰矿石均呈现"帽式"配分特征,轻、重稀土亏损或轻微富集,中稀土富集(图3G、3H),与古城锰矿以及扬子东南缘典型矿山配分特征相似(张飞飞,2014).因此鄂西长阳地区与扬子东南缘锰集区大塘坡式锰矿微量元素、稀土元素配分模式具有相似性,结合各矿床Mn/Fe比值以及Al_2O_3、TiO_2等主量元素地球化学特征,认为鄂西地区大塘坡式锰矿与扬子东南缘大塘坡式锰矿具有亲源性.

4.3　古气候分析

化学蚀变指数(CIA)作为判断沉积物源区气候环境的重要手段之一,近年来得到广泛的应用(McLennan,1993;冯连君等,2003;齐靓等,2015;郭宇等,2018;郑海峰等,2019;李明龙等,2021;江文剑等,2023).通常认为CIA值介于50~100之间,不同CIA值反映不同的气候条件.CIA值为50~60代表寒冷干燥气候条件下低等风化强度,CIA值为60~80代表温暖湿润气候条件下的中等风化,CIA值为80~100反映炎热潮湿的热带气候条件下的强烈风化.前人对华南地区的南华纪时期进行了较为详细的古气候研究,认为南华纪古气候大致经历了由Sturtian全球冰期、间冰期到Marinoan冰期的寒冷-温暖-寒冷的过程(包秀娟,2020;付勇和

郭川,2021;季泽龙和刘晓峰,2023).本次研究所采的ZK1401孔18个大塘坡组细碎屑岩样品的分析结果显示,南华纪大塘坡期CIA值介于63.68～68.79之间,平均值为65.14,大塘坡早期至晚期CIA值有变小趋势,出现个别低值,整体较为稳定,指示该期风化强度中等、气候环境总体温暖潮湿(图4).通过分析扬子陆块不同含锰沉积盆地CIA指数,认为长阳地区与鄂西神农架(郑海峰等,2019)、走马(李明龙等,2021)以及渝东南(郭宇等,2018)、湘西北(冯连君等,2003)、黔东地区(齐靓等,2015)大塘坡期气候环境相似,且大塘坡期扬子陆块南缘比北缘气候更温暖,可能与扬子东南缘主裂谷深大断裂活动强度更大有关.

微量元素组合特征有效记录了古气候演化的信息,微量元素比值是恢复古气候环境的有效手段,常用Sr/Cu、Sr、Rb/Sr作为古气候判别标志(张天福等,2016).其中,Sr/Cu比值对气候变化反应较为灵敏,温暖潮湿条件下1≤Sr/Cu≤10,干旱气候条件下Sr/Cu≥10.ZK1401孔大塘坡组样品Sr/Cu比值介于0.52～4.89,平均值1.88,远小于气候环境转变的临界值10,指示大塘坡期为温暖潮湿的气候条件(图4).碳质泥页岩样品Sr/Cu平均值为1.47,碳酸锰矿石样品Sr/Cu平均值为2.70,碳酸锰矿石Sr/Cu平均值远高于碳质泥页岩.从Sr/Cu比值折线图可以看出,3次峰值区与大塘坡期三期成矿完全吻合,其中ZK1401-H8样品Mn含量8.96%,接近锰矿边界品位10%,可视同为碳酸锰矿石样品.Rb、Sr两种元素之间的化学活性存在差异,且Sr通常在干旱的气候条件下富集在沉积物中,Rb/Sr比值以及Sr可用来揭示古气候环境的变化,越干旱Rb/Sr比值越低、Sr含量越高.折线图显示Sr折线与Sr/Cu折线变化趋势基本一致,与Rb/Sr折线形成镜像,Sr/Cu、Sr、Rb/Sr峰谷区与3次成矿活跃期完全吻合(图4),表明锰矿成矿与古气候环境耦合明显,整体上非成矿期相较成矿期气候更温暖.

水体中Sr/Ba比值显示出与盐度较强的相关性,因此,Sr/Ba比值能够用来预测沉积水体盐度.通常Sr/Ba<0.5显示水体为淡-微咸水,Sr/Ba>1表明水体为咸水,介于两者之间为半咸水(胡俊杰等,2017).大塘坡期Sr/Ba比值介于0.10～0.48,平均值0.25,其中碳酸锰矿石样品Sr/Ba平均值为0.37,碳质泥页岩样品Sr/Ba平均值为0.19(图4),指示大塘坡期为淡-微咸水沉积环境,且成矿期水体盐度更高,盐度峰值区同样与古气候、成矿期次吻合.结合长阳背斜锰矿勘查成果,目前发现的4处含锰沉积盆地呈串珠状东西向分布,盆地群的北部、南部、东部为相对隆起区,由西往东盆地面积不断缩小、含锰岩系不断变薄,且东边的黄家坪盆地周边已出现大面积红色冰碛岩,为强氧化条件下陆地冰川沉积记录;种种沉积特征表明跑马坪盆地离陆地和河口较近,在接受陆源碎屑的同时,其海水盐度也被河流淡水所稀释.曹默雷和陈建平(2022)从层序地层学角度分析认为大塘坡期成矿事件与海侵事件耦合,这也解释了成矿期古盐度高于非成矿期的内在原因.

目前普遍认为大塘坡期锰矿为内源外生型锰矿,热水间歇性喷溢形成多层菱锰矿的产出(周琦等,2017),成矿期热水多次喷溢以及多期海侵造成水深、氧化还原环境、水体动荡程度的变化产生了多层锰矿与黑色碳质泥页岩互层的沉积现象,但无法解释古气候环境变化的本质原因.李明龙等(2021)研究认为华南地区大塘坡期气候环境变暖是因为深大断裂的活动,海底热液活动剧烈,甲烷气体泄漏(周琦等,2017),形成“温室效应”.而本次研究显示,大塘坡期古气候、古盐度变化趋势与锰矿成矿趋势高度契合,大塘坡期气候环境的变化可能与当时构造活动的强度变化有关.

4.4　成矿机理探讨

锰的迁移、沉淀受沉积水体的氧化还原条件控制,太古代、元古代两次大氧化事件形成了太古代-古元古代、新元古代两次重要成锰事件(Och and Shields-Zhou,2012).元古代海洋可能为氧化-还原分层海洋系统,海洋表层水体氧化、深层水体缺氧(张飞飞等,2013)(图6A).Sturtian冰期至大塘坡间冰期,气候变暖导致冰川消融,陆-海循环、海-气循环与海水圈层循环重新启动,大量表层富氧低温海水形成间歇性富氧底流,携带大量氧气进入盆地深部,改变深层水体氧化还原状态(Yu *et al.*,2016)(图6B).与此同时,在Rodinia超大陆裂解的背景下,深大断裂活动频繁,形成地幔-地壳断裂通道(郭宇等,2018;杨瑞东等,2022),大量内源锰质间歇性喷溢,少量陆源锰质持续输入,在断陷盆地内形成不易沉淀的锰络合离子(图6A～6D).Mn^{2+}以氧化物或氢氧化物形式沉淀,埋藏于缺氧带之下,锰的氢氧化物在成矿过程中被有机物质还原释放Mn^{2+},间冰期因“温室效应”,有机物质被氧化,海水

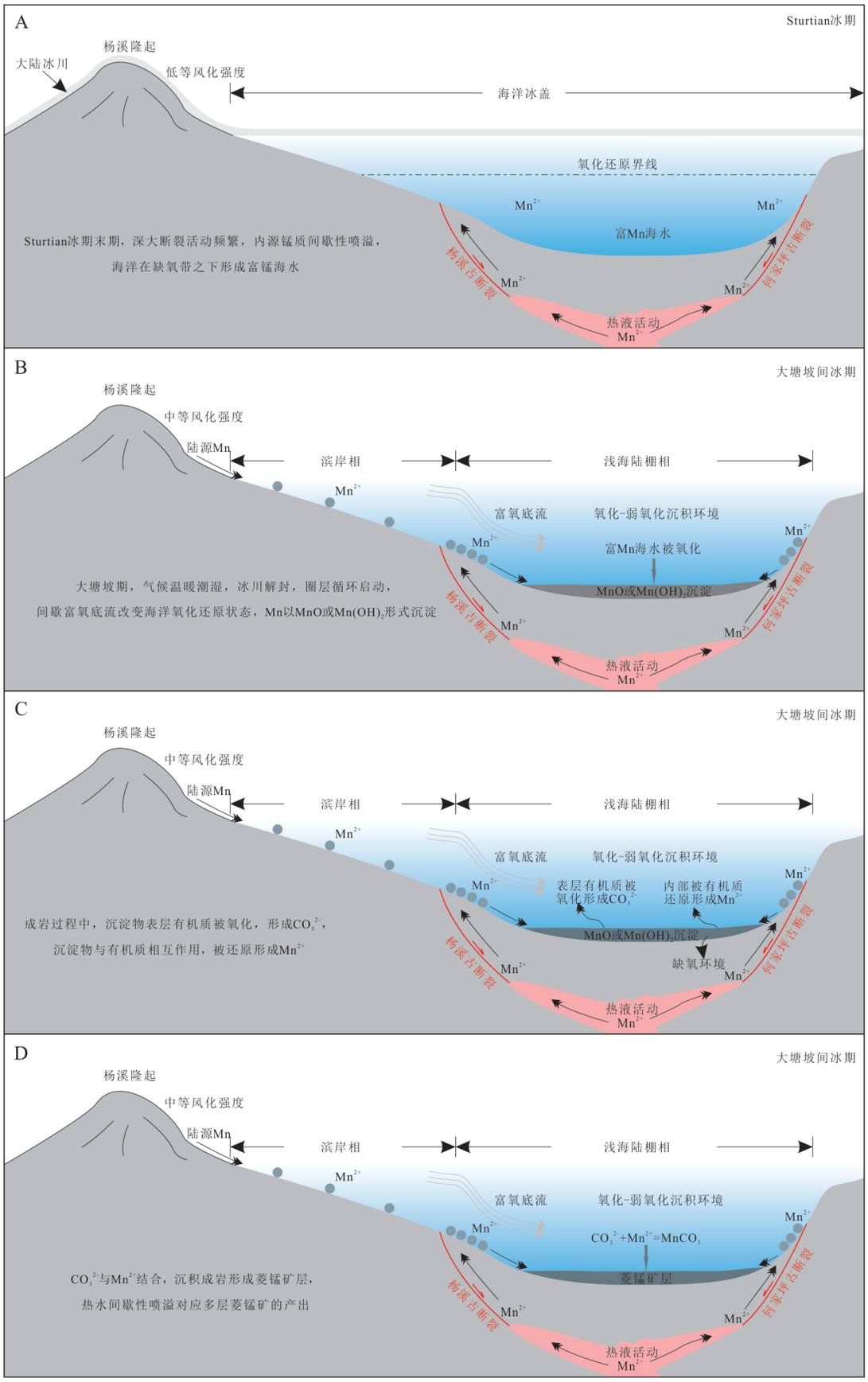

图 6 跑马坪锰矿床成矿模式

Fig.6 The metallogenic model of Paomaping manganese deposit

中形成大量 CO_3^{2-}(张飞飞等,2013)(图 6B、6C),Mn^{2+}、CO_3^{2-}结合形成 $MnCO_3$(张飞飞等,2013;Yu *et al.*,2016;郭宇等,2018;王佳等,2023)(图 6D),以多层菱锰矿的形式沉积于鄂西海槽浅海环境之中,形成长阳背斜一系列大塘坡式锰矿床.结合成锰盆地中锰矿的成矿过程,古气候的转变、深部水体氧化还原状态的改变、内源锰质间歇性喷溢有利于锰质的富集与成矿,几者间存在耦合关系.

5　结论

(1)跑马坪锰矿床赋存于南华系大塘坡组含锰碳质泥页岩中,其中含锰矿物主要为显微隐晶质菱锰矿,脉石矿物主要为黄铁矿、石英、方解石等,成矿期为浅海陆棚相沉积环境,为高 P 低 Fe 海相沉积型锰矿床.

(2)黄铁矿结构以草莓状为主,粒径较大,成矿期 Mn / Fe 比值较高,Mn、Fe 分离彻底,揭示大塘坡期为氧化-弱氧化的沉积环境.δU、Uau、Th/U、V/Cr、Co/Ni 值也指示大塘坡期为氧化-弱氧化的沉积环境.

(3)Al/(Al+Mn+Fe)、Nb/Ta、Zr/Hf、Y/Ho、δEu、LREE/HREE 数值分析以及微量、稀土元素图解研究指示长阳背斜南华系锰矿锰质主要为深部热液来源,辅以少量陆源来源.元素地球化学分析揭示长阳地区大塘坡式锰矿与扬子东南缘大塘坡式锰矿具有亲源性.

(4)CIA、Sr/Cu、Rb/Sr、Sr、Sr/Ba 值分析显示大塘坡期为温暖潮湿的气候环境,且古气候、古盐度与锰矿成矿耦合关系明显,特定的气候和相对高的海水盐度有利于锰矿成矿.

References

Algeo, T. J., 2004. Can Marine Anoxic Events Draw down the Trace Element Inventory of Seawater? *Geology*, 32(12): 1057. https://doi.org/10.1130/G20896.1

Bao, X.J., 2020. Crclostratigraphic Study in Late Proterozoic Ice-Free Climate (Dissertation).China University of Geosciences, Beijing (in Chinese with English abstract).

Cao, L., Hu, S.J., Duan, Q.F., et al., 2019. Stable Isotopes Characteristics of Changyang Manganese Deposit in Western Hubei Province and Its Geological Implications. *Geology and Mineral Resources of South China*, 35(2): 226－237 (in Chinese with English abstract).

Cao, M.L., Chen, J.P., 2022. Analysis of the Deposition Process of Datangpo Manganese Mine from the Perspective of Sequence Stratigraphy—Taking Minle Manganese Mine in Northwest Hunan as an Example. *Acta Sedimentologica Sinica*, 40(4): 1083－1094 (in Chinese with English abstract).

Chetty, D., Gutzmer, J., 2012. REE Redistribution during Hydrothermal Alteration of Ores of the Kalahari Manganese Deposit. *Ore Geology Reviews*, 47: 126－135. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.06.001

Crusius, J., Thomson, J., 2000. Comparative Behavior of Authigenic Re, U, and Mo during Reoxidation and Subsequent Long-Term Burial in Marine Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13): 2233－2242. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00433-0

Douville, E., Bienvenu, P., Charlou, J. L., et al., 1999. Yttrium and Rare Earth Elements in Fluids from Various Deep-Sea Hydrothermal Systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(5): 627－643. https://doi. org/10.1016/S0016-7037(99)00024-1

Feng, L.J., Chu, X.L., Zhang, Q.R., et al., 2003. CIA (Chemical Index of Alteration) and Its Applications in the Neoproterozoic Clastic Rocks. *Earth Science Frontiers*, 10(4): 539－544 (in Chinese with English abstract).

Fio, K., Spangenberg, J. E., Vlahović, I., et al., 2010. Stable Isotope and Trace Element Stratigraphy across the Permian - Triassic Transition: A Redefinition of the Boundary in the Velebit Mountain, Croatia. *Chemical Geology*, 278(1－2): 38－57. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.09.001

Fu, Y., Guo, C., 2021. Metallogenesis and Mineralization Backgrounds of Neoproterozoic Cryogenian Manganese Deposits in Nanhua Basin. *Geological Review*, 67(4): 973－991 (in Chinese with English abstract).

Guo, Y., Li, Y.S., Ling, Y., et al., 2018. The Sedimentary Geochemical Characteristics and Metallogenic Mechanism of Manganese-Bearing Rock Series in Southeastern Chongqing, China. *Acta Geologica Sinica*, 92(11): 2331－2348 (in Chinese with English abstract).

He, M.C., Ding, Z.J., Wang, X., et al., 2023. Geochemical Characteristics of Niutitang Formation in Zoumazhen Area, Hefeng, Hubei Province: Provenance, Paleoweathering, Sedimentary Environment and Tectonic Setting. *Earth Science*, 48(9): 3280－3295 (in Chinese with English abstract).

Hein, J. R., Hsueh-Wen, Y., Gunn, S. H., et al., 1994. Composition and Origin of Hydrothermal Ironstones from Central Pacific Seamounts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(1): 179－189. https://doi. org/

10.1016/0016-7037(94)90455-3

Høgdahl, O. T., Melsom, S., Bowen, V. T., 1968. Neutron Activation Analysis of Lanthanide Elements in Sea Water. *Advances in Chemistry*, 73(73): 308—325. https://doi.org/10.1021/ba-1968-0073.ch019

Hu, J.J., Ma, Y.S., Wang, Z.X., et al., 2017. Palaeoenvironment and Palaeoclimate of the Middle to Late Jurassic Revealed by Geochemical Records in Northern Margin of Qaidam Basin. *Journal of Palaeogeography* (*Chinese Edition*), 19(3): 480—490 (in Chinese with English abstract).

Hu, R., Li, S.Q., Wang, W., et al., 2016. Source Characteristics of Tillite the Nantuo Formation in Three Gorges, Northern Yangtze Block: Evidences from Zircon Ages and Geochemical Composition. *Earth Science*, 41(10): 1630—1654 (in Chinese with English abstract).

Ji, Z.L., Liu, X.F., 2023. New Insights into the Cryogenian Nantuo Formation in the East Yangtze Gorges Area. *Acta Geologica Sinica*, 97(6): 1753—1765 (in Chinese with English abstract).

Jiang, W.J., Qin, M.K., Fan, H.H., et al., 2023. Paleoclimate Evolution and Uranium Mineralization during the Deposition of Uranium-Bearing Rocks in the Southwest of Songliao Basin. *Earth Science*, 48(3): 1232—1245 (in Chinese with English abstract).

Li, F.J., Lei, Y.L., Gong, G.L., et al., 2019. Geochemical Characteristics and Sedimentary Environment Analysis from Datangpo Formation in Neoproterozoic Nanhua System, Southwestern Hunan Province—An Example from Zhaodong Manganese Ore Deposits in Jingzhou County, Hunan Province, China. *Earth Science*, 44(10): 3484—3494 (in Chinese with English abstract).

Li, M.L., Tian, J.C., Fang, X.L., et al., 2019. Mudstones from the Topmost Part of the Datangpo Formation in the Zouma Area, Western Hubei: LA-ICP-MS Zircon U-Pb Dating and Its Geological Implications. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 39(1): 22—31 (in Chinese with English abstract).

Li, M.L., Yang, B.Y., Zheng, D.S., et al., 2021. Study on the Paleoclimate during the Datangpo Interglacial Stage of the Nanhua Period in the Zouma Area, Western Hubei Province. *Geological Review*, 67(1): 39—55 (in Chinese with English abstract).

Liu, P. J., Li, X. H., Chen, S. M., et al., 2015. New SIMS U-Pb Zircon Age and Its Constraint on the Beginning of the Nantuo Glaciation. *Science Bulletin*, 60(10): 958—963. https://doi.org/10.1007/s11434-015-0790-3

Liu, X.F., Hu, Z.R., Zeng, L.X., et al., 1983. Origin and Characteristics of Sedimentary Facies of Sinian Manganese Deposits in Guizhou. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1(4): 106—116, 138—139 (in Chinese with English abstract).

Ma, Y., Hu, Z. X., 2021. Regional Geology of China: Hubei. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).

Ma, Z.X., Luo, L., Liu, X.T., et al., 2016. Palaeoenvironment of the Datangpo Formation of Nanhua System in Xiaochayuan Manganese Deposit in Xiushan Area of Chongqing. *Journal of Palaeogeography* (*Chinese Edition*), 18(3): 473—486 (in Chinese with English abstract).

Marchig, V., Gundlach, H., Möller, P., et al., 1982. Some Geochemical Indicators for Discrimination between Diagenetic and Hydrothermal Metalliferous Sediments. *Marine Geology*, 50(3): 241—256. https://doi. org/10.1016/0025-3227(82)90141-4

McLennan, S. M., 1993. Weathering and Global Denudation. *The Journal of Geology*, 101(2): 295—303. https://doi.org/10.1086/648222

Nagarajan, R., Madhavaraju, J., Nagendra, R., et al., 2007. Geochemistry of Neoproterozoic Shales of the Rabanpalli Formation, Bhima Basin, Northern Karnataka, Southern India: Implications for Provenance and Paleoredox Conditions. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24(2):150—160.

Och, L. M., Shields-Zhou, G. A., 2012. The Neoproterozoic Oxygenation Event: Environmental Perturbations and Biogeochemical Cycling. *Earth-Science Reviews*, 110(1—4): 26—57. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.09.004

Polgári, M., Gyollai, I., Fintor, K., et al., 2019. Microbially Mediated Ore-Forming Processes and Cell Mineralization. *Frontiers in Microbiology*, 10: 2731.

Qi, L., Yu, W.C., Du, Y.S., et al., 2015. Paleoclimate Evolution of the Cryogenian Tiesi'ao Formation Datangpo Formation in Eastern Guizhou Province: Evidence from the Chemical Index of Alteration. *Geological Science and Technology Information*, 34(6): 47—57 (in Chinese with English abstract).

Schröder, S., Grotzinger, J. P., 2007. Evidence for Anoxia at the Ediacaran-Cambrian Boundary: The Record of Redox-Sensitive Trace Elements and Rare Earth Elements in Oman. *Journal of the Geological Society*, 164(1): 175—187. https://doi.org/10.1144/0016-76492005-022

Tan, M.T., Lu, Z.X., Zhang, Y., 2009. Preliminary Analysis on Genesis of Manganese Deposit in Datangpo Formation, Western Hubei Province. *Resources Environment & Engineering*, 23(2): 108—113 (in Chinese with English abstract).

Tang, S.Y., 1990. Isotope Geological Study of Manganese Deposit in Minle Area, Hunan Province. *Acta Sedi-*

mentologica Sinica, 8(4): 77－84 (in Chinese with English abstract).

Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., et al., 2006. Trace Metals as Paleoredox and Paleoproductivity Proxies: An Update. *Chemical Geology*, 232(1－2): 12－32. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012

Wang, J., Duan, T.Z., Xie, Y., et al., 2012. The Tectonic Evolution and Its Oil and Gas Prospect of Southeast Margin of Yangtze Block. *Geological Bulletin of China*, 31(11): 1739－1749 (in Chinese with English abstract).

Wang, J., Li, F.J., Zhang, X.H., et al., 2023. Genetic Analysis of "Datangpo Type" Manganese Deposit in Qianyang Basin, Southwest Hunan: A Case Study of Jingzhou, Hunan Province. *Geology in China*, 50(1): 249－263 (in Chinese with English abstract).

Wu, C.D., Yang C.Y., Chen Q.Y., 1999. The Origin and Geochemical Characteristics of Upper Sinain - Lower Cambrian Black Shales in Western Hunan. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(1): 26－39 (in Chinese with English abstract).

Xu, Q., Jiang, T., Hou, L.C., et al., 2021. Detrital Zircon Compositions of U-Pb Ages and Hf Isotope for Sandstone of Liantuo Formation from Three Gorges Area, Yangtze Block and Its Geological Significance. *Earth Science*, 46(4): 1217－1230 (in Chinese with English abstract).

Yang, R.D., Gao, J.B., Xu, H., et al., 2022. Ore-Forming Source Analysis of Huge Manganese Deposits in the Neoproterozoic Datangpo Stage, Guizhou Province, China. *Acta Geologica Sinica*, 96(5): 1815－1826 (in Chinese with English abstract).

Yang, S.X., Pang, K.T., 2006. Mineralization Model for the Manganese Deposits in Northwestern Hunan: An Example from Minle Manganese Deposit in Huayuan, Hunan. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 26(2): 72－80 (in Chinese with English abstract).

Young, G. M., Nesbitt, H.W., 1999. Paleoclimatology and Provenance of the Glaciogenic Gowganda Formation (Paleoproterozoic), Ontario, Canada: A Chemostratigraphic Approach. *Geological Society of America Bulletin*, 111(2): 264－274. https://doi. org/10.1130/0016-7606(1999)1110264: papotg＞2.3.co;2

Yu, W. C., Algeo, T. J., Du, Y. S., et al., 2016. Genesis of Cryogenian Datangpo Manganese Deposit: Hydrothermal Influence and Episodic Post-Glacial Ventilation of Nanhua Basin, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 459: 321－337. https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.05.023

Yu, W.C., Du, Y.S., Zhou, Q., et al., 2016. LA-ICP-MS Zircon U-Pb Dating from the Nanhuan Datangpo Formation in Songtao Area, East Guizhou and Its Geological Significance. *Geological Review*, 62(3): 539－549 (in Chinese with English abstract).

Yu, W. C., Polgári, M., Gyollai, I., et al., 2019. Microbial Metallogenesis of Cryogenian Manganese Ore Deposits in South China. *Precambrian Research*, 322: 122－135. https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.01.004

Zhang, F.F., 2014. Formation Mechanism of Manganese-bearing Formation in Nanhua System in South China and Redox State of Ocean during Nanhua Interglacial Period (Dissertation). Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing (in Chinese with English abstract).

Zhang, F.F., Yan, B., Guo, Y.L., et al., 2013. 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, G.C., 2020. Sedimentary Facies and Lithofacies Palaeogeography of Nanhua Datangpo Formation in the Northern Margin of Yangtze River (Dissertation). Chengdu University of Technology, Chengdu (in Chinese with English abstract).

Zhang, M.L., Guo, W., Shen, J., et al., 2017. New Progress on Geochemical Indicators of Ancient Oceanic Redox Condition. *Geological Science and Technology Information*, 36(4): 95－106 (in Chinese with English abstract).

Zhang, T.F., Sun, L.X., Zhang, Y., et al., 2016. Geochemical Characteristics of the Jurassic Yan'an and Zhiluo Formations in the Northern Margin of Ordos Basin and Their Paleoenvironmental Implications. *Acta Geologica Sinica*, 90(12):3454－3472 (in Chinese with English abstract).

Zheng, H.F., Song, H.X., Yang, Z.R., et al., 2019. Element Geochemical Characteristics of Datangpo Formation of Nanhua System in Shennongjia Area of Hubei, China. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 41(3): 316－326 (in Chinese with English abstract).

Zhou, Q., Du, Y.S., Yuan, L.J., et al., 2017. Exploration Models of Ancient Natural Gas Seep Sedimentary-Type Manganese Ore Deposit: A Case Study of the Nanhua Period "Datangpo" Type Manganese Ore in the Conjunction Area of Guizhou, Hunan and Chongqing. *Acta Geologica Sinica*, 91(10): 2285－2298 (in Chinese with English abstract).

Zhu, X.K., Peng, Q.Y., Zhang, R.B., et al., 2013. Geological and Geochemical Characteristics of the Daotuo Super-Large Manganese Ore Deposit at Songtao County in

Guizhou Province. *Acta Geologica Sinica*, 87(9): 1335－1348 (in Chinese with English abstract).

中文参考文献

包秀娟, 2020. 元古代晚期无冰期气候条件下的旋回地层研究(博士学位论文). 北京:中国地质大学.

曹亮, 胡尚军, 段其发, 等, 2019. 鄂西长阳锰矿稳定同位素特征及其地质意义. 华南地质与矿产, 35(2): 226－237.

曹默雷, 陈建平, 2022. 由层序地层学角度分析大塘坡式锰矿沉积过程——以湘西北民乐锰矿为例. 沉积学报, 40(4): 1083－1094.

冯连君, 储雪蕾, 张启锐, 等, 2003. 化学蚀变指数(CIA)及其在新元古代碎屑岩中的应用. 地学前缘, 10(4): 539－544.

付勇, 郭川, 2021. 南华盆地新元古代成冰纪成锰作用及其成矿背景. 地质论评, 67(4): 973－991.

郭宇, 李余生, 凌云, 等, 2018. 渝东南地区含锰岩系沉积地球化学特征及成因机制. 地质学报, 92(11): 2331－2348.

何谋悫, 丁振举, 王翔, 等, 2023. 湖北鹤峰走马镇地区牛蹄塘组岩石地球化学特征: 物源、古风化、沉积环境和构造背景. 地球科学, 48(9): 3280－3295.

胡俊杰, 马寅生, 王宗秀, 等, 2017. 地球化学记录揭示的柴达木盆地北缘地区中-晚侏罗世古环境与古气候. 古地理学报, 19(3): 480－490.

胡蓉, 李双庆, 王伟, 等, 2016. 扬子北部三峡地区南沱组冰碛岩的物源特征: 锆石年龄和地球化学证据. 地球科学, 41(10): 1630－1654.

季泽龙, 刘晓峰, 2023. 峡东地区成冰系南沱组新认识. 地质学报, 97(6): 1753－1765.

江文剑, 秦明宽, 范洪海, 等, 2023. 松辽盆地西南部含铀岩系沉积时的古气候演变及其与铀成矿关系. 地球科学, 48(3): 1232－1245.

李凤杰, 雷玉龙, 龚光林, 等, 2019. 湘西南南华系大塘坡组锰矿地球化学特征与沉积环境分析: 以湖南靖州照洞锰矿床为例. 地球科学, 44(10): 3484－3494.

李明龙, 田景春, 方喜林, 等, 2019. 鄂西走马地区大塘坡组顶部泥岩碎屑锆石LA-ICP-MS U-Pb年龄及其地质意义. 沉积与特提斯地质, 39(1): 22－31.

李明龙, 杨波涌, 郑德顺, 等, 2021. 鄂西走马地区南华纪大塘坡间冰期古气候研究. 地质论评, 67(1): 39－55.

刘巽锋, 胡肇荣, 曾励训, 等, 1983. 贵州震旦纪锰矿沉积相特征及其成因探讨. 沉积学报, 1(4): 106－116, 138－139.

马元, 胡正祥, 2021. 中国区域地质志•湖北志. 北京:地质出版社.

马志鑫, 罗亮, 刘喜停, 等, 2016. 重庆秀山小茶园锰矿南华系大塘坡组古环境. 古地理学报, 18(3): 473－486.

齐靓, 余文超, 杜远生, 等, 2015. 黔东南华纪铁丝坳期-大塘坡期古气候的演变: 来自CIA的证据. 地质科技情报, 34(6): 47－57.

谭满堂, 鲁志雄, 张嫣, 2009. 鄂西地区南华系大塘坡期锰矿成因浅析——以长阳古城锰矿为例. 资源环境与工程, 23(2): 108－113.

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.

王佳, 李凤杰, 张玺华, 等, 2023. 湘西南黔阳盆地"大塘坡式"锰矿成因分析: 以湖南靖州地区为例. 中国地质, 50(1): 249－263.

王剑, 段太忠, 谢渊, 等, 2012. 扬子地块东南缘大地构造演化及其油气地质意义. 地质通报, 31(11): 1739－1749.

吴朝东, 杨承运, 陈其英, 1999. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义. 岩石矿物学杂志, 18(1):26－39.

徐琼, 江拓, 侯林春, 等, 2021. 扬子陆块三峡地区莲沱组砂岩中碎屑锆石U-Pb年龄、Hf同位素组成及其地质意义. 地球科学, 46(4): 1217－1230.

杨瑞东, 高军波, 徐海, 等, 2022. 贵州新元古代大塘坡期巨量锰矿成矿物质来源分析. 地质学报, 96(5): 1815－1826.

杨绍祥, 劳可通, 2006. 湘西北锰矿床成矿模式研究——以湖南花垣民乐锰矿床为例. 沉积与特提斯地质, 26(2): 72－80.

余文超, 杜远生, 周琦, 等, 2016. 黔东松桃地区大塘坡组LA-ICP-MS锆石U-Pb年龄及其地质意义. 地质论评, 62(3): 539－549.

张飞飞, 2014. 华南南华系含锰建造的形成机制与南华纪间冰期海洋的氧化还原状态(硕士学位论文). 北京:中国地质科学院.

张飞飞, 闫斌, 郭跃玲, 等, 2013. 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.

张高冲, 2020. 扬子北缘南华系大塘坡组沉积相与岩相古地理(硕士学位论文). 成都:成都理工大学.

张明亮, 郭伟, 沈俊, 等, 2017. 古海洋氧化还原地球化学指标研究新进展. 地质科技情报, 36(4): 95－106.

张天福, 孙立新, 张云, 等, 2016. 鄂尔多斯盆地北缘侏罗纪延安组、直罗组泥岩微量、稀土元素地球化学特征及其古沉积环境意义. 地质学报, 90(12):3454－3472.

郑海峰, 宋换新, 杨振瑞, 等, 2019. 湖北神农架地区南华系大塘坡组元素地球化学特征. 地球科学与环境学报, 41(3): 316－326.

周琦, 杜远生, 袁良军, 等, 2017. 古天然气渗漏沉积型锰矿床找矿模型——以黔湘渝毗邻区南华纪"大塘坡式"锰矿为例. 地质学报, 91(10):2285－2298.

朱祥坤, 彭乾云, 张仁彪, 等, 2013. 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床地质地球化学特征. 地质学报, 87(9): 1335－1348.