

# 湘南地区东湘桥沉积型锰矿床地球化学特征及成矿机理\*

廖凤初<sup>1,2</sup>, 刘湘华<sup>1,2,3\*\*</sup>, 徐军伟<sup>1</sup>, 熊伊曲<sup>3</sup>, 李斌<sup>3</sup>, 赖健清<sup>3</sup>, 骆检兰<sup>1</sup>, 陈雨林<sup>1</sup>,  
罗益周<sup>1</sup>, 王勇<sup>4</sup>

(1 湖南省地球物理地球化学调查所, 湖南长沙 410014; 2 广西民族大学建筑工程学院, 广西南宁 530006; 3 中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南长沙 410083; 4 湖南省地质调查所, 湖南长沙 410014)

**摘要** 湘南地区广泛发育二叠纪海相沉积型锰矿, 为揭示其成矿过程及机理, 文章以湖南永州东湘桥锰矿床沉积剖面为研究对象, 对其开展主、微量元素和碳-氧同位素分析。结果表明, 富锰岩层富 Cr、Ni、Co 等元素的地球化学特征, 其 Co/Zn、Mn/Fe、Y/Ho 比值和多判别图解共同指示该矿床为热液沉积, 表明成矿物质 Mn 主要来源于海底热液。Mo 和 U 元素富集因子( $Mo_{EF}$  和  $U_{EF}$ )、U/Th 和 V/(V+Ni) 比值等沉积氧化还原指标分析结果表明, 高品位锰矿石层产于氧化向缺氧转变的背景下, 而低品位含锰岩层则主要产于氧化或强烈缺氧环境下。富锰岩层的  $\delta^{13}C_{PDB}$  (-0.2‰~1.9‰) 和  $\delta^{18}O_{SOMW}$  (18.1‰~23.1‰) 与海相碳酸盐岩相似, 表明成矿物质的 C 和 O 主要来源于海水。基于上述结果, 笔者认为东湘桥锰矿床成矿过程受海水  $CO_3^{2-}$  浓度和沉积氧化还原条件的双重控制, 其成矿过程可以概况为 2 个阶段: ① 深水盆地的热液 Mn 在还原条件下以可溶  $Mn^{2+}$  向近岸  $CO_3^{2-}$  过饱和的浅水台地迁移; ② 当沉积环境由氧化向缺氧转变时, 锰氧化物在沉积/水界面还原释放  $Mn^{2+}$ , 显著提高水柱中溶解 Mn 浓度, 促进富锰碳酸盐矿物析出, 形成高品位锰矿石。

**关键词** 二叠纪; 孤峰组; 沉积型锰矿; 地球化学; 祁零盆地  
**中图分类号**: P618.32 **文献标志码**: A

## Geochemical characteristics and metallogenic mechanism of Dongxiangqiao sedimentary manganese deposit in southern Hunan Province

LIAO FengChu<sup>1,2</sup>, LIU XiangHua<sup>1,2,3</sup>, XU JunWei<sup>1</sup>, XIONG YiQu<sup>3</sup>, LI Bin<sup>3</sup>, LAI JianQing<sup>3</sup>, LUO JianLan<sup>1</sup>,  
CHEN YuLin<sup>1</sup>, LUO YiZhou<sup>1</sup> and WANG Yong<sup>4</sup>

(1 Geophysical and Geochemical Survey Institute of Hunan, Changsha 410000, Hunan, China; 2 School of Civil Engineering and Architecture, Guangxi Minzu University, Nanning 530006, Guangxi, China; 3 School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 4 Geological Survey Institute of Hunan Province, Changsha 410014, Hunan, China)

### Abstract

The Permian marine sedimentary manganese deposits are widely developed in the southern Hunan region. In order to reveal the ore-forming processes and mechanisms, this study focuses on the sedimentary profile of the Dongxiangqiao manganese deposit in Yongzhou, Hunan Province. Major and trace elements, as well as carbon-oxygen isotopes, were analyzed. The results indicate that the manganese-rich rock layers enrich in elements such as Cr, Ni, Co. The ratios of Co/Zn, Mn/Fe, and Y/Ho, along with interpretations from multiple discriminant diagrams, collectively indicate that the ore deposit is a hydrothermal deposit, suggesting that the ore-forming materi-

\* 本文得到湖南省地质院科研项目(编号:HNGSTP202402)和国家自然科学基金项目(编号:42073001、42372105)联合资助

第一作者简介 廖凤初,男,1969年生,教授级高级工程师,主要从事矿床学研究。Email:171382971@qq.com

\*\* 通讯作者 刘湘华,男,1986年生,讲师/工程师,从事岩石学、矿床学研究。Email:xianghua\_geology@163.com

收稿日期 2023-12-17; 改回日期 2024-03-15。秦思婷编辑。

al, manganese (Mn), primarily derived from seafloor hydrothermal fluid. The analysis results of sedimentary redox indicators, such as the enrichment factor of Mo and U ( $Mo_{EF}$  and  $U_{EF}$ ), as well as U/Th and V/(V+Ni) ratios, indicate that the layers of high-grade manganese ores were formed in the context of the transition from oxic to anoxic conditions. In contrast, low-grade manganese-bearing rock layers were mainly formed in oxic or strongly anoxic conditions. The  $\delta^{13}C_{PDB}$  ( $-0.2\text{‰}\sim 1.9\text{‰}$ ) and  $\delta^{18}O_{SOMW}$  ( $18.1\text{‰}\sim 23.1\text{‰}$ ) values of the manganese-rich rock layers, similar to marine carbonate rocks, suggest that the sources of ore-forming materials C and O are primarily derived from seawater. Based on these results, this study proposes that the ore-forming process of the Dongxiangqiao manganese deposit is controlled by both seawater  $CO_3^{2-}$  concentration and sedimentary redox conditions. The ore-forming process can be summarized in following two stages: ① Hydrothermal Mn in deep-water basins migrates towards nearshore  $CO_3^{2-}$  supersaturated shallow-water platforms under reducing conditions; ② When the sedimentary environment transitions from oxic to anoxic conditions, manganese oxides at the sediment/water interface are reduced to release  $Mn^{2+}$ , significantly increasing the dissolved Mn concentration in the water column, promoting the precipitation of manganese-rich carbonate minerals, and forming high-grade manganese ores.

**Key words:** Permian, Gufeng Formation, sedimentary-type manganese deposit, geochemistry, Qiling basin

锰是一种重要的金属元素,广泛应用于钢铁、化学、建材和新能源等诸多领域,因此,锰矿是中国国民经济建设的战略性关键金属矿产之一(王登红, 2019; 鞠建华等, 2022)。中国锰矿床以海相沉积型和表生型为主(付勇等, 2014)。其中,海相沉积型锰矿在中国锰资源总量中占比超过70%,是中国目前勘探开发重点关注的矿床类型(丛源等, 2018)。二叠纪是华南沉积型锰矿发育的重要时期之一,在贵州、安徽和湖南等地形成了一系列碳酸锰矿床(许卫等, 2005; 杨瑞东等, 2009; 廖凤初等, 2016; 石少华等, 2016; 柏道远等, 2020)。以往的研究显示,华南二叠纪海相沉积型锰矿总体具有品位低,单矿体资源量少,矿床数量多的特点(付勇等, 2014)。然而,在局部地区,该时期的锰资源异常丰富,显示出极好的成矿潜力,如贵州遵义铜锣井等大型锰矿床(刘平等, 2008; 汪洋等, 2020)。从成矿预测与找矿潜力评价方面而言,空间上显著的Mn富集差异强调了对该时期锰矿床成矿机理认识的必要性和重要性。

湖南是二叠纪海相沉积型锰矿资源大省,发育典型矿床包括湘南地区的东湘桥锰矿床和水埠头锰矿床等(刘磊等, 2015; 廖凤初等, 2016)。这些矿床的锰矿石主要产于二叠系孤峰组中(石少华等, 2016),与华南其他地区二叠纪锰矿石层位(孤峰组或茅口组)基本一致(谢建成等, 2006; 刘志臣等, 2019)。尽管这些矿床的锰矿石品位通常相对较低( $w(\text{MnO}) < 10\%$ ),但其在近地表风化后形成的氧化

锰资源可以达到工业开采标准。湘南地区拥有45个锰矿床和195个找矿远景区,是中国重要的锰矿开采区(姚敬劬等, 1998)。近年来,湘南地区锰矿床的地质勘查发现,这些矿床中局部存在高品位( $w(\text{MnO}) > 20\%$ )的碳酸锰矿石层,表明该地区具有较好的沉积型锰矿资源找矿潜力。然而,以往对该地区锰矿床的研究多聚焦于母岩风化后形成的表生型矿床(张林等, 2015; Deng et al., 2017),很少关注原生沉积型锰矿床的成因。

本文选取湖南永州东湘桥沉积型锰矿床为研究对象,通过系统的元素和同位素地球化学分析,重点解析锰矿成矿物质来源和沉积氧化还原条件,探讨Mn富集机理及主控因素,建立成矿模式,以期为该地区锰矿资源的进一步找矿勘查与开发提供科学建议,同时也为华南地区二叠纪海洋锰循环与成矿过程提供新的认识。

## 1 地质背景

东湘桥锰矿床位于湖南省永州市西南约40 km处的珠山镇一带,地处华南准地台的桂湘赣褶皱带中的祁零盆地。该地区岩石地层除缺失志留系和新近系外,寒武系—第四系均有发育。其中,古生代滨浅海相碳酸盐岩和硅质碎屑岩在区内广泛出露,中生代—新生代陆相碎屑沉积零星出露(图1a)。受加里东期、印支期和燕山期多期次造山运动影响,区内发育一系列轴向近南北向和北东向的

褶皱和断层(图 1a)。东湘桥锰矿在构造上受北东向斜控制,该向斜核部由二叠系浅海碳酸盐岩和硅质碎屑岩组成,向两翼过渡到石炭系和泥盆系碳酸盐岩夹碎屑沉积,东西两翼地层基本对称发育(图 1b)。锰矿主要赋存于二叠系小江边组和孤峰组碳酸盐岩中,通常呈层状、似层状及透镜状产出,富锰矿物主要由菱锰矿和锰方解石组成,含少量锰白云石。矿区富锰岩系空间上的厚度变化较大,沿向斜轴线,以向斜中部最厚,南北两端较薄,向斜轴线东侧较西侧薄。此外,随着华南地区在中新世晚期—上新世的快速抬升,富锰岩系在地表经风化作用形成了大量高品位氧化锰矿(图 1b),

是该地区锰矿开采的重要矿床类型之一(Deng et al., 2017)。

此次选取的研究剖面(ZK4306)是东湘桥锰矿床 T43 勘探线上的钻孔剖面(图 1b),位于向斜东翼(图 2a)。该钻孔垂直深度为 188 m,自下而上地层依次为二叠系栖霞组、小江边组、孤峰组和龙潭组,以及上覆第四系。其中,栖霞组顶部由灰黑色碳质灰岩组成;小江边组底部为青灰色钙质泥岩,向上变为砖红色和青灰色含铁-锰灰岩,在顶部发育锰矿石层;孤峰组下部为浅灰黑色含锰灰岩,上部为锰矿石层,顶部为钙质泥岩;龙潭组下部为灰黑色泥岩,向上逐渐过渡为粉砂质泥岩(图 2b)。

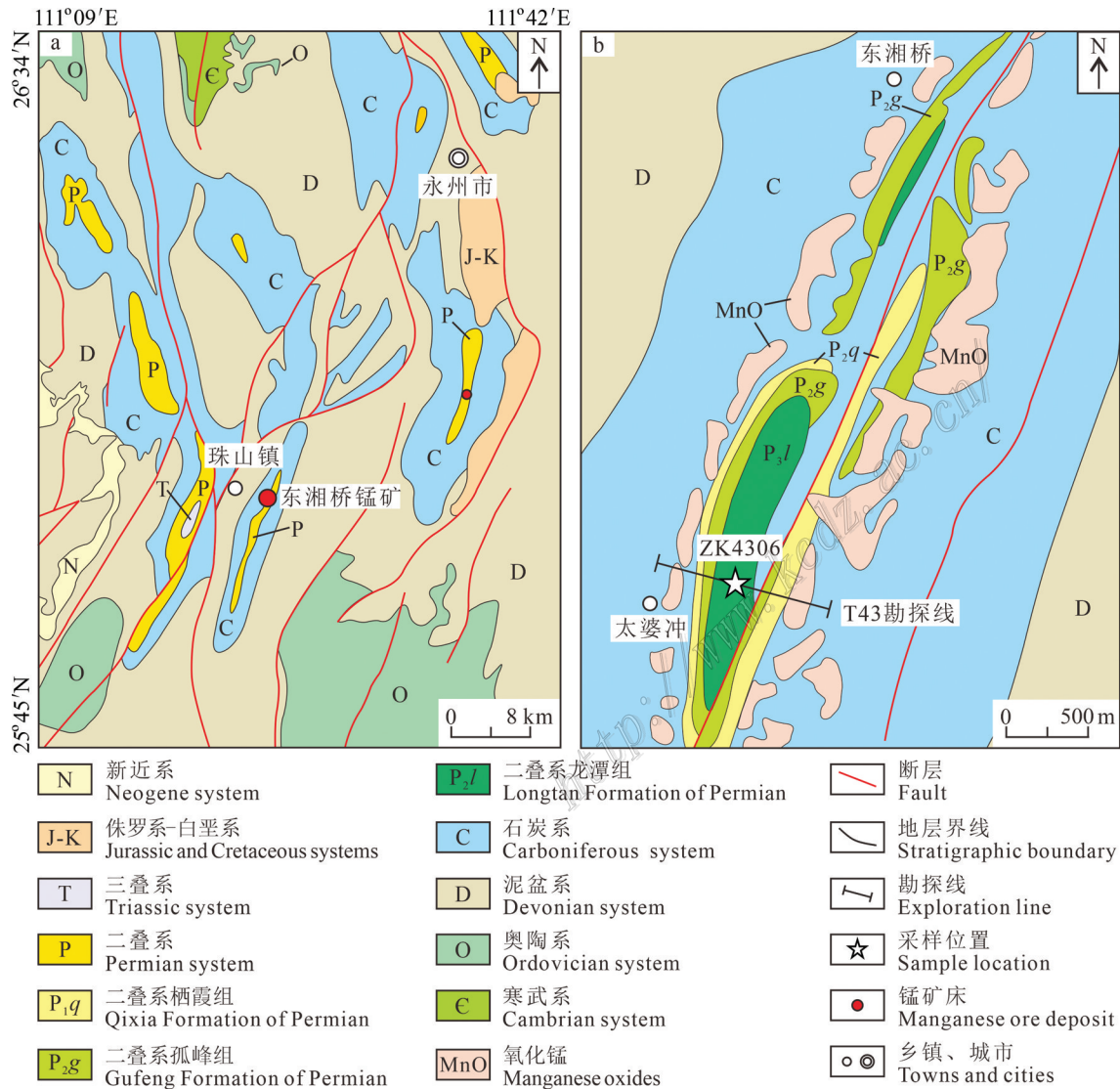


图 1 祁零盆地区域地质图(a)及东湘桥锰矿矿区地质简图(b)(据 Deng et al., 2017 修改)

Fig. 1 Regional geological map of Qiling basin (a) and simplified geologic map (b) of the Dongxiangqiao manganese deposit (modified from Deng et al., 2017)

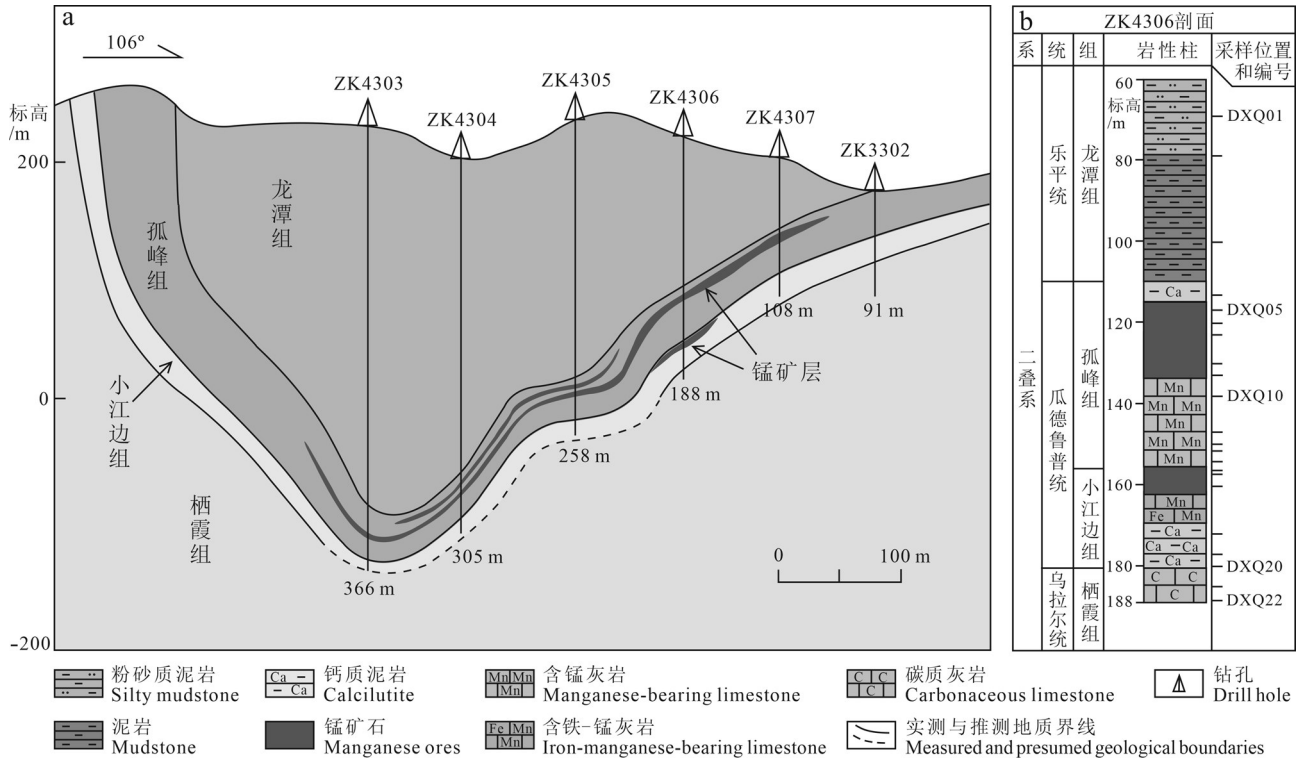


图2 东湘桥矿区T43勘探线剖面地质简图(a)与ZKT4306钻孔岩性柱状图(b)

Fig. 2 Schematic geologic section at T43 exploration line through the Dongxiangqiao ore deposit(a) and lithostratigraphic column of the ZKT4306 borehole(b)

## 2 样品采集及分析方法

### 2.1 样品采集

为了揭示东湘桥锰矿成矿机理及沉积时期海洋沉积环境变化,本文对研究剖面(ZK4306)连续采集了22件岩石样品用于地球化学分析,并对其中2件样品进行了矿物学分析,样品采集位置详见图2b和表1。

所有样品的采集均选取新鲜、无明显蚀变的岩芯区域,以保证地球化学数据的可靠性。岩石样品在玛瑙坩埚中研磨至粉末(小于200目),用于地球化学分析。

### 2.2 分析方法

#### (1) 全岩主、微量元素分析

全岩主、微量元素分析在北京安美科创石油科技有限公司完成。

全岩主量元素测定由两部分组成:①采用重量法测定岩石烧失量,本次实验参照国标(GB/T 14506.34-2019)完成;②熔样制片和上机测试,该部分实验参照国标(GB/T 14506.28-2010)完成。主量

元素含量测定采用荷兰帕纳科(PANalytical)生产的Axios mAX 波长色散X射线荧光光谱仪(XRF)完成。通过重复样和国家标准物质(GSR-4、GSR-5、GSR-6)的测定评估数据的准确性,主量元素分析不确定性小于5%。

微量元素分析首先采用HNO<sub>3</sub>+HF混合酸对全岩粉末样品进行消解,制备待测溶液,之后上机测试,该部分实验参照国标(GB/T 14506.30-2010)完成。溶液样品微量元素在赛默飞公司(Thermo Fisher)生产的Element XR 高分辨率等离子体质谱仪(HR-ICP-MS)上进行测定。通过重复样和国家标准物质(BHVO-2、BCR-2、RGM-2)的测定评估数据质量,微量元素分析精度优于5%。

#### (2) 总有机碳含量分析

总有机碳(TOC)含量分析在中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室的碳硫分析仪(Leco CS744)上完成。称取~100 mg 粉末样品置于渗水坩埚中,加入过量稀盐酸以保证完全去除无机碳,淋洗至中性,并干燥,之后上机测试。重复样和有证参考物质(CRM:Leco 502-899,碳=3.19±

表1 东湘桥锰矿 ZK4306 钻孔岩芯采样表  
Table 1 Sample list of ZK4306 drill cores from the Dongxiangqiao manganese deposit

样品号	岩性	采样孔深/m	地层年代
DXQ01	泥质粉砂岩	69	龙潭组
DXQ02	泥岩	79	
DXQ03	泥岩	100	
DXQ04	钙质泥岩	113	孤峰组
DXQ05	锰矿石	117	
DXQ06	锰矿石	120	
DXQ07	锰矿石	123	
DXQ08	锰矿石	130	
DXQ09	锰矿石	133	
DXQ10	含锰灰岩	138	
DXQ11	含锰灰岩	147	
DXQ12	含锰灰岩	150	
DXQ13	含锰灰岩	152	
DXQ14	含锰灰岩	154	
DXQ15	锰矿石	157	
DXQ16	锰矿石	158	
DXQ17	锰矿石	160	
DXQ18	钙质泥岩	172	小江边组
DXQ19	钙质泥岩	177	
DXQ20	钙质泥岩	180	
DXQ21	碳质灰岩	185	
DXQ22	碳质灰岩	188	栖霞组

0.03%)作为未知样品用于评估数据的准确性,在此次试验过程中,TOC含量的分析误差小于0.2%。

### (3) 碳酸盐碳-氧同位素分析

碳酸盐碳-氧同位素分析在北京安美科创石油科技有限公司完成。在恒温条件下,岩石粉末样品与100%无水磷酸反应生成CO<sub>2</sub>和水,CO<sub>2</sub>经纯化收集后在Thermo Fisher 253 Plus气体稳定同位素质谱仪上测定其碳-氧同位素组成。测试过程中使用碳-氧同位素标准物质(GBW04416和GBW04417)进行数据质量监控,所有测试数据以相对于Pee Dee Belemnite(PDB)的delta符号表示, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 测定值标准偏差均小于0.1‰。为了便于样品与海水之间的氧同位素比较,笔者将 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 转换为相对Standard Mean Ocean Water(SMOW)标准的值,即 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ,转换计算公式参考Coplen等(1983)。

### (4) 扫描电镜-能谱仪分析

富锰矿物的原位观测采用扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)分析进行,该项工作在南方科技大学场发射扫描电镜实验室完成。将岩石样品沿层面切

割至约1 cm×1 cm,并抛光,之后喷金上机测试。扫描电镜型号为Zeiss Sigma 300,搭配EDS为Bruker XFlash 6160。

## 3 分析结果

### 3.1 主、微量元素特征

在整个沉积剖面中,不同岩石类型样品具有明显锰含量差异,表现出较大的变化范围( $w(\text{MnO})=0.06\%\sim 28.78\%$ )。为了便于数据描述和讨论,根据MnO含量和岩性,本文将 $w(\text{MnO})$ 大于10%的样品定义为锰矿石层; $w(\text{MnO})$ 大于1%,小于10%的样品定义为含锰岩层; $w(\text{MnO})$ 小于1%的样品定义为围岩。其中,锰矿石层产于小江边组和孤峰组灰岩中;含锰岩层主要出现于小江边组和孤峰组的含锰灰岩和钙质泥岩中;围岩则由小江边组之下的栖霞组碳质灰岩和孤峰组之上的龙潭组硅质碎屑岩(泥岩和粉砂质泥岩)组成。所有样品的主、微量元素测试结果见表2和表3。

在主量元素组成上,锰矿石层样品( $w(\text{MnO})=11.76\%\sim 28.78\%$ , $n=8$ )具有富Ca,贫Si、K、Na、Al和Ti的特征;围岩( $w(\text{MnO})=0.06\%\sim 0.34\%$ , $n=5$ )中的灰岩样品具有与锰矿石层样品相似的主量元素特征,而硅质碎屑样品则具有富Si、K、Na、Al和Ti,贫Ca,与锰矿石层截然相反;含锰岩层样品( $w(\text{MnO})=1.23\%\sim 8.97\%$ , $n=9$ )具有锰矿石层与硅质碎屑岩之间过渡的特征(图3)。

在微量元素组成上,锰矿石层与含锰岩层具有相似的过渡族金属元素(Co、Ni、Cu、Zn)含量特征,相比之下,围岩样品的Co、Ni含量较低,而Cu、Zn含量与锰矿石层和含锰岩层具有相似的变化范围。氧化还原敏感元素Mo、U、V含量在不同岩层中未表现出显著差异,而Cr含量则具有规律性变化,表现为含锰岩层最高,锰矿石层次之,围岩最低(图3)。

### 3.2 总有机碳含量特征

锰矿石层样品具有低的TOC含量和较小的波动幅度,变化于0.3%~2.1%,平均值为1.1%( $n=8$ )。

在9件含锰岩层样品中,除1件样品(DXQ04)具有较高的TOC含量(9.8%),其余样品均具有低的TOC含量,变化于0.3%~1.6%,与锰矿石层基本一致。相比之下,5件围岩样品具有相对高的TOC含量,变化于0.7%~6.7%,平均值为2.4%。所有样品的总有机碳含量测试结果列于表2。

表2 东湘桥锰矿ZK4306岩石样品主量元素分析结果(w(B)/%)

Table 2 Major elements analytical results (w(B)/%) of rock samples from drill hole ZK4306 of the Dongxiangqiao manganese deposit

样品号	TOC	MnO	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
DXQ01	0.71	0.34	4.16	1.26	1.44	2.39	0.59	69.09	12.62	0.63	0.14
DXQ02	0.98	0.06	5.25	0.73	1.58	3.51	0.78	57.67	21.33	0.73	0.10
DXQ03	1.18	0.21	7.25	0.78	1.36	2.52	0.94	51.60	21.06	0.59	0.10
DXQ04	9.83	2.18	4.14	9.97	1.07	1.75	0.30	44.81	9.51	0.78	0.54
DXQ05	1.75	14.71	3.85	27.11	2.73	0.34	0.13	18.14	2.02	0.14	0.18
DXQ06	0.93	17.01	2.58	31.06	2.76	0.28	0.12	11.00	1.53	0.10	0.26
DXQ07	1.11	14.77	4.16	26.57	2.91	0.39	0.12	18.56	2.16	0.09	0.20
DXQ08	1.89	11.76	7.71	23.32	2.40	0.18	0.08	24.61	1.64	0.07	0.13
DXQ09	2.10	13.94	6.59	20.69	2.10	0.52	0.08	26.90	2.14	0.07	0.11
DXQ10	0.60	8.33	4.93	20.25	2.15	0.29	0.09	37.27	1.34	0.08	0.20
DXQ11	1.21	7.95	6.45	13.91	2.87	0.52	0.10	43.45	3.38	0.16	0.15
DXQ12	0.65	8.49	4.07	16.76	1.30	0.10	0.07	46.60	0.60	0.04	0.28
DXQ13	1.57	4.89	11.02	12.83	2.56	0.40	0.07	43.62	3.70	0.13	0.13
DXQ14	0.32	8.97	8.79	13.50	2.70	0.13	0.09	41.84	2.28	0.08	0.44
DXQ15	0.33	15.39	5.98	18.58	2.55	0.11	0.09	30.16	1.40	0.06	0.58
DXQ16	0.30	14.47	6.02	14.69	2.16	0.35	0.11	36.78	2.64	0.10	0.36
DXQ17	0.26	28.78	3.57	20.13	1.61	0.36	0.08	14.84	1.60	0.08	0.31
DXQ18	0.31	3.85	8.63	7.24	3.29	2.71	0.10	55.32	6.50	0.27	0.14
DXQ19	0.29	1.23	5.27	2.78	1.86	0.60	0.14	77.47	4.15	0.12	0.06
DXQ20	0.35	1.73	1.74	7.62	1.17	0.33	0.09	74.91	2.87	0.10	0.03
DXQ21	6.74	0.25	1.17	17.32	1.27	1.17	0.09	49.95	3.96	0.12	0.48
DXQ22	2.57	0.24	0.94	31.30	7.18	0.64	0.08	19.81	2.61	0.12	0.28

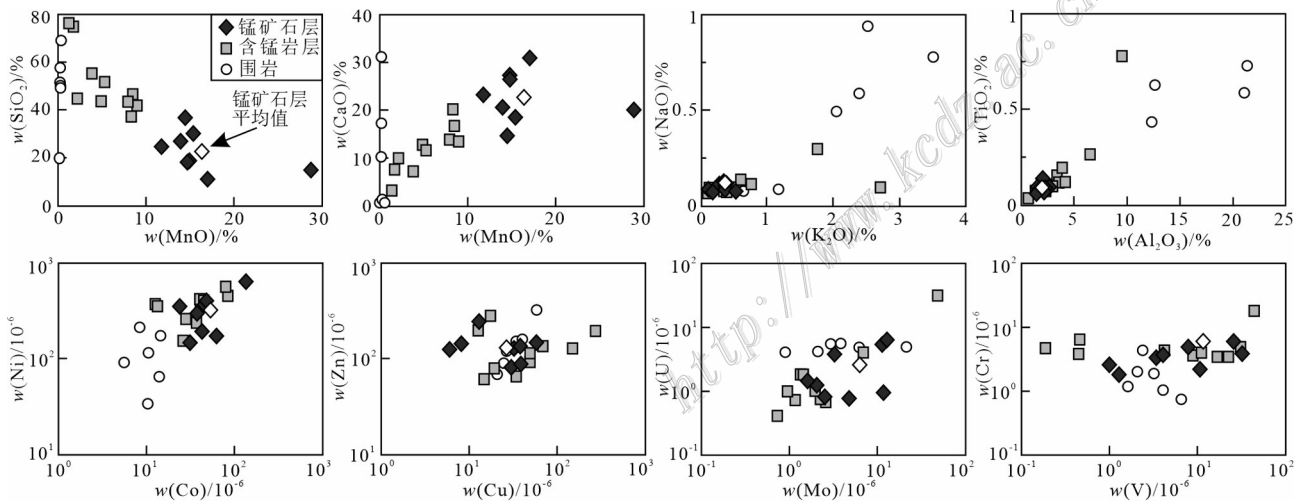


图3 东湘桥锰矿床中富锰岩石与围岩主、微量元素相关性图

Fig. 3 Correlation diagrams of major and trace elements in Mn-rich rocks and country rocks from the Dongxiangqiao manganese deposit

### 3.3 碳-氧同位素特征

对含碳酸盐矿物的19件样品进行碳-氧同位素测试,分析结果列于表3。其中,8件锰矿石层样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SOMW}}$ 值变化范围较窄,分别

为 $-0.2\text{‰}$ ~ $1.4\text{‰}$ (平均值 $0.6\text{‰}$ )和 $19.2\text{‰}$ ~ $21.8\text{‰}$ (平均值 $20.7\text{‰}$ )。9件含锰岩层样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SOMW}}$ 值分别为 $0.7\text{‰}$ ~ $1.9\text{‰}$ (平均值 $1.2\text{‰}$ )和 $18.1\text{‰}$ ~ $23.1\text{‰}$ (平均值 $20.3\text{‰}$ )。在围岩样品中,2件

表 3 东湘桥锰矿 ZK4306 岩石样品微量元素( $w(B)/10^{-6}$ )和碳-氧同位素( $w(B)/\%$ )分析结果Table 3 Analytical results of trace elements ( $w(B)/10^{-6}$ ), carbon and oxygen isotope ( $w(B)/\%$ ) of rock samples from drill hole ZK4306 of the Dongxiangqiao manganese deposit

样品 编号	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	V	Cr	U	Th	Y	Ho	(Y/Ho) <sub>PAAS</sub>	U <sub>EF</sub>	Mo <sub>EF</sub>	V/(V+Ni)	U/Th	$\delta^{13}C_{PDB}$	$\delta^{18}O_{SMOW}$
DXQ01	14.5	175.0	26.5	119.0	0.9	63.3	121.0	4.1	16.3	32.5	1.1	1.1	1.8	0.7	0.3	0.3	*	*
DXQ02	14.0	65.1	24.6	89.0	2.1	118.0	106.0	4.2	20.3	33.9	1.1	1.2	1.1	1.0	0.6	0.2	*	*
DXQ03	10.4	33.8	20.7	68.2	20.9	162.0	76.2	5.0	18.4	30.8	1.1	1.1	1.3	10.0	0.8	0.3	*	*
DXQ04	26.3	161.0	272.0	193.0	46.3	575.0	1811.0	30.9	8.6	74.5	2.0	1.4	17.6	49.3	0.8	3.6	1.1	19.0
DXQ05	42.9	194.0	57.8	146.0	3.2	178.0	486.0	3.8	2.5	39.8	1.0	1.4	10.2	16.1	0.5	1.6	1.0	20.8
DXQ06	31.3	148.0	29.9	80.6	12.6	105.0	352.0	6.4	1.1	35.5	0.9	1.5	22.7	83.4	0.4	5.6	0.7	21.8
DXQ07	62.5	174.0	38.5	87.3	11.1	219.0	229.0	5.4	2.5	46.2	1.1	1.5	13.6	52.0	0.6	2.2	1.4	19.6
DXQ08	23.9	356.0	30.3	127.0	2.0	404.0	606.0	1.3	1.6	29.0	0.8	1.4	4.1	12.5	0.5	0.8	0.7	21.5
DXQ09	37.6	301.0	37.8	134.0	1.6	467.0	392.0	1.5	2.4	35.1	1.0	1.3	3.7	7.5	0.6	0.6	0.4	21.1
DXQ10	28.8	269.0	19.2	79.6	1.2	120.0	437.0	0.7	1.0	29.7	0.8	1.3	3.0	8.7	0.3	0.7	0.9	19.0
DXQ11	44.4	401.0	34.1	64.7	1.4	301.0	364.0	1.8	3.1	37.8	1.0	1.4	2.9	4.3	0.4	0.6	1.1	20.6
DXQ12	37.0	251.0	14.7	60.6	1.0	233.0	397.0	1.0	1.0	29.3	0.8	1.4	9.0	16.0	0.5	1.0	1.9	23.0
DXQ13	42.3	405.0	48.0	114.0	2.0	451.0	504.0	1.1	4.8	40.4	1.2	1.2	1.6	5.3	0.5	0.2	1.8	21.1
DXQ14	84.1	459.0	17.4	278.0	2.5	27.5	388.0	0.7	3.7	39.0	1.0	1.4	1.7	11.1	0.1	0.2	1.0	21.0
DXQ15	46.3	385.0	8.1	142.0	2.5	55.0	184.0	0.8	3.6	55.6	1.5	1.4	3.2	18.0	0.1	0.2	0.3	20.5
DXQ16	135.0	647.0	12.9	242.0	11.5	118.0	375.0	1.0	2.8	57.4	1.5	1.4	2.0	44.1	0.2	0.3	-0.2	20.7
DXQ17	47.9	397.0	6.0	124.0	5.0	46.7	261.0	0.7	1.6	39.0	1.0	1.4	2.5	31.4	0.1	0.5	0.5	19.2
DXQ18	79.6	573.0	12.6	196.0	1.3	368.0	347.0	1.8	6.9	42.0	1.1	1.4	1.5	2.1	0.4	0.3	0.7	18.1
DXQ19	14.0	355.0	149.0	127.0	2.2	27.8	650.0	0.8	2.6	20.5	0.6	1.3	1.0	5.3	0.1	0.3	0.8	19.0
DXQ20	13.3	369.0	48.2	92.8	0.7	15.3	477.0	0.4	1.8	21.5	0.5	1.5	0.8	2.5	0.0	0.2	1.2	18.4
DXQ21	8.4	215.0	58.1	320.0	2.9	75.6	205.0	5.5	1.7	22.2	0.5	1.6	7.6	7.4	0.3	3.2	2.2	19.3
DXQ22	5.6	91.7	40.0	158.0	3.8	82.9	442.0	5.6	1.5	11.9	0.3	1.7	11.6	14.6	0.5	3.7	1.6	22.6

注: \*代表无数据; Mo和U元素富集因子( $Mo_{EF}$ 和 $U_{EF}$ )计算公式参考Algeo等(2020), 标准物质为平均上地壳, 取值来自McLennan, 2001;  $(Y/Ho)_{PAAS}$ 代表相对后太古代澳大利亚页岩(PASS)标准化, PAAS取值来自Taylor等(1985)。

来自于栖霞组灰岩的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 和 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值分别为1.6‰~2.2‰(平均值1.9‰)和19.3‰~22.6‰(平均值20.9‰)。总体而言, 锰矿石层、含锰灰岩和围岩样品具有相似的碳、氧同位素组成。

### 3.4 富锰矿物特征

对东湘桥矿区孤峰组和小江边组2件锰矿石层样品的原位富锰矿物观测结果显示, 二者具有显著的富锰矿物学差异。

其中, 孤峰组锰矿石层样品(DXQ06)中富锰矿物主要为锰方解石, 多呈椭球状, 为岩石的主要矿物组成(图4a), 其内部和边缘可见纯方解石组分, 锰方解石孔隙间发育草莓状黄铁矿(图4b)。小江边组锰矿石层样品(DXQ17)主要由方解石组成, 富锰矿物为菱锰矿, 扫描电镜观测视域内未见其他类型含锰矿物, 这些菱锰矿以集合体形式嵌于方解石之间(图4c), 菱锰矿内部和边缘可见晶型较好、颗粒较大的方解石,

以及半自形黄铁矿发育(图4d)。

## 4 讨论

### 4.1 成矿物质Mn来源

海水中的Mn主要来源于地表风化经河流输入或海底热液输入(Von Damm, 1990; Post, 1999), 在特定的条件下富集于沉积物中形成海相沉积型锰矿床(Maynard, 2010)。在地质历史上, 众多海相沉积型锰矿床形成过程中都伴随着强烈的海底热液活动, 解释为海底热液活动为成矿输送锰质(谢建成等, 2006; 刘平等, 2008; Yu et al., 2016; Zhang et al., 2022)。矿石中元素比例和浓度可用于甄别成矿物质Mn的来源(Nath et al., 1992; Hein et al., 2008)。与热液相关的锰矿床, 其Co/Zn比值通常较低, 约为0.15, 而水成沉积的锰矿的Co/Zn比值通常大于2.5

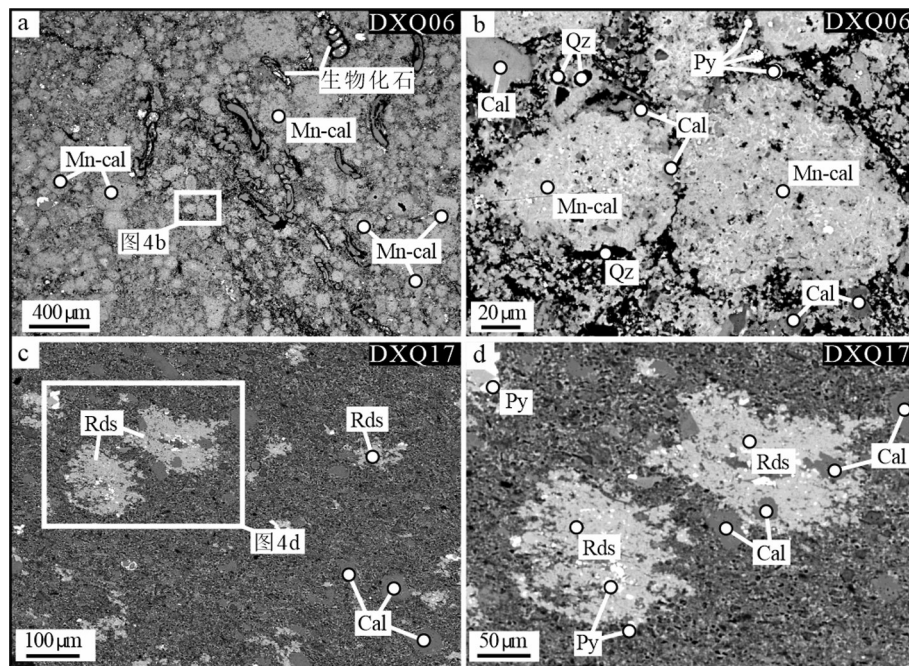


图4 东湘桥锰矿床中富锰矿物扫描电镜照片

a, b. 孤峰组锰矿石层样品; c, d. 小江边组锰矿石层样品

Rds—菱锰矿; Mn-cal—锰方解石; Cal—方解石; Qz—石英; Py—黄铁矿

Fig. 4 Scanning electron microscopy images of manganese rich minerals from the Dongxiangqiao manganese deposit

a, b. The sample of manganese ores from Gufeng Formation; c, d. The sample of manganese ores from Xiaojiangbian Formation

Rds—Rhodochrosite; Mn-cal—Manganocalcite; Cal—Calcite; Qz—Quartz; Py—pyrite

(Toth, 1980)。东湘桥锰矿的Co/Zn比值为0.1~0.7, 平均值为0.4(表3), 明显低于水成沉积, 接近热液沉积, 表明其受到热液流体的影响。通常来说, 在与热液相关的海底喷流沉积型锰矿床中, 由于铁和锰的分馏, 通常会产生高或低的Mn/Fe比值( $0.1 < \text{Mn/Fe} < 10$ ), 而在水成沉积的锰矿床中这一比值接近于1 (Nicholson et al., 1997)。在东湘桥锰矿床中, 含锰岩层和锰矿石层样品的Mn/Fe比值表现出较大的变化范围(0.5~8.9, 平均值2.8, 表2), 与喷流沉积型矿床的Mn/Fe比值相当。在海底喷溢口附近, 由于热液流体中Y的化学行为保守而不与海水完全混合, 导致该环境下形成的锰矿具有高的Y/Ho比值(Bau et al., 1999)。东湘桥锰矿样品Y/Ho比值相对于后太古代黑色页岩(PAAS)标准化后为1.2~1.5(表3), 大于1, 与典型热液流体输入Mn沉积的锰矿床一致(Bau et al., 2014; Josso et al., 2017)。与热液相关的锰矿通常也会富集Cr、Ni和Co等元素, 这主要是由于海底喷发的基性-超基性岩滤出所致(Hein et al., 2008; Sasmaz et al., 2014)。在东湘桥锰矿床中, 相对于含锰层上下的围岩, 含锰层普遍具有高的Cr、

Ni、Co含量(图5)。

在Co-Ni-Zn和Mn-Fe-(Co+Ni+Cu)×10三元图解(图6a、b)中, 东湘桥含锰岩层与锰矿石层样品大多落入热液区域。然而, 在 $(\text{Fe}+\text{Mn})/4-(\text{Cu}+\text{Ni})\times 15-(\text{Zr}+\text{Y}+\text{Ce})\times 100$ 图解(图6c)中, 大多样品显示落入热液与水成混合曲线上, 这表明热液来源的Mn可能在热液口与海水进行了一定程度的混合后在靠近热液口附近沉积, 或是这些热液Mn在海洋中经历了远距离的迁移, 在热液口远端沉积。Al/(Al+Fe+Mn)-Fe/Ti的判别图解(图6d)更倾向支持后一种观点, 表现为大多数含锰和锰矿石样品位于热液端员与水成端员的混合曲线之下, 暗示了热液Mn被大比例海水稀释。综上所述, 东湘桥锰矿床具有热液沉积地球化学特征, 成矿物质Mn主要来源于海底热液流体。

#### 4.2 沉积氧化还原条件

锰是一种多价态金属元素, 其在海洋中的循环过程严格受到氧化还原条件的控制。在氧化条件下,  $\text{Mn}^{2+}$ 在热力学上不稳定, 易形成高价态的锰氧化物或氢氧化物而缓慢沉淀, 导致氧化水体中通常具有低的 $\text{Mn}^{2+}$ 浓度(Calvert et al., 1993; 1996)。在还



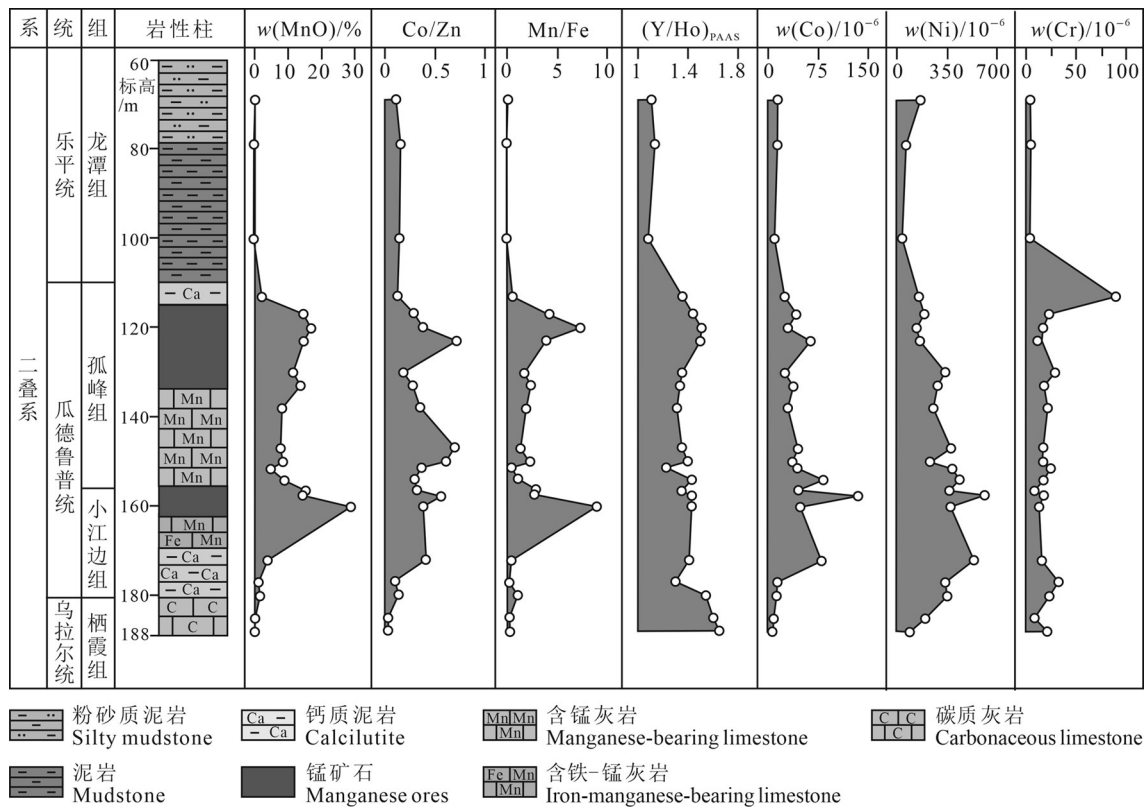


图 5 东湘桥锰矿床 ZK4306 剖面典型元素化学地层

Fig. 5 Chemostratigraphic column of drill hole ZK4306 of the Dongxiangqiao manganese deposit

原条件下, 锰氧化物或氢氧化物被还原形成可溶的  $Mn^{2+}$ , 其通常不会与有机质结合, 也很难形成稳定的锰硫化物, 这使得缺氧水体中通常具有相对高的  $Mn^{2+}$  浓度 (Glasby et al., 1999; Algeo et al., 2004)。在氧化/还原化学界面附近, 锰(氢)氧化物还原溶解释放的  $Mn^{2+}$  部分向上扩散进入到上覆氧化水体, 部分向下进入到下伏缺氧水体中, 使得该化学界面附近具有高的溶解态  $Mn^{2+}$  浓度 (Calvert et al., 1993)。在氧化还原化学分层的海洋中, 当碱度较高时, 缺氧水体中溶解态  $Mn^{2+}$  可以通过交代碳酸盐矿物形成富锰碳酸盐岩矿物, 如锰方解石、锰白云石和菱锰矿等 (Pedersen et al., 1982; Morford et al., 2001; Herndon et al., 2018; Wittkop et al., 2020)。因此, 识别锰矿的沉积氧化还原条件对于理解海相沉积物中锰富集过程至关重要。

海相沉积物中的氧化还原敏感元素富集因子和元素比值是判别沉积氧化还原条件的重要指标 (Algeo et al., 2020)。沉积物的 Mo 和 U 元素富集因子 ( $Mo_{EF}$  和  $U_{EF}$ ) 小于 10 和大于 10 分别代表其沉积于氧化-次氧化和缺氧条件下 (Tribovillard et al.,

2012)。U/Th 比值小于 0.75、0.75~1.25 和大于 1.25 分别代表了氧化、贫氧和次氧化-缺氧沉积环境 (Jones et al., 1994)。V/(V+Ni) 比值小于 0.6、0.6~0.84 和大于 0.84 分别代表氧化-贫氧、次氧化和缺氧沉积环境 (Hatch et al., 1992)。在研究剖面中, 尽管基于各氧化还原指标阈值所指示的沉积环境有所差异, 但它们沉积序列上的变化趋势相对一致, 具体表现为栖霞组沉积晚期, 水体缺氧程度相对较高; 小江边组至孤峰组沉积时期, 水体逐渐由氧化向缺氧转变; 龙潭组沉积早期, 水体则逐渐由缺氧向氧化转变 (图 7)。

小江边组中下部低品位含锰岩层普遍具有低的 TOC 含量, 以及低的  $Mo_{EF}$ 、 $U_{EF}$ 、U/Th 和 V/(V+Ni) 比值, 反映其沉积时氧化还原界面位于沉积水界面之下, 水柱以含氧为特征。而顶部的高品位锰矿石层具有高  $Mo_{EF}$  和 Mo/U 比值 (图 7), 表明其沉积时存在“Fe-Mn 梭效应” (Fe-Mn particulate shuttle effect) (Algeo et al., 2009)。其背后的机制是 Fe-Mn(氢)氧化物在沉积/水界面附近被还原, 将吸附的 Mo 释放出来, 并被沉积物捕获, 造成沉积物中 Mo 相对于 U 的额外富集。这一效应的产生需要氧化/还原界面

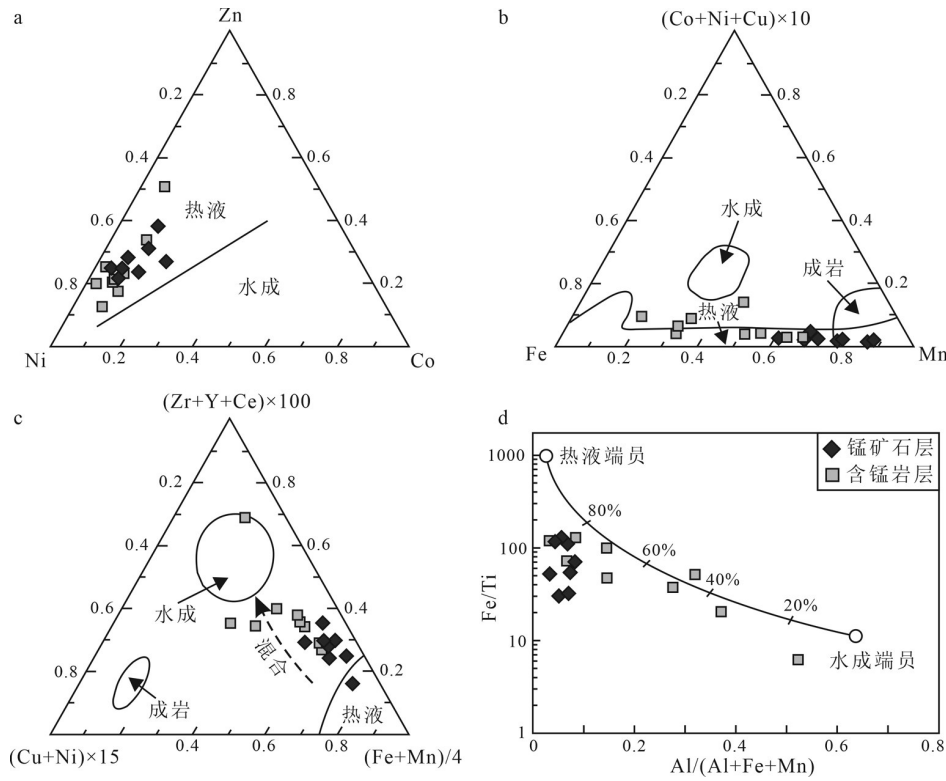


图6 东湘桥锰矿床Mn来源综合判别图

a. Co-Ni-Zn判别图(底图据 Choi et al., 1992 修改); b. Mn-Fe-(Co+Ni+Cu)×10判别图(底图据 Toth, 1980 修改); c. (Fe+Mn)/4-(Cu+Ni)×15-(Zr+Y+Ce)×100判别图(底图据 Josso et al., 2017 修改); d. Al/(Al+Fe+Mn)-Fe/Ti判别图(底图据 Marchig et al., 1982 修改)

Fig. 6 Comprehensive discriminant diagrams of Mn source of the Dongxiangqiao manganese deposit

a. Ternary discriminant diagram of Co-Ni-Zn (base map modified after Choi et al., 1992); b. Ternary discriminant diagram of Mn-Fe-(Co+Ni+Cu)×10 (base map modified after Toth, 1980); c. Ternary discriminant diagram of (Fe+Mn)/4-(Cu+Ni)×15-(Zr+Y+Ce)×100 (base map modified after Josso et al., 2017); d. Al/(Al+Fe+Mn)-Fe/Ti discriminant diagram (base map modified after Marchig et al., 1982)

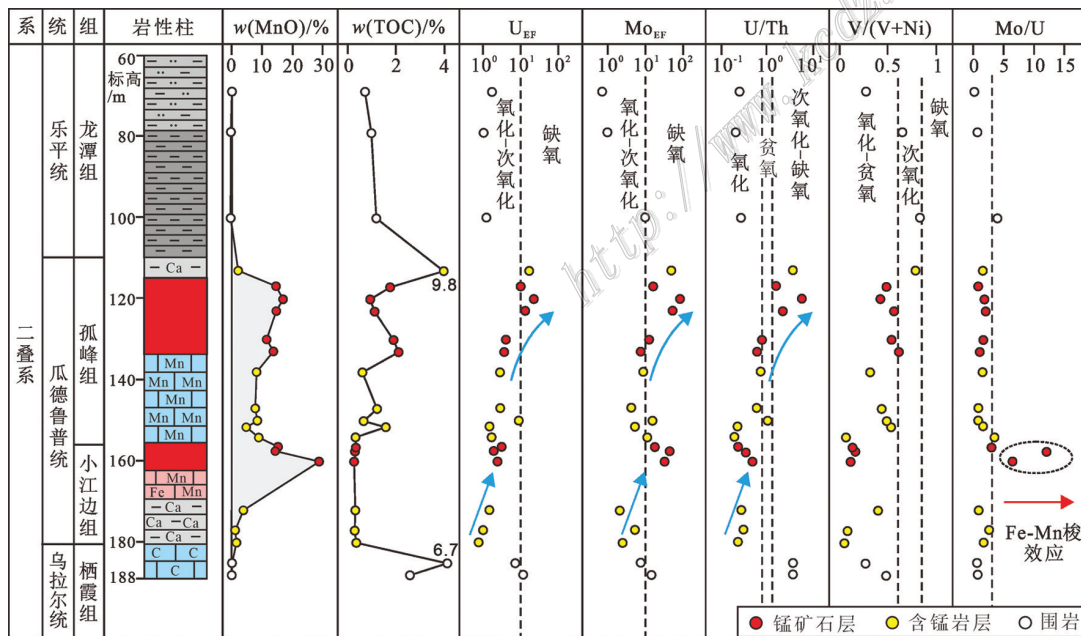


图7 东湘桥锰矿床ZK4306剖面氧化还原化学地层(图例参照图5)

Fig. 7 Redox chemostratigraphy of section ZK4306 in the Dongxiangqiao manganese deposit (legends refer to Fig. 5)

靠近沉积/水界面,通常指示氧化/还原界面在沉积/水界面附近频繁波动的沉积环境(Algeo et al., 2009)。孤峰组下部含锰岩层同样具有相对低的  $Mo_{EF}$ 、 $U_{EF}$ 、 $U/Th$  和  $V/(V+Ni)$  比值,与小江边含锰岩层相似,指示其沉积于氧化环境。相比之下,孤峰组高品位锰矿石层较小江边组具有更高的  $Mo_{EF}$ 、 $U_{EF}$ 、 $U/Th$  和  $V/(V+Ni)$  比值,且不存在“Fe-Mn 梭效应”(图 7),表明其形成于氧化/还原界面位于略高于沉积/水界面的弱缺氧环境。在孤峰组顶部的含锰钙质泥岩层显示出有机质( $TOC=9.8\%$ )和氧化敏感元素高度富集的地球化学特征(图 7),这与栖霞组顶部灰岩相似,指示它们沉积于氧化还原界面位于水柱中,且远离沉积/水界面的强缺氧环境。值得强调的是,强缺氧沉积环境下沉积的栖霞组灰岩和孤峰组钙质泥岩均具有低的  $MnO$  含量。以上结果表明:在东湘桥锰矿床中,高品位锰矿石均形成氧化向缺氧转变的背景下;而低品位含锰岩层则形成于氧化或强缺氧环境(图 7)。

### 4.3 成矿机理与成矿预测

主流观点认为,大多数海相沉积型锰矿最初以锰氧化物形式沉淀,并在早期成岩过程中与有机质反应形成碳酸锰(Maynard, 2010; Yan et al., 2022)。然而,在东湘桥锰矿床中,含锰岩层和锰矿石的无机碳同位素( $\delta^{13}C$ )和氧同位素( $\delta^{18}O$ )特征与围岩(栖霞组灰岩)和典型海相碳酸盐岩相似,明显不同于有机质,且不位于有机质降解演化趋势线上(图 8),表明这些富锰碳酸盐矿物的 C 和 O 主要来自于海水中的

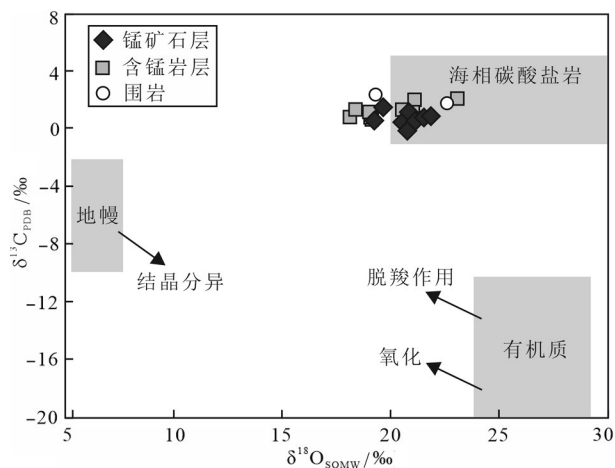


图 8 东湘桥锰矿床  $\delta^{13}C_{PDB}$ - $\delta^{18}O_{SOMW}$  同位素组成(底图据 Xu et al., 2020 修改)

Fig. 8  $\delta^{13}C_{PDB}$ - $\delta^{18}O_{SOMW}$  composition of the Dongxiangqiao manganese deposit (base map modified after Xu et al., 2020)

$HCO_3^{2-}$  或  $CO_3^{2-}$ 。虽然富锰碳酸盐矿物在灰岩中的占比较低可能会导致其碳-氧同位素信号被其他碳酸盐矿物均一化,但富锰层位中普遍低的 TOC 含量难以支持锰氧化物与有机质反应形成碳酸锰的成矿模式,因为该类型锰矿通常与黑色页岩伴生,具有高的 TOC 含量(余文超等, 2020)。此外,在有机质参与反应形成碳酸锰的矿床中,高品位锰矿石层通常形成于沉积环境由缺氧向氧化转变的阶段,这主要是因为缺氧水体中高度富集的可溶  $Mn^{2+}$  在氧化环境下可以形成锰氧化物的沉淀(余文超等, 2020; Dong et al., 2023),这一特征与东湘桥锰矿中高品位锰矿石形成于氧化向缺氧转变的背景相悖。

由于东湘桥锰矿与灰岩伴生,其成矿机理更可能是高碱度(富  $HCO_3^{2-}$  和  $CO_3^{2-}$ )水体环境条件下,受沉积氧化还原条件调控  $Mn^{2+}$  浓度的锰富集成矿过程:① 在氧化条件下(即氧化/还原界面位于沉积/水界面之下),锰(氢)氧化物的沉淀降低水柱中溶解  $Mn^{2+}$  浓度,  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  的竞争优势使得  $Mn^{2+}$  难以形成菱锰矿,取而代之的生成富锰碳酸盐矿物,如锰方解石和锰白云石(图 9a)。尽管锰(氢)氧化物在早期成岩过程中通过还原作用可以释放  $Mn^{2+}$  进入沉积物孔隙水中(Glasby et al., 1999),但平衡溶解度计算表明,孔隙水中溶解锰浓度至少要比氧化环境高 5 个数量级才能形成锰碳酸盐矿物(Pedersen et al., 1982)。这共同导致氧化环境下形成低品位含锰灰岩;② 在弱缺氧条件下(即氧化还原界面位于沉积/水界面附近),锰(氢)氧化物在沉积/水界面附近被还原,导致沉积/水界面附近的溶解  $Mn^{2+}$  浓度显著提高,形成大量 Mn-Ca 混合相的富锰碳酸盐矿物(图 9b),例如孤峰组锰矿石层中出现的大量锰方解石(图 4a、b)。化学界面附近异常高的溶解  $Mn^{2+}$  浓度甚至允许纯的菱锰矿沉淀,例如小江边组锰矿石层中观察的菱锰矿富集(图 4c、d);③ 在强缺氧环境下(氧化/还原界面位于水柱中,且远离沉积/水界面),锰(氢)氧化物在氧化/还原界面附近被还原成  $Mn^{2+}$  释放回水柱,大部分被重新氧化,仅有少量的  $Mn^{2+}$  可以结合到碳酸盐矿物中。即使缺氧水柱中积累了大量溶解  $Mn^{2+}$ ,其浓度也通常很难达到菱锰矿沉淀的水平(Calvert et al., 1993),更多是形成富锰沉积物(Herndon et al., 2018; Wittkop et al., 2020),难以达到矿床级别(图 9c)。在这种水体  $CO_3^{2-}$  过饱和的模式下,沉积环境由氧化向缺氧转变所导致的锰氧化物在沉积/水界面溶解释放  $Mn^{2+}$  是 Mn 富集成矿的关键性

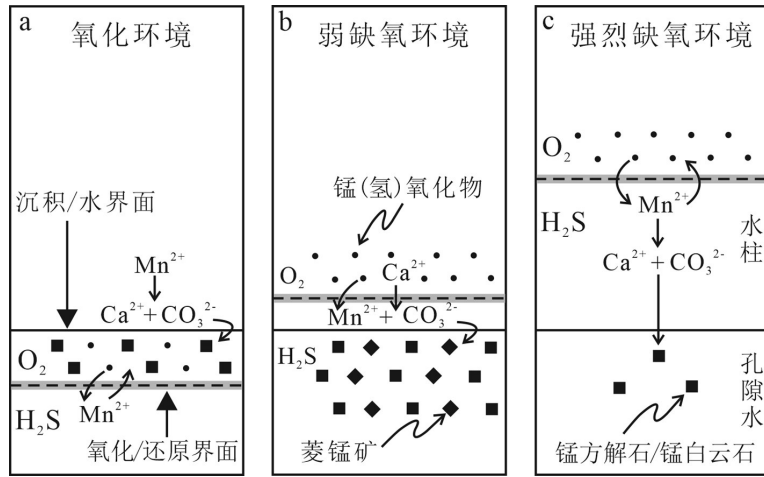


图9 东湘桥锰矿床Mn富集机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of Mn enrichment mechanism of the Dongxiangqiao Manganese deposit

因素。特别是,当氧化/还原界面在沉积水界面附近波动时,Fe-Mn(氢)氧化物还原形成的“Fe-Mn 梭效应”会极大地提高  $Mn^{2+}$  供给,形成高品位锰矿,这也是东湘桥锰矿床中小江边组顶部Mn高度富集的原因。

从沉积相来说,东湘桥锰矿赋存于灰岩中,表明其沉积于浅水台地环境。正如前文所述,锰矿中的Mn主要来源于海底热液流体,且与海水经历了一定程度的混合,东湘桥锰矿床可能位于热液口远端的位置,这与沉积相所指示浅水台地相沉积一致。因此,东湘桥锰矿床成矿模式可以概况为以下过程:深水盆地的含Mn热液在还原条件下以可溶的  $Mn^{2+}$  形式向近岸浅水环境迁移,在  $CO_3^{2-}$  过饱和的浅水台地区,沉积氧化还原条件变化影响水柱中溶解  $Mn^{2+}$  浓

度,进而形成富锰碳酸盐矿物(图10)。在这种成矿模式中,台地环境下海水中过饱和  $CO_3^{2-}$  是Mn富集成矿重要前提,沉积氧化还原条件则决定了矿石的品位高低,沉积环境由氧化向缺氧转变的时期是有利成矿期。在成矿预测方面,优质靶区可以进一步向深水盆地探索,这主要基于以下几方面考虑:一是东湘桥锰矿床远离热液口,更浅水区域Mn的供给有限,难以形成高品位矿石;二是东湘桥锰矿中低品位含锰岩层厚度大,且多形成于氧化环境下,由于水体中溶解氧由浅水向深水区存在浓度梯度,理论上在深水区会存在更有利于Mn富集的由氧化向缺氧转变的过渡带;三是深水区域缺氧水体富集  $Mn^{2+}$ ,且具有较高的有机碳埋藏,在底水出现氧化时可以形成锰

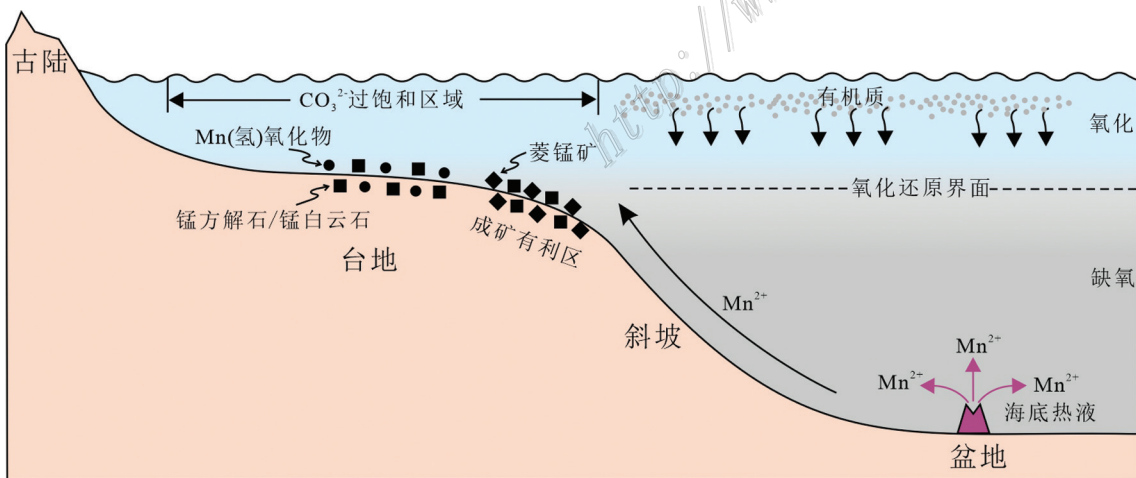


图10 湘南地区东湘桥沉积型锰矿床成矿模式图

Fig. 10 Model for deposition of the Dongxiangqiao sedimentary-type manganese deposit in the southern Hunan region

氧化物沉淀,并在成岩过程中与有机质反应形成碳酸锰,这类海相锰矿床在地质历史时期十分常见,且锰矿石品位和资源储量均较好。

## 5 结 论

(1) 东湘桥锰矿床的成矿物质 Mn 主要来源于海底热液,  $Mn^{2+}$  经历了远距离迁移。在远离深水盆地热液口的浅水台地,海水  $CO_3^{2-}$  过饱和的地区是 Mn 富集成矿的有利场所。

(2) 沉积氧化还原条件控制了东湘桥矿区锰矿石的品位。在氧化条件下,锰(氢)氧化物的沉积降低水柱中溶解  $Mn^{2+}$  浓度,限制富锰碳酸盐矿物的大量沉淀,形成低品位含锰灰岩。在弱缺氧环境下,锰(氢)氧化物在沉积/水界面附近还原释放  $Mn^{2+}$ , 提高水柱中溶解 Mn 浓度,导致大量富锰碳酸盐矿物沉淀,甚至生成纯的菱锰矿,形成高品位锰矿石层。在强缺氧环境下,由于氧化/还原界面远离沉积/水界面,水柱中的溶解  $Mn^{2+}$  浓度不足以支持大量富锰碳酸盐矿物沉淀,最终形成富锰沉积物,达不到矿床级别。

(3) 东湘桥锰矿成矿机理不同于成岩过程中锰氧化物与有机质反应形成碳酸锰的典型海相锰矿,是一种成因较为特殊的锰矿床。基于东湘桥锰矿床成矿机理,笔者认为该地区高品位锰矿找矿靶区应向斜坡-盆地深水相沉积进一步探索。

**致 谢** 感谢湖南省地球物理地球化学调查所伍德娣、李睿在野外调查采样过程中的无私帮助!感谢北京安美科创石油科技有限公司在室内测试分析过程中的大力支持!感谢南方科技大学地球与空间科学系陈晓东博士后在岩矿鉴定方面提供的帮助!最后,感谢两位匿名审稿专家提出的宝贵建议!

## References

Algeo T J and Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems[J]. *Chemical Geology*, 206: 289-318.

Algeo T J and Tribouillard N. 2009. Environmental analysis of Paleooceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation[J]. *Chemical Geology*, 268: 211-225.

Algeo T J and Li C. 2020. Redox classification and calibration of redox thresholds in sedimentary systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 287: 8-26.

Bai D Y, Tang F P, Li B, Zeng G Q, Li Y M and Jiang W. 2020. Summary of main mineralization events in Hunan Province[J]. *Geology in China*, 49(1): 151-180(in Chinese with English abstract).

Bau M and Dulski P. 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater[J]. *Chemical Geology*, 155: 77-90.

Bau M, Schmidt K, Koschinsky A, Hein J, Kuhn T and Usui A. 2014. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium[J]. *Chemical Geology*, 381: 1-9.

Calvert S E and Pedersen T F. 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic sediments: Implications for the geological record[J]. *Marine Geology*, 113: 67-88.

Calvert S E and Pedersen T F. 1996. Sedimentary geochemistry of manganese: Implications for the environment of formation of manganese black shales[J]. *Economic Geology*, 91: 36-47.

Choi J H and Hariya Y. 1992. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, northeastern Hokkaido, Japan[J]. *Economic Geology*, 87: 1265-1274.

Cong Y, Dong Q J, Xiao K Y, Chen J P, Gao Y B and Yin J N. 2018. Characteristics and predicted of Mn resources in China[J]. *Earth Science Frontiers*, 25(3): 118-137(in Chinese with English abstract).

Coplen T B, Kendall C and Hopple J. 1983. Comparison of stable isotope reference samples[J]. *Nature*, 302: 236-238.

Deng X D and Li J W. 2017. Mineralogy and  $^{40}Ar/^{39}Ar$  geochronology of supergene Mn-oxides in the Dongxiangqiao deposit, Hunan Province, South China[J]. *Mineralogy and Petrology*, 111: 253-265.

Dong Z G, Peng Z D, Robbins L J, Konhauser K O, Zhang B L, Zhang L C, Li J, Li W J, Zhang L and Wang C L. 2023. Episodic ventilation of euxinic bottom waters triggers the formation of black shale-hosted Mn carbonate deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 341: 132-149.

Fu Y, Xu Z G, Pei H X and Jiang R. 2014. Study on metallogenic regularity of manganese ore deposits in China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 488(12): 2192-2207(in Chinese with English abstract).

Glasby G P and Schulz H D. 1999.  $E_h$ , pH diagrams for Mn, Fe, Co, Ni, Cu and As under seawater conditions: Application of two new types of  $E_h$ , pH diagrams to the study of specific problems in marine geochemistry[J]. *Aquatic Geochemistry*, 5: 227-248.

Hatch J R and Leventhal J S. 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) stark shale member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U. S. A[J]. *Chemical Geology*, 99: 65-82.

Hein J R, Schulz M S, Dunham R E, Stern R J and Bloomer S H. 2008. Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Mariana and southern Izu-Bonin arc system, western Pacific[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 113: 1-29.

- Herndon E M, Havig J R, Singer D M, McCormick M L and Kump L R. 2018. Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redoxstratified Fayetteville Green Lake[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 231: 50-63.
- Jones B and Manning D A. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of Palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 111: 111-129.
- Josso P, Pelleter E, Pourret O, Fouquet Y, Etoubleau J, Cheron S and Bollinger C. 2017. A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits using high field strength and rare earth elements[J]. *Ore Geology Reviews*, 87: 3-15.
- Ju J H, Zhang Z Z, Pan Z S, Che D and Li H M. 2022. Determination of mineral resources in China's strategic emerging industries and analysis of the demand of the "14th five year plan" [J]. *China Mining Magazine*, 31(9): 1-11(in Chinese with English abstract).
- Liao F C and Luo Y Z. 2016. Genesis and prospecting direction of manganese carbonate ore in Qiling basin[J]. *Modern Mining*, 564(4): 146-150(in Chinese).
- Liu L, Liu M and Hu X T. 2015. Geological characteristics and metallogenic analysis of Shuibutou Manganese deposit in Hunan Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 35(Supp.): 898-899: 151-180(in Chinese).
- Liu P, Liao Y C, Yin K H, Ye D S, Zhu H, Han Z H and Yang G L. 2008. Hydrothermal sedimentary manganese deposits associated to volcanic activities-Permian manganese deposit in Guizhou[J]. *Geology in China*, 35(5): 992-1006(in Chinese with English abstract).
- Liu Z C, Zhou Q, Yan J X, Wang Y, Chen D, Zhong Y L and Qin X J. 2019. Structure of Zunyi rift basin in Guizhou Province during the Permian and its controlling on manganese deposits[J]. *Journal of Palaeogeography(Chinese Edition)*, 21(3): 517-526(in Chinese with English abstract).
- Marchig V, Gundlach H, Möller P and Schley F. 1982. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments[J]. *Marine Geology*, 50: 241-256.
- Maynard J B. 2010. The chemistry of manganese ores through time: A signal of increasing diversity of Earth-surface environments[J]. *Economic Geology*, 105: 535-552.
- McLennan S M. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2: 1-24.
- Morford J L, Russell A D and Emerson S. 2001. Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediments, Saanich Inlet, BC[J]. *Marine Geology*, 174: 355-369.
- Nath B N, Balaram V, Sudhakar M and Plüger W L. 1992. Rare earth element geochemistry of ferromanganese deposits from the Indian Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 38:185-208.
- Nicholson K, Nayak V K and Nanda J K. 1997. Manganese ores of the Ghorajhor-Monmunda area, Sundergarh district, Orissa, India: Geochemical evidence for a mixed Mn source[J]. *Geological Society London Special Publications*, 119:117-121.
- Pedersen T F and Price N B. 1982. The geochemistry of manganese carbonate in Panama Basin sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 59-68.
- Post J E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96: 3447-3454.
- Sasmaz A, Türkyilmaz B, Öztürk N, Yavuz F and Kumral M. 2014. Geology and geochemistry of Middle Eocene Maden complex ferromanganese deposits from the Elazığ - Malatya region, eastern Turkey[J]. *Ore Geology Reviews*, 56: 352-372.
- Shi S H, Tang F P, Luo X Y and Chen J F. 2016. Geological environment and mineralization of sedimentary manganese deposit in Hunan Province[J]. *Geology and Exploration*, 52(2): 209-219(in Chinese with English abstract).
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution: An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publishing. 1-312.
- Toth J R. 1980. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 91: 44-54.
- Tribouillard N, Algeo T J, Baudin F and Riboulleau A. 2012. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation-applications to Mesozoic paleoceanography[J]. *Chemical Geology*, 324: 46-58.
- Von Damm K L. 1990. Seafloor hydrothermal activity: Black smoker chemistry and chimneys[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 18: 173-204.
- Wang D H. 2019. Study on critical mineral resources: Significance of research, determination of types, attributes of resources, progress of prospecting, problems of utilization, and direction of exploitation[J]. *Acta Geologica Sinica*, 93(6): 1189-1209(in Chinese with English abstract).
- Wang Y, Liu Z C, Chen D, Xiao L and Xiao L. 2020. Characteristics of metallogenic formation, basin prototype and manganese facies belt of the Permian Maokou Formation in Zunyi area, Guizhou Province[J]. *Journal of Palaeogeography*, 22(5): 989-1000(in Chinese with English abstract).
- Wittkop C, Swanner E D, Grengs A, Lambrecht N and Katsev S. 2020. Evaluating a primary carbonate pathway for manganese enrichments in reducing environments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 538: 116-201.
- Xu H, Gao J, Yang R, Du L J, Liu Z, Chen J, Feng K and Yang G. 2020. Genesis for rare earth elements enrichment in the Permian manganese deposits in Zunyi, Guizhou Province, SW China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 94: 90-102.
- Xu J C, Du J G, Xu W and Yang X Y. 2006. The geological and geochemical characteristics of manganese-bearing sequences of Guichi, Anhui Province, East China[J]. *Geological Review*, 52(3): 396-408(in Chinese with English abstract).
- Xu W, Yue S C, Du J G, Wu L B, Sun C Y, Wang Y S and Tao Q Y.

2005. Stable isotope characteristics of the manganese-bearing rock series of the Permian Gufeng Formation in the Guichi area, Anhui, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 24(8): 778-782(in Chinese with English abstract).
- Yan H, Pi D H, Jiang S Y, Mao J W, Xu L G, Yang X Q, Hao W D, Mänd K, Li L, Konhauser K O and Robbins L J. 2022. Mineral paragenesis in Paleozoic manganese ore deposits: Depositional versus post-depositional formation processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 325: 65-86.
- Yang R D, Cheng M L and Wei H R. 2009. Geochemical characteristics and origin of a manganese deposit in the Middle Permian Maokou Formation in Shuicheng, Guizhou, China[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 33(4): 613-619(in Chinese with English abstract).
- Yao J Q, Su C G and Peng S G. 1998. The paleo-structural manganese basin and manganese ore prospecting in central and southern Hunan[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press. 193-203(in Chinese).
- Yu W C, Algeo T J, Du Y S, Maynard B, Guo H, Zhou Q, Peng T, Wang P and Yuan L J. 2016. Genesis of Cryogenian Datangpo manganese deposit: Hydrothermal influence and episodic post-glacial ventilation of Nanhua Basin, South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 459: 321-337.
- Yu W C, Du Y S, Zhou Q, Wang P, Qi L, Xu Y, Jin S, Pan W, Yuan L J, Xie X F and Yang B N. 2020. Coupling between metallogenesis of the Cryogenian Datangpo-type manganese deposit in South China and major geological events[J]. *Journal of Palaeogeography (Chinese Edition)*, 22(5): 855-871(in Chinese with English abstract).
- Zhang B L, Lü Z C, Dong Z G, Zhang X, Yu X F, Li Y S, Zhen S M and Wang C L. 2022. Source characteristics of the Carboniferous Ortokarnash Manganese deposit in the western Kunlun Mountains[J]. *Minerals*, 12: 1-24.
- Zhang L, Peng Y and Xing X D. 2015. Geological and geochemical characteristics and geological implication of Shuibutou manganese deposit, Qiyang-Lingling basin[J]. *Land & Resources Herald*, 12(1): 9-14(in Chinese with English abstract).
- 事件纲要[J]. *中国地质*, 49(1): 151-180.
- 丛源,董庆吉,肖克炎,陈建平,高永宝,阴江宁. 2018. 中国锰矿资源特征及潜力预测[J]. *地学前缘*, 25(3):118-137.
- 付勇,徐志刚,裴浩翔,江冉. 2014. 中国锰矿成矿规律初探[J]. *地质学报*, 88(12): 2192-2207.
- 鞠建华,张照志,潘昭帅,车东,李厚民. 2022. 我国战略性新兴产业矿产厘定与“十四五”需求分析[J].*中国矿业*, 31(9): 1-11.
- 廖凤初,罗益周. 2016. 祁零盆地碳酸锰矿成因及找矿方向[J]. *现代矿业*, 564(4): 146-150.
- 刘磊,刘明,胡雪涛. 2015. 湖南水埠头锰矿地质特征及成矿分析[J]. *矿物学报*, 35(增): 898-899.
- 刘平,廖友常,殷科华,叶德书,朱华,韩忠华,杨光龙. 2008. 与火山活动有关的热液沉积锰矿——以贵州二叠纪锰矿为例[J]. *中国地质*, 35(5): 992-1006.
- 刘志臣,周琦,颜佳新,汪洋,陈登,钟月丽,秦先进. 2019. 二叠纪贵州遵义次级裂谷盆地结构及其对锰矿的控制作用[J]. *古地理学报*, 21(3): 517-526.
- 石少华,唐分配,罗小亚,陈剑锋. 2016. 湖南省沉积型锰矿地质环境及成矿作用[J]. *地质与勘探*, 52(2): 209-219.
- 汪洋,刘志臣,陈登,肖林,肖亮. 2020. 贵州遵义二叠系茅口组锰矿成矿建造、盆地原型及锰矿相带特征[J]. *古地理学报*, 22(5): 989-1000.
- 王登红. 2019. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向[J]. *地质学报*, 93(6): 1189-1209.
- 谢建成,杜建国,许卫,杨晓勇. 2006. 安徽贵池地区含锰岩系地质地球化学特征[J]. *地质论评*, 52(3): 396-408.
- 许卫,岳书仓,杜建国,吴礼彬,孙乘云,王有生,陶启云. 2005. 安徽贵池地区二叠纪孤峰组含锰岩系稳定同位素特征[J]. *地质通报*, 24(8): 778-782.
- 杨瑞东,程玛莉,魏怀瑞. 2009. 贵州水城二叠系茅口组含锰岩系地质地球化学特征与锰矿成因分析[J]. *大地构造与成矿学*, 33(4): 613-619.
- 姚敬劬,苏长国,彭三国. 1998. 湘中湘南古构造成锰盆地及锰矿找矿[M]. 北京:冶金工业出版社. 193-203.
- 余文超,杜远生,周琦,王萍,齐靓,徐源,靳松,潘文,袁良军,谢小峰,杨炳南. 2020. 华南成冰纪“大塘坡式”锰矿沉积成矿作用与重大地质事件的耦合关系[J]. *古地理学报*, 22(5): 855-871.
- 张林,彭昱,邢旭东. 2015. 祁零盆地水埠头锰矿床的地质地球化学特征及意义[J]. *国土资源导刊*, 12(1): 9-14.

#### 附中文参考文献

柏道远,唐分配,李彬,曾广乾,李银敏,姜文. 2020. 湖南省成矿地质