

湘西民乐地区大塘坡组锰矿沉积氧化还原条件

——来自矿物学和地球化学特征的约束

王勇^{1,2}, 文春华¹, 谭静强², 曹创华¹, 丁永刚², 曾广乾¹, 王灵珏¹, 谢文泉³, 黄乐清¹

1.湖南省地质调查所, 长沙 410014

2.中南大学地球科学与信息物理学院, 长沙 410083

3.湖南科技大学地球科学与空间信息工程学院, 湖南湘潭 411201

摘要 【目的】湘西地区广泛发育新元古代海相沉积型锰矿床, 深入研究这些锰矿的沉积氧化还原条件有助于揭示其成矿机理, 约束成矿期海洋锰循环过程, 为区域成矿潜力评估提供理论支撑。【方法】对湘西民乐地区南华系大塘坡组的 16 件不同品位锰矿样品开展了矿物学、元素地球化学和无机碳同位素分析。【结果】矿物学和碳同位素分析显示: 高品位 ($MnO > 20\%$) 和中等品位 ($10\% < MnO < 20\%$) 锰矿中富锰矿物以半自形粒状微晶 ($< 5 \mu m$) 菱锰矿为主, 相对富集轻的碳同位素 ($\delta^{13}C = -10.4\text{‰} \sim -8.3\text{‰}$); 而低品位 ($MnO < 10\%$) 锰矿中则以大粒径 ($> 20 \mu m$) 半自形板片状菱锰矿为主, 相对富集重的碳同位素 ($\delta^{13}C = -7.4\text{‰} \sim -5.3\text{‰}$)。黄铁矿形貌和元素地球化学指标分析显示: 高品位锰矿沉积于氧化环境, 中等品位锰矿沉积于贫氧环境, 低品位锰矿沉积于缺氧环境。此外, 高品位锰矿具有高 Eu^* 值和高 Fe/Ti 比值等热液沉积地球化学特征。【结论】中—高品位锰矿中菱锰矿由初始沉淀的锰氧化物在成岩过程中与有机质反应形成; 低品位锰矿中的菱锰矿则可能是在高碱度条件下, 水体中 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 直接结合形成。黔东北深水盆地的气—热液喷溢活动可能为湘西地区锰矿床形成提供了 Mn^{2+} 来源, 而盆地底水氧化则是该地区锰富集成矿的关键控制因素。

关键词 新元古代; 沉积型锰矿; 氧化还原指标; 碳同位素; 热液活动

第一作者简介 王勇, 男, 1987 年出生, 博士, 工程师, 沉积地球化学, E-mail: wangyong5020@126.com

通信作者 文春华, 男, 1982 年出生, 博士, 正高级工程师, 金属矿床成矿机理, E-mail:

herowch2004@163.com

中图分类号 P512.2 P534.1 **文献标志码** A

0 引言

海相沉积型锰矿是一种重要的锰矿床类型, 其资源储量大, 具有重要的经济价值, 是锰矿资源勘探与开发的重要类型之一^[1-3]。新元古代是地球历史上重要的海相沉积型锰矿成矿时期之一, 全球多个地区形成了大量锰矿床^[4]。在华南地区, Sturtian 冰期结束后 (667~664 Ma) 形成的海相沉积型锰矿主要赋存于南华系大塘坡组黑色页岩中, 被称为“大塘坡式”锰矿^[5-6]。近年来, 一系列大型—超大型的大塘坡式锰矿床在黔东北地区相继被发现, 新增锰矿资源储量超过 7 亿吨, 极大地提升了我国锰资源优势^[7-8]。

锰 (Mn) 具有多个可变价态, 是一种典型的氧化还原敏感金属元素^[9]。海水中的 Mn

收稿日期: 2024-09-10; 收修改稿日期: 2025-02-03

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFC0601506); 湖南省自然资源厅科技计划 (HBZ20240128) [Foundation: National Key Research and Development Program of China, No. 2017YFC0601506; Research Foundation of the Department of Natural Resources of Hunan Province, No. HBZ20240128]

主要以可溶的 Mn^{2+} 和 $MnCl^+$ 形式存在, 在氧化条件下, 低价态的 Mn^{2+} 易被氧化成高价态固相锰(氢)氧化物而缓慢沉淀^[10]。然而, 当锰(氢)氧化物进入氧化还原界面之下的缺氧环境中时则会被快速还原成 Mn^{2+} ^[11-12]。这样的地球化学行为使得 Mn 在海洋中具有较强可迁移性, 且严格受到水体氧化还原状态的控制^[9]。海相沉积型锰矿床中富锰矿物大多为还原态的碳酸锰(菱锰矿), 并常与黑色页岩系伴生^[4,13]。通常认为, 碳酸锰矿由最初沉积在含氧水柱下的锰氧化物经历成岩还原转化而来^[4,10,14]。但是, 也有部分研究显示, 在高碱度条件下, 缺氧水体中的 Mn^{2+} 也可以与 CO_3^{2-} 结合直接形成富锰沉积物^[15-16], 甚至锰矿床^[17-18]。在上述两种成因中, 缺氧水体对可溶 Mn^{2+} 的高亲和性为成矿物质 Mn 的预富集提供了有利条件, 被视为海相沉积型锰矿床形成的关键因素之一^[19-20]。因此, 厘清海相沉积型锰矿床的初始沉积氧化还原条件是充分理解成矿期海洋 Mn 循环与富集成矿过程的重要前提, 对于区域成矿潜力评估至关重要。

关于华南大塘坡组的沉积氧化还原条件已经开展了大量研究。基于元素、同位素和铁组分等地球化学指标的研究显示, 黑色页岩普遍沉积于缺氧环境^[21-24], 大多数锰矿形成于贫氧或氧化环境^[25-29], 部分锰矿沉积于缺氧条件, 且通常具有较高的品位^[30-33]。以上研究多集中于贵州东北部“大塘坡式”锰矿区, 其在古地理位置上位于或靠近南华裂谷深水盆地天然气或热液喷溢口^[19,34]。研究显示, 成矿期的海底天然气和热液喷溢事件不仅为锰矿床的形成提供了重要的物质基础(Mn^{2+})^[5,19], 同时, 其释放的还原性气体(如 CH_4 和 H_2S 等)也导致水体持续缺氧^[35-36]。冰后期强烈的气候波动、海底通风和天然气/热液喷溢活动的叠加可能导致该地区锰矿沉积于多种氧化还原条件之下^[24,33,36], 这种多变的沉积氧化还原条件在同一矿床中均十分常见^[37-38]。湘西地区位于黔东北“大塘坡式”锰矿区北东向延伸带, 发育一系列中型—大型锰矿床, 如民乐锰矿床、烂泥田锰矿床等^[39]。该地区的大塘坡式锰矿的沉积氧化还原条件仍缺少约束, 限制了对其成矿机理的认识。此外, 在古地理上, 湘西地区靠近古陆, 以浅水相沉积为主^[40], 这为了解南华盆地新元古代近岸浅水地区的锰富集成矿过程提供了契机。

为此, 本文选择湘西民乐地区不同品位锰矿样品开展矿物学和地球化学分析, 以期充分揭示其沉积氧化还原条件, 探讨其成矿机理, 进一步完善华南新元古代“大塘坡式”成矿模式, 同时, 也为该地区锰矿资源勘探提供理论依据。

1 地质背景

在新元古代中期(850~820 Ma), 扬子地块与华夏地块拼合形成统一的华南大陆^[41-42]。随后, 在新元古代中晚期(820~680 Ma), 受 Rodinia 超大陆裂解事件影响, 华南大陆快速转入多幕式伸展裂谷构造发育期, 沿早先拼合带形成多期次裂谷盆地^[43-44]。其中, 南华纪早期(~720 Ma)的裂解活动导致上扬子东南缘的南华裂谷盆地进一步发展, 形成北东东走向的五峰和雪峰次级裂谷盆地, 先后沉积 Sturtian 冰期中粗粒碎屑岩和冰后期富有机质黑色页

岩系^[39]。在湘黔渝交界地带，一系列中型、大型、超大型“大塘坡式”锰矿床沿武陵次级裂谷走向产出（图 1a）。

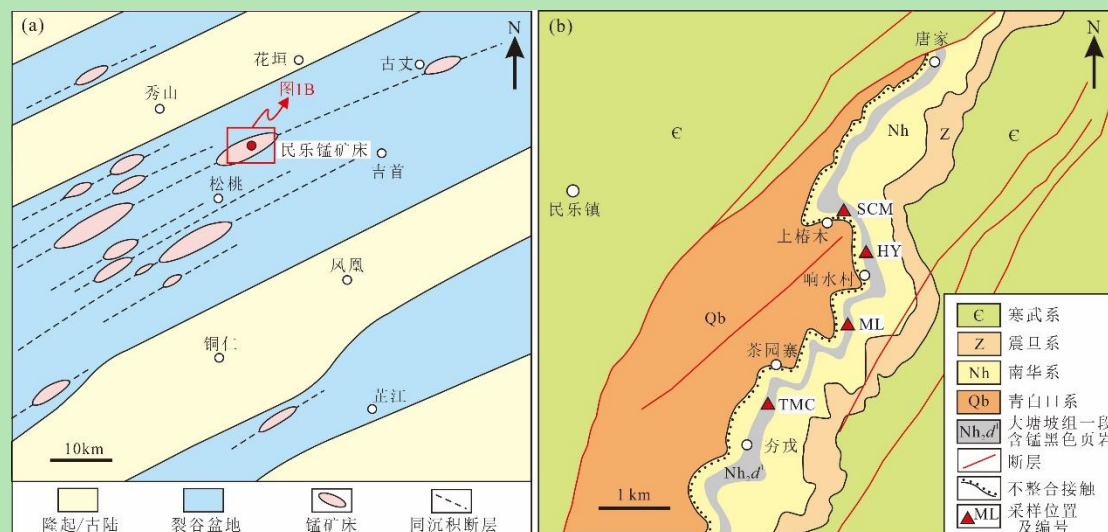


图 1 湘黔渝交界区南华纪早期沉积古地理及研究区地质图

(a) 武陵次级裂谷盆地结构（据文献^[39]修改）；(b) 湘西民乐地区地质图及样品采集位置

Fig.1 Paleogeography of the Hunan-Guizhou-Chongqing boundary area during the early Nanhuan Period and geological map of study area

(a) structure of Wuling secondary rift basin (modified from ^[39]); (b) geological map of sample collection locations in the Minle area, Western Hunan

民乐锰矿床位于湘西土家族苗族自治州民乐镇东南约 3 km 处，该地区广泛出露新元古代至寒武纪地层，包括青白口系、南华系、震旦系和寒武系，整体地层和构造走向呈北东向（图 1b）。区内青白口系主要由板溪群组成，下部为紫红色薄层—中厚层粉砂质板岩，上部为灰绿色中厚层条带状粉砂质板岩，夹火山碎屑岩层，为一套滨海相沉积建造，其沉积下限年龄约为 820 Ma^[45]。南华系自下而上依次由富禄组、大塘坡组和南沱组构成，不整合覆盖于青白口系之上。其中，研究区内富禄组沉积于 Sturtian 冰期，主要由灰色薄层—中厚层含砾石英砂岩与灰绿色砂质板岩韵律层构成，为一套滨岸—潟湖相沉积^[40,46]。南沱组由灰色厚层状含砾砂岩夹粉砂岩组成，为一套冰碛砂砾岩建造，代表了 Marinoan 冰期时期的陆源冰碛—冰海相沉积。夹于富禄组和南沱组之间的大塘坡组由下段黑色页岩和上段灰绿色页岩构成，代表了间冰期海湾相沉积^[40]。震旦系自下而上包括陡山沱组和灯影组，为一套页岩、硅质岩和碳酸盐岩建造，代表了台地—陆棚相沉积；寒武系主要由牛蹄塘组碳质页岩夹硅质岩构成，为一套斜坡相沉积^[47]。在该地区，大塘坡组下段黑色页岩底部通常发育 3~4 层碳酸锰矿，多呈层状和透镜体状产出，厚度 0.5~5 m 不等，平均厚度约为 2 m。锰矿品位 ($w(\text{Mn})$) 15%~25%，平均品位约为 19%，已探明储量 2 700 万吨，位居湖南省锰资源之首。

2 样品采集与测试分析方法

本文在民乐地区上椿木 (SCM)、响水村 (HY)、上响水洞 (ML) 和桐木村 (TMC) 4 个大塘坡组露头剖面中共采集 16 件不同品位的锰矿样品，采样位置及样品代号见图 1b。所

采集的样品均为新鲜和无蚀变的块状岩样,以保证矿物学和地球化学分析的准确性。在进行地球化学分析之前,岩样在玛瑙研钵中研磨至粒度小于 200 目的粉末,以确保测试样品的均一性。

2.1 全岩主微量元素分析

在主量元素测试过程中,首先采用重量法测定样品烧失量,之后对样品进行熔样制片,然后利用 X 射线荧光光谱仪(XRF)对样品主量元素含量进行测定。测试过程中,标准物质(GSR-4, GSR-5, GSR-6)和重复样用于监控数据质量,分析不确定性小于 5%。在微量元素测试过程中,首先采用混合酸(HNO_3+HF)对样品进行消解,制备待测溶液,之后采用等离子质谱仪(ICP-MS)对待测溶液进行微量元素含量测定,仪器型号为 Element XR。本次实验中,空白样、重复样和标准物质(GSR-2 和 GSD-12)用于评估数据质量,分析精度优于 10%。

2.2 无机碳同位素分析

采用磷酸法测定样品的无机碳同位素组成。首先,在反应瓶中装入适量岩石粉末样品和 100%无水磷酸,经真空去气和脱水。然后,在恒温条件下,将样品与磷酸混合,反应生成的 CO_2 经纯化后在 Thermo Fisher 253 Plus 气体稳定同位素质谱仪上测定其碳同位素组成。以 Pee Dee Belemnite (PDB) 为标准参考计算 $\delta^{13}\text{C}$ 值。采用国家标准物质(GBW04416 和 GBW04417)作为未知样品进行数据质量监控,在此次测试中,标准物质 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值分析误差小于 0.1%。

2.3 矿物原位观测分析

利用扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对典型矿物的形貌特征和元素组成进行原位观测。主要包含两部分内容:一是对富锰矿物特征进行观测;二是对岩石中的黄铁矿形貌和粒径进行统计分析。将每件待测样品垂直于层理面切割至约 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 大小,之后喷金上机观测。在草莓状黄铁矿粒径测量过程中,测量偏差可能来自对较小颗粒的忽略,但这种偏差会因样品切割过程中草莓状黄铁矿不会被准确地一分为二而得到补偿^[48]。

3 结果

3.1 主量元素特征

16 件样品 MnO 含量具有较大的变化范围(2.5%~34.7%, 表 1)。在主量元素组成上,样品 MnO 含量与 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 TiO_2 和 Na_2O 含量呈现显著负相关变化,与 MgO 含量呈现正相关变化(图 2)。为了便于对比和讨论,本文将 MnO 含量大于 20%的样品定义为高品位锰矿,将 MnO 含量低于 20%,大于 10%的样品定义为中等品位锰矿,将 MnO 含量低于 10%的样品定义为低品位锰矿。其中,高品位锰矿样品具有贫 Si、Al、K、Na、Ti 和富 Mg 的特征,而中—低品位锰矿样品则相反。Fe、Ca 和 P 在不同品位锰矿样品之间未显示出系统性的相关性变化。

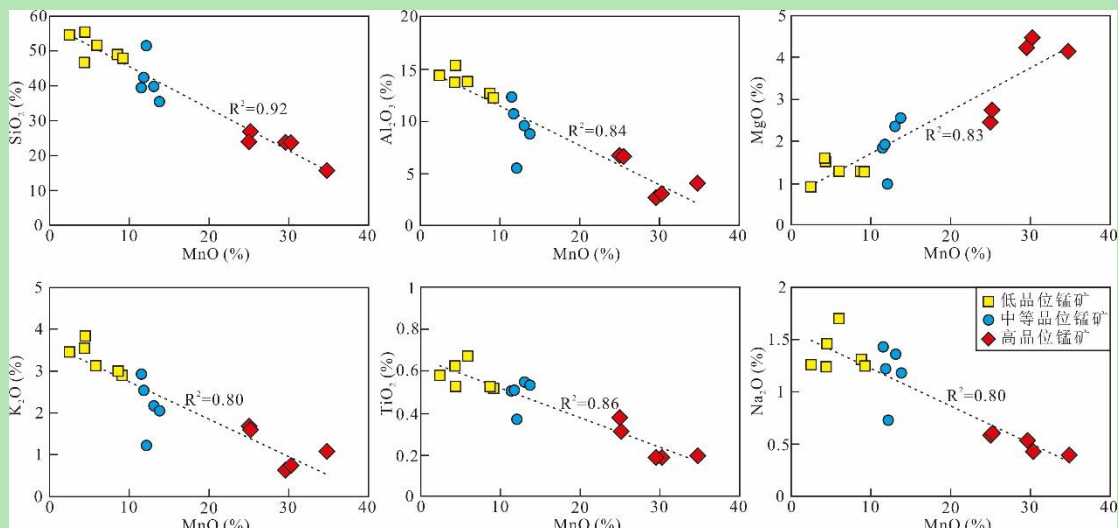


图2 民乐地区大塘坡组不同品位锰矿主要元素特征

Fig.2 Major element vs. MnO content in manganese ores from the Datangpo Formation, Minle area

3.2 氧化还原敏感元素特征

典型氧化还原敏感元素 (Mo、U、V 和 Ni) 在样品中的含量表现出不同变化幅度。其中, Mo 和 V 含量变化范围相对较大, 分别为 $2.6 \times 10^{-6} \sim 32.1 \times 10^{-6}$ 和 $36.2 \times 10^{-6} \sim 161 \times 10^{-6}$; 而 U 和 Ni 含量变化相对较小, 分别为 $0.6 \times 10^{-6} \sim 3.2 \times 10^{-6}$ 和 $16.3 \times 10^{-6} \sim 83.4 \times 10^{-6}$ (表 2)。样品 MnO 含量与 U 和 V 含量呈现较好的负相关变化, 与 Mo 和 Ni 含量则呈现弱负相关变化 (图 3)。总体而言, 高品位锰矿样品具有相对低的 Mo、U、V 和 Ni 含量, 而中—低品位锰矿样品则相对富集这些元素。

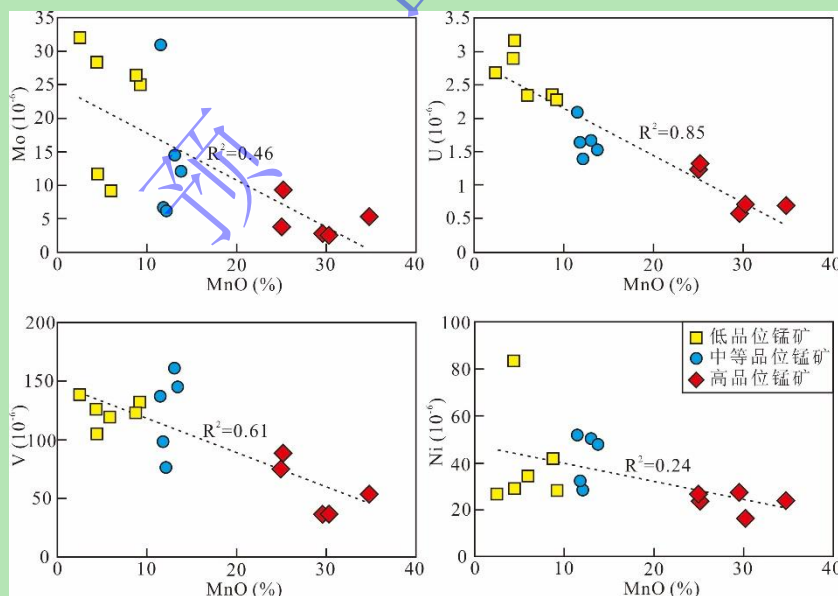


图3 民乐地区大塘坡组不同品位锰矿氧化还原敏感元素特征

Fig.3 Redox element properties of different grade manganese ore from the Datangpo Formation, Minle area

表 1 民乐地区大塘坡组不同品位锰矿主要元素含量 (%)

Table 1 Major element concentrations (%) in different grade manganese ore, Minle area, Datangpo Formation

样品号	采集地	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
HY-4	响水村	15.7	4.0	3.4	4.2	5.6	0.4	1.1	34.8	0.2	0.3	30.3
ML-9	上响水洞	54.6	14.5	9.7	0.9	0.5	1.3	3.5	2.5	0.6	0.3	11.7
ML-10	上响水洞	51.5	5.5	9.1	1.0	3.4	0.7	1.2	12.1	0.4	2.0	12.3
ML-14	上响水洞	26.9	6.6	8.0	2.8	2.6	0.6	1.6	25.2	0.3	0.3	24.8
ML-15	上响水洞	23.9	6.7	9.3	2.5	3.7	0.6	1.7	25.0	0.4	1.1	24.7
ML-18	上响水洞	47.9	12.2	7.6	1.3	1.4	1.3	2.9	9.2	0.5	0.2	15.0
ML-19	上响水洞	48.9	12.6	6.9	1.3	1.2	1.3	3.0	8.8	0.5	0.2	14.7
SCM-1	上椿木	51.7	13.8	6.6	1.3	2.0	1.7	3.1	6.0	0.7	0.2	12.7
SCM-2	上椿木	23.7	3.0	3.1	4.5	5.5	0.4	0.7	30.3	0.2	0.2	28.2
SCM-3	上椿木	39.4	12.3	6.1	1.9	4.5	1.4	2.9	11.5	0.5	0.3	18.9
SCM-4	上椿木	23.8	2.7	3.8	4.2	5.4	0.5	0.6	29.6	0.2	0.2	29.0
SCM-5	上椿木	42.4	10.7	6.0	1.9	4.9	1.2	2.5	11.8	0.5	0.3	16.9
TMC-1	桐木村	46.7	13.7	6.6	1.6	5.9	1.2	3.6	4.4	0.6	0.2	13.2
TMC-3	桐木村	55.7	15.3	4.5	1.6	1.9	1.5	3.8	4.5	0.5	0.1	10.4
TMC-4	桐木村	35.5	8.8	6.7	2.6	8.0	1.2	2.1	13.8	0.5	0.4	20.4
TMC-5	桐木村	39.8	9.6	4.9	2.4	6.7	1.4	2.2	13.1	0.5	0.5	18.8

3.3 无机碳同位素组成

所有样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有较大的变化范围,为 -10.4‰ ~ -5.3‰ (表2)。相对而言,5件高品位锰矿样品具有低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-10.4‰ ~ -9.0‰ ,平均值为 -9.5‰),5件中等品位锰矿样品具有中等的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-9.5‰ ~ -8.3‰ ,平均值为 -8.5‰),而6件低品位锰矿样品则具有高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-7.4‰ ~ -5.3‰ ,平均值为 -6.2‰)。

表 2 民乐地区大塘坡组不同品位锰矿微量元素含量 (10^{-6}) 及无机碳同位素组成 (‰)Table 2 Trace element concentrations (10^{-6}) and inorganic carbon isotopes (‰) in different grade manganese ore layers, Datangpo Formation, Minle area

样品号	采集地	V	Cr	Co	Ni	Mo	U	Th	Zr	Sm	Eu	Gd	U _{EF}	Mo _{EF}	Eu*	$\delta^{13}C_{PDB}$
HY-4	响水村	53.7	107.0	31.1	23.8	5.4	0.7	2.7	50.2	6.8	1.3	5.9	0.9	13.4	1.0	-9.2
ML-9	上响水洞	137	84.1	17.0	26.7	32.1	2.7	10.5	185	9.2	1.7	8.0	1.0	22.5	0.9	-5.3
ML-10	上响水洞	76.4	79.2	48.9	28.2	6.2	1.4	3.8	74.0	16.9	3.5	18.6	1.4	11.4	0.9	-9.5
ML-14	上响水洞	89.1	89.6	26.4	24.2	9.3	1.3	4.3	72.3	15.1	3.3	15.1	1.1	14.3	1.0	-9.7
ML-15	上响水洞	76.1	101.4	35.8	26.5	3.6	1.2	6.1	123.0	11.3	2.7	12.7	1.0	5.4	1.0	-10.4
ML-18	上响水洞	132.0	74.0	30.7	28.3	25.0	2.3	12.0	161.0	7.6	1.4	7.2	1.0	20.8	0.9	-5.9
ML-19	上响水洞	123.0	77.9	38.8	41.8	26.4	2.4	11.6	176.0	7.6	1.4	7.0	1.0	21.2	0.9	-5.8
SCM-1	上椿木	120.0	98.9	23.1	34.4	9.2	2.3	12.0	175.0	9.2	1.5	8.4	0.9	6.7	0.8	-7.4
SCM-2	上椿木	36.2	108.0	26.6	16.3	2.6	0.7	2.3	39.8	5.6	1.1	5.2	1.3	8.6	1.0	-9.0
SCM-3	上椿木	137.0	83.0	43.0	52.1	30.9	2.1	8.9	139.0	7.9	1.3	6.5	0.9	25.5	0.9	-8.4
SCM-4	上椿木	36.5	121.0	53.4	27.6	2.8	0.6	2.2	40.1	6.0	1.2	5.4	1.2	10.8	1.0	-9.2
SCM-5	上椿木	98.3	83.2	22.0	32.3	6.7	1.6	9.7	127.0	10.1	1.9	9.1	0.8	6.3	0.9	-8.3
TMC-1	桐木村	126.0	74.5	53.9	83.4	28.3	2.9	11.7	170.0	5.8	1.0	5.4	1.1	20.9	0.9	-5.8
TMC-3	桐木村	105.0	83.6	16.2	29.0	11.7	3.2	12.0	178.0	7.7	1.3	6.4	1.1	7.7	0.9	-7.2
TMC-4	桐木村	145.0	130.0	33.0	47.8	12.1	1.5	6.5	121.0	7.6	1.4	6.9	0.9	14.0	0.9	-8.3
TMC-5	桐木村	161.0	117.0	37.6	50.6	14.5	1.7	7.0	133.0	8.4	1.5	6.9	0.9	15.4	0.9	-8.3

注：Mo_{EF} 和 U_{EF} 分别代表样品 Mo 和 U 相对于平均上地壳 (UCC) 的富集因子 (据文献[49])，计算公式为： $X_{EF}=(X/Al)_{\text{样品}}/(X/Al)_{\text{UCC}}$ ，其中 X 代表 Mo 或 U，UCC 取值来自文献[50]；Eu*代表样品相对于后太古宙页岩 (PAAS) 的 Eu 异常，计算公式为： $Eu^*=2Eu_N/(Sm_N+Gd_N)$ 。

3.4 矿物学特征

5 件高品位锰矿 ($MnO > 20\%$) 样品具有相似的矿物成分, 主要由菱锰矿组成, 含少量锰白云石、黄铁矿、石英和黏土矿物 (图 4a~c)。所有样品中的菱锰矿具有高度一致的矿物学特征, 即以小于 $5 \mu m$ 的半自形粒状微晶颗粒聚集。锰白云石粒径 ($\sim 10 \mu m$) 略大于菱锰矿颗粒, 以集合体或单个矿物形式嵌于菱锰矿颗粒间 (图 4a)。黄铁矿以自形块状和半自形粒状分布于菱锰矿颗粒之间, 未见草莓状铁矿 (图 4b, c)。在背散射下, 石英颗粒以低原子序数产生的暗色区域为典型特征, 通常呈棱角分明, 零星分布于菱锰矿颗粒之间 (图 4b)。在背散射下, 石英颗粒以低原子序数产生的暗色区域为典型特征, 通常呈棱角分明, 零星分布于菱锰矿颗粒之间 (图 4b)。

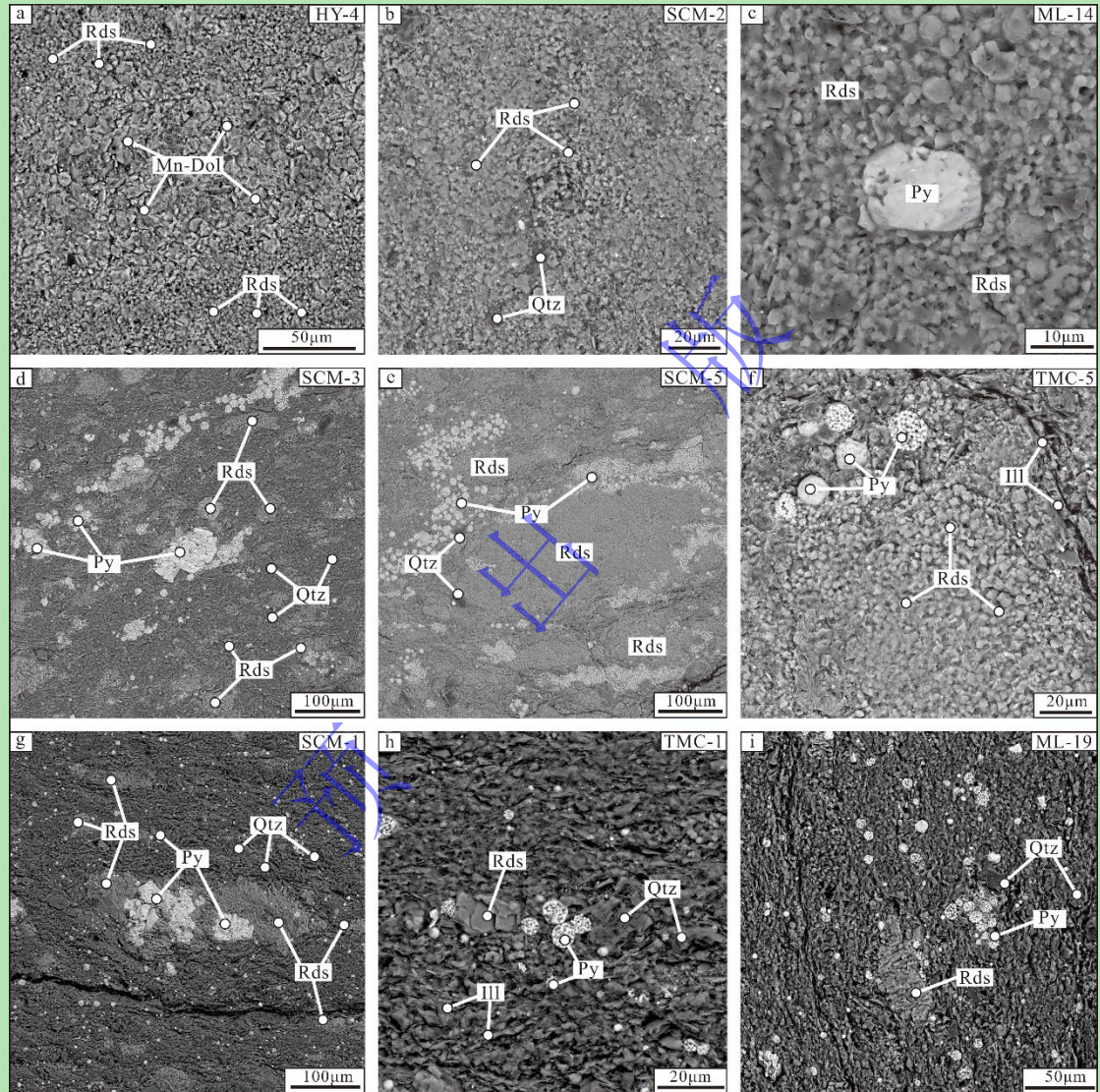


图 4 民乐地区大塘坡组不同品位锰矿矿物学特征 (扫描电镜背散射图)

(a~c) 高品位锰矿; (d~f) 中等品位锰矿; (g~i) 低品位锰矿; Rds.菱锰矿; Mn-Dol.锰白云石; Py.黄铁矿; Qtz.石英; Ill.伊利石

Fig.4 SEM backscattered electron images showing mineralogy of different grade manganese ores, Minle area, Datangpo Formation

(a-c) high-grade; (d-f) medium-grade; (g-i) low-grade; Rds. rhodochrosite; Mn-Dol. mangandolomite; Py. pyrite; Qtz. quartz; Ill. illite)

在中等品位锰矿 ($10\% < MnO < 20\%$) 样品中, 富锰矿物与高品位锰矿样品相似, 仍以粒

径小于 5 μm 的半自形粒状微晶菱锰矿为主，其通常呈聚集状或弥散状分布于石英和黏土基质中（图 4d~f）。黄铁矿则呈现多种形态，包括自形一半自形块状黄铁矿、粒状黄铁矿和草莓状黄铁矿。相对于高品位锰矿样品而言，石英和黏土矿物含量有所增加。

在低品位锰矿（ $\text{MnO}<10\%$ ）样品中，富锰矿物含量显著减少，而石英和黏土矿物含量则显著增加（图 4g~i）。其中，富锰矿物以半自形板状菱锰矿为主，粒径通常大于 20 μm ，孤立嵌于基质矿物（石英和伊利石）之间，内部常被半自形块状黄铁矿所取代，微晶粒状菱锰矿不常见，这与中—高品位锰矿样品中富锰矿物具有显著差别。样品中草莓状黄铁矿高度发育，仅含少量自形一半自形块状黄铁矿。

4 讨论

4.1 底水氧化还原条件

4.1.1 地球化学特征

海相沉积物中的氧化还原敏感元素含量、富集度和比值通常受控于水柱氧化还原电位，可有效指示古海洋底水氧化还原条件^[49]。在现今海洋中，U 和 Mo 在氧化条件下分别以高价态形式的碳酸铀酰配合物和钼酸盐阴离子溶解于海水中^[51]。然而，在缺氧环境下，高价态的 U 和 Mo 被还原成低价态，并快速进入沉积物中^[52-53]，导致缺氧相物中 U 和 Mo 浓度超过氧化相沉积物数十倍^[54-55]。在开放的盆地中，底水氧化还原条件对沉积物中 Mo 和 U 的富集过程起一级控制作用，二者在沉积物中的富集度通常具有强烈的正相关变化^[56]。

在民乐地区大塘坡组锰矿中，高品位锰矿具有相对低的 Mo 和 U 含量，而中—低品位锰矿具有相对高的 Mo 和 U 含量（图 3），似乎表明高品位锰矿形成于水体偏氧化的环境下，而中—低品位锰矿形成于水柱氧含量相对较低的情形之下。然而，需要注意的是，对样品中 Mo 和 U 富集因子^[49]的计算结果显示：所有样品相对于平均上地壳均表现出明显的 Mo 富集（ $\text{Mo}_{\text{EF}}=5.4\sim 25.5$ ），而无明显 U 富集（ $\text{U}_{\text{EF}}=0.8\sim 1.4$ ）（表 2、图 5a）。这些样品的 U 含量（ $0.6\times 10^{-6}\sim 3.2\times 10^{-6}$ ）接近于上地壳平均值（ $\sim 2.8\times 10^{-6}$ ）^[50]，且与 Th 和 Zr 之间具有强相关性（图 5b-c），表明 U 主要赋存于碎屑锆石中，几乎不含自生成因的 U。尽管 Fe-Mn 梭效应（Fe-Mn shuttle）可以导致沉积物中 Mo 相对于 U 的高度富集，但 U 的富集过程并不受阻，不会使得沉积物中 U 含量出现亏损或不富集的现象^[56]。因此，民乐地区锰矿中的 Mo 和 U 富集过程出现了显著解耦，表明二者的富集度可能并非完全受控于底水氧化还原条件。

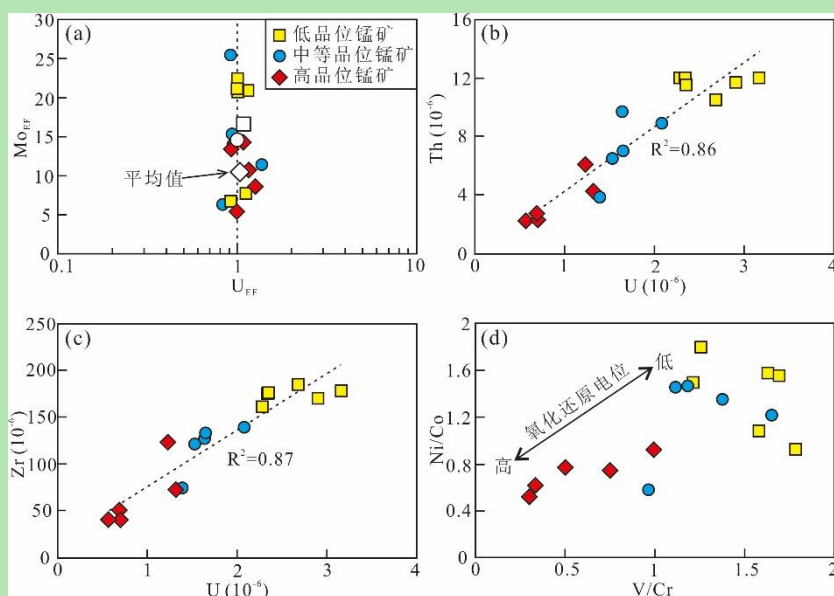


图5 民乐地区大塘坡组不同品位锰矿元素地球化学特征

(a) U 和 Mo 富集因子特征; (b) U 和 Th 相关性图; (c) U 和 Zr 相关性图; (d) Ni/Co 和 V/Cr 交叉投点图

Fig.5 Elemental geochemical characteristics of different grade manganese ores from the Minle area, Datangpo Formation

(a) U and Mo enrichment factors; (b) correlation of U and Th; (c) correlation of U and Zr; (d) cross-plot of Ni/Co and V/Cr ratios

海相沉积物中 Mo 和 U 富集解耦现象可以用两种不同的情形来解释：一是盆地金属元素库控制；二是成岩再活化迁移。在盆地金属元素库模型中，由于 U 比 Mo 在海水中具有更短的滞留时间^[56]，且 U 还原的氧化还原电位高于 Mo^[49]，缺氧沉积会率先耗尽盆地水体中的溶解 U，导致沉积物中 U 亏损，而 Mo 富集。这种情形在高度滞留的盆地和地球早期海洋中十分常见^[51]。特别是，地球早期（寒武纪之前）大气 O₂ 浓度较低，陆地风化作用弱，向海洋输入的金属通量较小，导致海洋金属元素库通常较小，水体中金属元素在缺氧事件中极易被耗尽^[57]。在成岩再活化迁移模型中，孔隙水氧含量的轻微升高可以使得缺氧相沉积物中固定的 U 再度活化迁移^[53]，而 Mo 通常与铁硫化物和有机质结合，在成岩过程中表现出高稳定性^[58]。由此可见，在以上两种情形中，沉积物中的 Mo 富集度主要受控于氧化还原条件，而 U 富集过程则更多受到盆地水文特征和成岩作用影响。以往研究显示，华南大塘坡组在成岩阶段可能经历了微生物硫酸盐还原（MSR）和热化学硫酸盐还原（TSR）过程^[35,59]，使得有机质被氧化分解，为菱锰矿析出提供高的孔隙水碱度^[36-37]。虽然有机质的氧化分解可能会导致有机质组分中赋存的 Mo 再活化，但硫酸盐还原形成的黄铁矿可以捕获 Mo，并且低渗透性的细粒碳质页岩也会有效阻止 Mo 的大规模迁移^[60]。因此，民乐地区大塘坡组锰矿中的 Mo 富集特征仍可以有效指示其初始沉积氧化还原条件。这一点也得到了其他氧化还原指标的支持，即高品位锰矿普遍具有低的 Ni/Co 和 V/Cr 比值，反映其沉积时底水具有高的氧化还原电位^[61]，而中—低品位锰矿则相反（图 5d）。

4.1.2 矿物学证据

海相沉积物中的黄铁矿被认为是记录水体氧化还原条件的良好载体，其形貌和粒径特征

被广泛用于推断古沉积体系氧化还原条件^[48,62]。基于现代海洋沉积物中黄铁矿形貌观测和晶体生长理论的研究显示：缺氧相沉积物通常含有大量粒径较小的草莓状黄铁矿；贫氧相沉积物则含有粒径较大的草莓状黄铁矿；氧化相沉积物中通常不发育草莓状黄铁矿，以含自形黄铁矿为显著特征^[63]。基于岩相学和原位硫同位素分析的研究显示，贵州道坨地区大塘坡组中的草莓状黄铁矿可能是在成岩晚期由硫酸盐热化学还原过程（TSR）形成，其在形貌上通常表现出花边状胶结物和“花状”生长等特征^[59]。但是，在本研究样品没有观察到类似的特殊结构，其黄铁矿特征与现代海洋和地质时期多数古沉积体系中的黄铁矿高度相似。因此，黄铁矿的形貌特征和粒径统计^[63]分析在本研究中可用于追踪样品的沉积氧化还原条件。

表 3 民乐地区大塘坡组不同品位锰矿黄铁矿形貌和粒径统计

品位	样品号	MnO (%)	自形黄铁矿		草莓状黄铁矿				沉积氧化还原条件	
			铁矿出现频率	出现频率	数量 (颗)	最小直径 (μm)	最大直径 (μm)	平均直径 (μm)	标准偏差	解释
低	SCM-1	5.96	少	多	125	2.02	15.24	5.13	2.0	缺氧
	TMC-1	4.36	少	多	110	1.83	12.56	4.69	1.9	缺氧
	TMC-3	4.45	少	多	115	1.62	13.54	5.00	1.9	缺氧
	ML-9	2.48	稀少	多	120	1.48	11.27	4.70	1.5	缺氧
	ML-18	9.21	稀少	多	137	1.78	13.04	4.98	1.8	缺氧
	ML-19	8.76	稀少	多	132	1.65	14.65	4.54	1.6	缺氧
中	SCM-3	11.50	少	多	101	3.40	20.69	8.07	3.2	下部贫氧
	SCM-5	11.80	少	多	103	3.45	17.83	7.34	2.6	下部贫氧
	TMC-4	13.78	多	少	20	4.56	10.03	7.42	1.5	上部贫氧
	TMC-5	13.07	多	少	17	5.93	15.75	10.29	3.0	上部贫氧
	ML-10	12.13	多	少	15	4.83	16.52	8.68	3.4	上部贫氧
高	HY-4	34.77	稀少	无						氧化
	SCM-2	30.27	稀少	无						氧化
	SCM-4	29.57	稀少	无						氧化
	ML-14	25.18	稀少	无						氧化
	ML-15	25.01	局部多	无						氧化

注：黄铁矿出现频率基于扫描电镜下 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 样品切面观察，其定义如下：无=未见，稀少=颗粒数量小于10，少=颗粒数量大于10，小于100，多=颗粒数量大于100；黄铁矿形貌和粒径所指示的沉积氧化还原条件解释参照文献^[62]。

观察黄铁矿形貌发现，高品位锰矿中黄铁矿主要以半自形粒状和自形块状产出（图 4a~c），未见草莓状黄铁矿，指示其沉积于氧化环境。与之形成鲜明对比的是，中—低品位锰矿中均含草莓状黄铁矿（图 4d~i），表明这类锰矿沉积于水体氧化还原电位较低的环境^[62]。黄铁矿统计分析显示：中等品位锰矿样品中草莓状黄铁矿出现频率相对较低，或是粒径具有较大的变化范围，且平均值均大于 $6\ \mu\text{m}$ ，指示其沉积时水体处于贫氧状态；而低品位锰矿样品中草莓状黄铁矿粒径具有相对较小的变化范围，平均值小于 $6\ \mu\text{m}$ ，指示其沉积水体处于缺氧状态（图 6a、表 3）。在草莓状黄铁矿沉积环境判别图中（图 6b），中等品位锰矿样品大多落入贫氧环境区域，而低品位锰矿样品均落入缺氧环境区域。基于黄铁矿形貌和粒径分布特征的分析表明，民乐地区大塘坡组低品位锰矿形成于水柱缺氧环境，中等品位锰矿形成于水柱贫氧环境，而高品位锰矿则形成于水柱完全氧化的环境。这一结果与地球化学氧化

还原指标所示踪的结果高度一致。

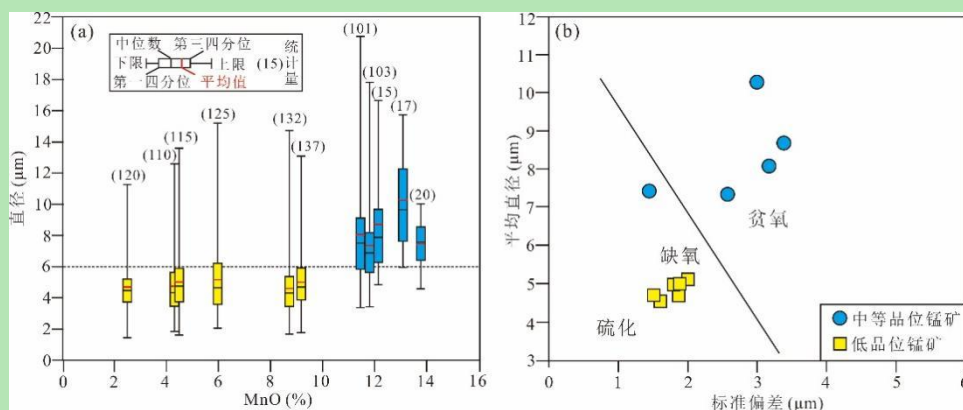


图6 民乐地区大塘坡组中—低品位锰矿草莓状黄铁矿粒径

(a) 草莓状黄铁矿粒径分布盒须图; (b) 氧化还原条件判别图 (据文献[63]修改)

Fig.6 Grain sizes of pyrite framboids in medium- to low-grade manganese ore layers, Datangpo Formation, Minle area

(a) box plots of grain size distributions; (b) redox condition discrimination (modified from reference [63])

4.2 成矿锰质来源

在现代海洋系统中,海底热液(黑烟囱)喷溢流体相对于海水显著富集Mn,是海洋中Mn的重要来源之一[64-65]。在地质历史时期,大多海相沉积锰矿床的形成被认为与同时期海底热液活动输入Mn有关[66-68]。针对华南大塘坡式锰矿床的研究显示,这些锰矿床也具有显著的热液沉积地球化学特征,并推测南华裂谷盆地发育过程中的海底热液活动,或是沿深大断裂喷溢的热液流体为锰矿的形成提供锰质[19,36,69]。另一种关于大塘坡式锰矿床中Mn来源的推测是与现代海底冷泉相似的富Mn天然气喷溢[5,34]。在这两种Mn来源模式中,一个共同特征是:海底热液活动释放的H₂S气体和天然气喷溢释放的烃类气体均会导致喷溢口近端水体的氧化还原电位降低。这在黔东北地区大塘坡组锰矿沉积中已经得到广泛地球化学示踪(如S、Fe同位素和铁组分等)的证实,表现为具有强烈热液活动地球化学特征的锰矿多沉积于缺氧环境之中[35,37,70]。

在湘西民乐地区,锰矿的形成同样与热液活动密切相关,表现为高品位锰矿具有高Eu*值,以及亲热液流体的地球化学性质[71-72],暗示成矿物质Mn主要来源于热液流体(图7)。需要注意的是,在Fe/Ti-Al/(Al+Fe+Mn)判别图中,锰矿样品大多位于热液与水成混合曲线之下(图7b),表明热液Mn²⁺在海水中经历了显著稀释,可能反映了其在海洋中的长距离迁移。尽管高品位锰矿受到强烈热液活动的影响,但其均形成于氧化环境之下,这与黔东北地区受气—液喷溢影响的锰矿主要沉积于缺氧环境显著不同[36-37]。这种沉积环境差异可能表明民乐地区远离古天然气或热液活动释放的还原性气体影响范围,进一步支持成矿物质Mn通过远距离输送而来的推测。在沉积古地理上,黔东北和湘西均位于松桃—古丈断陷盆地,但沉积水深从湘西地区向黔东北地区逐渐加深[39-40]。黔东北深水盆地广泛发育气液喷溢沉积构造和同沉积断层,为深部富Mn气液流体的输入提供了通道[5,34,39],而湘西浅水区则尚未发现与气液喷溢相关的沉积构造[40]。结合南华盆地在Sturtian冰后期呈现持续缺氧分层的海

洋环境^[22]，可以合理推测，黔东北深水盆地中天然气或热液喷溢产生的 Mn^{2+} 在缺氧水体中聚集，并向近岸浅水区扩散，为民乐地区锰矿形成提供锰质。

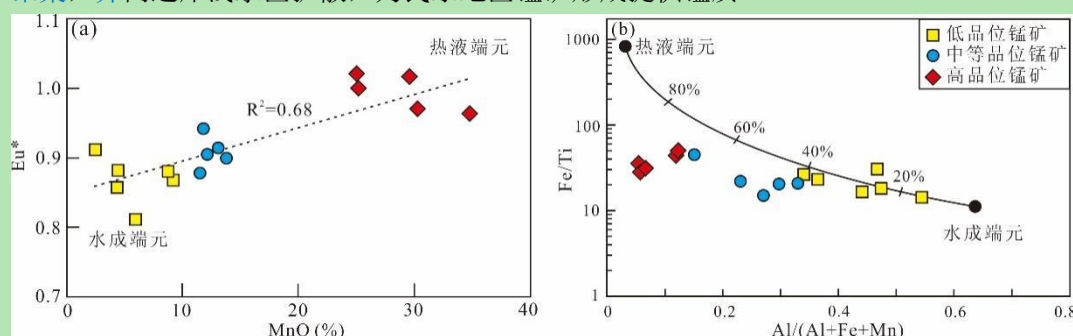


图 7 湘西民乐地区大塘坡组不同品位锰矿 Mn 来源判别图

(a) Eu^*/Mn 判别图 (底图据文献[71]修改); (b) $Al/(Al+Fe+Mn)-Fe/Ti$ 判别图 (底图据文献[72]修改)

Fig.7 Discrimination diagrams of Mn sources in different grade manganese ore layers, Datangpo Formation, Minle area

(a) Eu^*/Mn (modified from reference [71]); (b) $Al/(Al+Fe+Mn)-Fe/Ti$ (modified from reference [72])

4.3 锰富集成矿过程

在黔东北地区，大塘坡式锰矿的沉积氧化还原条件总体可分为两类：氧化/次氧化相和缺氧相沉积。基于沉积古盐度重建的研究认为，氧化/次氧化相沉积可能是由于冰消期陆地淡水或开放大洋富氧深水底流注入盆地中，导致缺氧水体中 Mn^{2+} 被氧化沉淀，并在早期成岩过程与有机质反应形成菱锰矿^[37,73]。矿物学特征常表现为菱锰矿呈 2~6 μm 球状或粒状微晶，有机质通常呈无定形位于微晶边缘，部分有机质呈同心环状分布于球状微晶内^[19,38,69]。缺氧相沉积则通常被认为与同时期的海底气—液喷溢活动有关。甲烷等烃类气体氧化形成富 CO_3^{2-} 的高碱度水体^[5,34]，或是热液活动释放的营养物质增强海洋初级生产力，导致有机质矿化速率升高，形成高碱度水体，进而促进缺氧水体中菱锰矿析出^[36]。这一类锰矿通常具有相对高的矿石品位 ($MnO > 15\%$) 和强烈的热液沉积地球化学特征，且相对富集轻的碳同位素 ($\delta^{13}C = -10\text{‰} \sim -7\text{‰}$)^[5,19,34,36]。在矿物学上，菱锰矿通常呈球状，具有较大的粒径变化范围 (1~10 μm)，发育核—壳结构，方解石或热液成因的不规则黄铁矿微晶 (1~2 μm) 包裹于球状菱锰矿之中^[38,70]。此外，缺氧海水侵入所导致的盐度跃层波动，提升盆地底水碱度，也是该地区缺氧相锰矿沉积的潜在控制机制之一^[33]。总体而言，黔东北深水盆地区锰矿的形成过程受到水文和海底气—液喷溢活动的双重影响，其沉积氧化条件在空间和时间上都具有高变异性，在成矿机理上也表现出多样性。尽管民乐地区大塘坡组锰矿也沉积于多种沉积氧化还原条件之下，但观察到的一个显著特征是：锰矿品位与沉积氧化还原条件具有极好的相关性变化，表现为氧化还原电位越高，锰矿品位越高 (图 5, 6)，这一点与黔东北地区锰矿品位与沉积氧化还原条件之间无显著相关性变化形成鲜明对比^[37-38]。特别是，在本研究中，缺氧相沉积锰矿普遍具有低的矿石品位 (图 6)，没有明显与热液活动相关的地球化学指纹 (图 7)，菱锰矿内部结构中也未见典型的热液成因矿物 (图 4g~i)，与黔东北地区受气—液活动控制的缺氧相锰矿沉积明显不同。这些结果表明，民乐地区可能缺乏海底气—液活动直

接控制的锰矿沉积，与水文相关的沉积氧化还原条件变化对 Mn^{2+} 的沉淀过程起到主要控制作用。

结合民乐地区大塘坡组不同品位锰矿的碳同位素组成，不同沉积氧化还原条件下的锰富集机制可以由以下过程来概括。在底水氧化条件下，水体中 Mn^{2+} 大量被氧化成 Mn 氧化物并沉淀，在早期成岩过程中，Mn 氧化物被还原溶解成 Mn^{2+} ，并与有机质矿化分解的 CO_3^{2-} 结合形成 $MnCO_3$ ，最终形成高品位 ($MnO > 20\%$) 锰矿。在成岩的半封闭体系中，有机质分解为菱锰矿形成提供碳源，导致锰矿具有的低 $\delta^{13}C$ 值 ($-10.4\text{‰} \sim -9.0\text{‰}$) (图 8)。在这类锰矿中，大量微晶菱锰矿与少量自形黄铁矿共生是其典型矿物学特征 (图 4a~c)。在贫氧条件下，水体中有限的溶解氧使得 Mn^{2+} 部分氧化沉淀，最终形成中等品位 ($10\% < MnO < 20\%$) 的锰矿。微晶菱锰矿与大粒径草莓状黄铁矿共生是其典型矿物学特征 (图 4d~f)，锰矿仍具有相对低的 $\delta^{13}C$ 值 ($-9.5\text{‰} \sim -8.3\text{‰}$) (图 8)。在缺氧条件下，虽然水体中的 Mn^{2+} 浓度通常很难达到菱锰矿直接沉淀的水平 [74]，但高的有机质矿化速率可能在一定程度上提高了水体碱度 [15,36]，或者是海侵破坏盐度跃层，提升盆地底水碱度 [33]，导致菱锰矿的零星析出，形成低品位锰矿。尽管缺乏碳酸盐过饱和沉积的直接证据，但其矿物学和地球化学特征仍间接支持其从水柱中直接沉淀的猜测。具体表现为以下几点：(1) 孤立的板片状菱锰矿与大量小粒径的草莓状黄铁矿共生，其内部被成岩期形成的半自形块状黄铁矿所取代 (图 4g~i)，表明这些菱锰矿与草莓状黄铁矿可能是同时期产物，即形成于水柱之中，而非早期成岩阶段锰氧化物转换的产物；(2) 低品位锰矿具有相对高的 $\delta^{13}C$ 值 ($-7.4\text{‰} \sim -5.3\text{‰}$)，表明其更可能继承了有机质在水柱中矿化后与海水混合的碳同位素组成，导致其 $\delta^{13}C$ 值高于成岩半封闭体系下形成的菱锰矿 (图 8)。

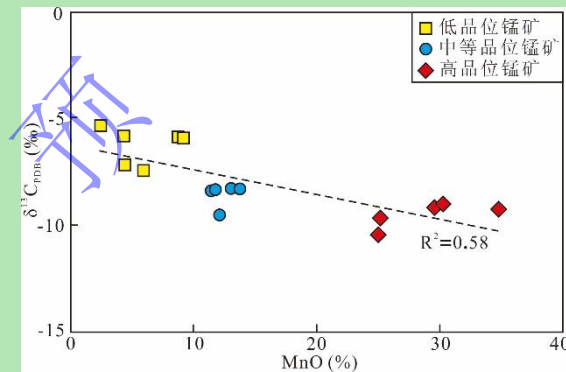


图 8 湘西民乐地区大塘坡组不同品位锰矿碳同位素组成

Fig.8 Carbon isotope composition of different grade manganese ore layers, Datangpo Formation, Minle area

值得指出的是，在湘西古丈地区，大塘坡组锰矿碳同位素组成与民乐地区具有相似的特征。具体表现为：较高品位锰矿 ($MnO > 10\%$) 具有低的 $\delta^{13}C$ 值 ($\approx -25\text{‰}$)，与有机质碳同位素组成相近；而低品位较低锰矿 ($MnO < 5\%$) 则具有高的 $\delta^{13}C$ 值 ($\approx -1\text{‰}$)，与海水碳同位素组成相似 [75]。针对该地区碳酸锰矿沉积氧化还原条件的研究也显示，其主要沉积于氧化一次氧化环境下，支持锰最初以氧化物形式沉淀，并在成岩过程中形成菱锰矿 [75]。以上结果表明，湘西地区大塘坡组锰矿成矿过程与盆地底水氧化有关，明显不同于黔东南地区受

多重因素控制的成矿过程。尚不清楚的是，湘西地区盆地底水氧化是由冰后期陆地富氧淡水注入引起，或是由开放大洋富氧上升洋流注入所致，这还需要对沉积体系的盐度演化过程开展进一步研究。

5 结论

(1) 湘西民乐地区大塘坡组锰矿的品位与沉积氧化还原条件表现出显著相关性变化。其中，高品位锰矿 ($\text{MnO}>20\%$) 沉积于氧化条件下，中等品位锰矿 ($10\%<\text{MnO}<20\%$) 沉积于贫氧条件下，低品位锰矿 ($\text{MnO}<10\%$) 沉积于缺氧条件下。

(2) 中—高品位锰矿中富锰矿物由大量半自形粒状微晶 ($<5\ \mu\text{m}$) 菱锰矿和少量锰白云石组成，具有相对低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-10.4\text{‰}\sim-8.3\text{‰}$)，由初始沉淀的锰氧化物在成岩过程与有机质反应形成；低品位锰矿中富锰矿物主要为孤立的大粒径 ($>20\ \mu\text{m}$) 半自形板片状菱锰矿，与大量草莓状黄铁矿共生，具有相对高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-7.4\text{‰}\sim-5.3\text{‰}$)，可能是缺氧水体中 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 直接结合形成。

(3) 湘西大塘坡式锰矿的成矿锰质可能源自黔东南深水盆地海底天然气—热液活动释放的 Mn^{2+} ，在氧化条件下沉淀并富集成矿。这一发现不仅深化了对华南新元古代 Sturtian 冰期后海洋 Mn 循环过程的理解，同时，也为湘西地区大塘坡组锰矿资源的预测和下一步勘探工作提供了理论支撑。

致 谢 感谢两位审稿专家提出的宝贵修改意见，感谢编辑部老师对本稿件的细致处理和改进，也感谢湖南省地质院博士后平台建设为本研究提供了资金支持。

参考文献 (References)

- [1] 付勇, 徐志刚, 裴浩翔, 等. 中国锰矿成矿规律初探[J]. 地质学报, 2014, 88(12): 2192-2207. [Fu Yong, Xu Zhigang, Pei Haoxiang, et al. Study on metallogenic regularity of manganese ore deposits in China[J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(12): 2192-2207.]
- [2] 丛源, 董庆吉, 肖克炎, 等. 中国锰矿资源特征及潜力预测[J]. 地学前缘, 2018, 25(3): 118-137. [Cong Yuan, Dong Qingji, Xiao Keyan, et al. Characteristics and predicted potential of Mn resources in China[J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(3): 118-137.]
- [3] 程湘, 胡鹏, 张海坤, 等. 锰矿主要类型、分布特点及开发现状[J]. 中国地质, 2021, 48(1): 102-119. [Cheng Xiang, Hu Peng, Zhang Haikun, et al. The main types, distribution and current development of manganese ore deposits[J]. Geology in China, 2021, 48(1): 102-119.]
- [4] Maynard J B. The chemistry of manganese ores through time: A signal of increasing diversity of earth-surface environments[J]. Economic Geology, 2010, 105(3): 535-552.
- [5] 周琦, 杜远生, 覃英. 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[J]. 矿床地质, 2013, 32(3): 457-466. [Zhou Qi, Du Yuansheng, Qin Ying. 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[J]. Mineral Deposits, 2013, 32(3): 457-466.]
- [6] 余文超, 杜远生, 周琦, 等. 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, 2020, 22(5): 855-871. [Yu Wenchao, Du Yuansheng, Zhou Qi, et al. Coupling between metallogenesis of the Cryogenian Datangpo-type manganese deposit in South China and major geological events[J]. Journal of Palaeogeography (Chinese Edition), 2020, 22(5): 855-871.]
- [7] 毛景文, 袁顺达, 谢桂青, 等. 21 世纪以来中国关键金属矿产找矿勘查与研究新进展[J]. 矿床地质, 2019, 38(5): 935-969.

- [Mao Jingwen, Yuan Shunda, Xie Guiqing, et al. New advances on metallogenic studies and exploration on critical minerals of China in 21st century[J]. *Mineral Deposits*, 2019, 38(5): 935-969.]
- [8] 周琦, 袁良军, 吴冲龙, 等. 贵州新元古代锰、重晶石等矿床成矿系列及找矿突破[J]. *地球学报*, 2023, 44(5): 943-954. [Zhou Qi, Yuan Liangjun, Wu Chonglong, et al. Metallogenic models and exploration breakthrough of Neoproterozoic manganese and barite-dominated deposits in Guizhou[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2023, 44(5): 943-954.]
- [9] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [10] Calvert S E, Pedersen T F. Sedimentary geochemistry of manganese; implications for the environment of Formation of manganiferous black shales[J]. *Economic Geology*, 1996, 91(1): 36-47.
- [11] Rajendran A, Dileepkumar M D, Bakker J F. Control of manganese and iron in Skagerrak sediments (northeastern North Sea)[J]. *Chemical Geology*, 1992, 98(1/2): 111-129.
- [12] Glasby G P, Schulz H D. Eh pH diagrams for Mn, Fe, Co, Ni, Cu and As under seawater conditions: Application of two new types of Eh pH diagrams to the study of specific problems in marine geochemistry[J]. *Aquatic Geochemistry*, 1999, 5(3): 227-248.
- [13] Johnson J E, Webb S M, Ma C, et al. Manganese mineralogy and diagenesis in the sedimentary rock record[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 173: 210-231.
- [14] Yan H, Pi D H, Jiang S Y, et al. Mineral paragenesis in Paleozoic manganese ore deposits: Depositional versus post-depositional Formation processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 325: 65-86.
- [15] Herndon E M, Havig J R, Singer D M, et al. Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redox-stratified Fayetteville Green Lake[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 231: 50-63.
- [16] Wittkop C, Swanner E D, Grengs A, et al. Evaluating a primary carbonate pathway for manganese enrichments in reducing environments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 538: 116201.
- [17] Gao Z F, Zhu X K, Wang D, et al. Insights into hydrothermal controls and processes leading to the Formation of the Late Ediacaran Gaoyan stratiform manganese-carbonate deposit, Southwest China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 139: 104524.
- [18] Chen F G, Pufahl P K, Wang Q F, et al. A new model for the genesis of Carboniferous Mn Ores, Longtuo Deposit, South China Block[J]. *Economic Geology*, 2022, 117(1): 107-125.
- [19] Yu W C, Algeo T J, Du Y S, et al. Genesis of Cryogenian Datangpo manganese deposit: Hydrothermal influence and episodic post-glacial ventilation of Nanhua Basin, South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016, 459: 321-337.
- [20] Dong Z G, Peng Z D, Wang C L, et al. Insight into the genesis of the Zhaosu Carboniferous Mn carbonate deposit (NW China): constraints from petrography, geochemistry, and C - Mo isotopes[J]. *Mineralium Deposita*, 2022, 57: 1269-1289.
- [21] Feng L J, Chu X L, Huang J, et al. Reconstruction of paleo-redox conditions and early sulfur cycling during deposition of the Cryogenian Datangpo Formation in South China[J]. *Gondwana Research*, 2010, 18(4): 632-637.
- [22] Li C, Love G D, Lyons T W, et al. Evidence for a redox stratified Cryogenian marine Basin, Datangpo Formation, South China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 331-332: 246-256.
- [23] Cheng M, Li C, Chen X, et al. Delayed Neoproterozoic oceanic oxygenation: Evidence from Mo isotopes of the Cryogenian Datangpo Formation[J]. *Precambrian Research*, 2018, 319: 187-197.
- [24] Ma Z X, Liu X T, Yu W C, et al. Redox conditions and manganese metallogenesis in the Cryogenian Nanhua Basin: Insight from the basal Datangpo Formation of South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2019, 529: 39-52.
- [25] 朱祥坤, 彭乾云, 张仁彪, 等. 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床地质地球化学特征[J]. *地质学报*, 2013, 87(9): 1335-1348. [Zhu Xiangkun, Feng Qianyun, Zhang Renbiao, et al. Geological and geochemical characteristics of the Daotuo super-large manganese ore deposit at Songtao Country in Guizhou province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2013, 87(9): 1335-1348.]
- [26] 张飞飞, 朱祥坤, 高兆富, 等. 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[J]. *地质论评*, 2013, 59(2): 274-286. [Zhang Feifei, Zhu Xiangkun, Gao Zhaofu, et al. 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[J]. *Geological Review*, 2013, 59(2): 274-286.]

- [27] 瞿永泽, 徐林刚, 毛景文, 等. 贵州铜仁地区南华系大塘坡组黑色页岩型菱锰矿碳、氧同位素特征及锰矿成矿作用[J]. 矿床地质, 2018, 37(1): 50-66. [Ju Yongze, Xu Lingang, Mao Jingwen, et al. Carbon and oxygen isotope characteristics and mineralization of black shale-hosted manganese carbonate of Datangpo Formation in Tongren, Guizhou province[J]. Mineral Deposits, 2018, 37(1): 50-66.]
- [28] 裴浩翔, 李延河, 付勇, 等. 贵州铜仁高地“大塘坡式”锰矿的成矿机制: 硫、碳同位素制约[J]. 地球学报, 2020, 41(5): 651-662. [Pei Haoxiang, Li Yanhe, Fu Yong, et al. Metallogenic mechanism of “Datangpo Type” Manganese Deposits in Gaodi, Guizhou province: Constrains from sulfur and carbon isotopes[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2020, 41(5): 651-662.]
- [29] 裴冰冰, 蔡春芳, 张吉振, 等. 贵州省松桃大塘坡组含锰岩系的形成环境分析[J]. 地质科学, 2023, 58(2): 489-510. [Pei Bingbing, Cai Chunfang, Zhang Jizhen, et al. Formation environment analysis of Mn-bearing rocks in Datangpo Formation, Songtao, Guizhou province[J]. Chinese Journal of Geology, 2023, 58(2): 489-510.]
- [30] 何志威, 杨瑞东, 高军波, 等. 贵州松桃道坨锰矿含锰岩系地球化学特征和沉积环境分析[J]. 地质论评, 2014, 60(5): 1061-1075. [He Zhiwei, Yang Ruidong, Gao Junbo, et al. The geochemical characteristics and sedimentary environment of manganese-bearing rock series of Daotuo Manganese Deposit, Songtao County of Guizhou province[J]. Geological Review, 2014, 60(5): 1061-1075.]
- [31] 田欢欢, 樊海峰, 何明勤, 等. 重庆秀山地区大塘坡组锰矿稀土元素地球化学研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2022, 41(3): 557-571. [Tian Huanhuan, Fan Haifeng, He Mingqin, et al. A study on REE geochemistry of the Datangpo Formation-hosted Manganese Deposits in the Xiushan area, Chongqing, China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2022, 41(3): 557-571.]
- [32] Wei G Y, Wei W, Wang D, et al. Enhanced chemical weathering triggered an expansion of euxinic seawater in the aftermath of the Sturtian glaciation[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2020, 539: 116244.
- [33] Cheng M, Zhang Z H, Algeo T J, et al. Hydrological controls on marine chemistry in the Cryogenian Nanhua Basin (South China)[J]. Earth-Science Reviews, 2021, 218: 103678.
- [34] Zhou Q, Wu C L, Hu X Y, et al. A new metallogenic model for the giant manganese deposits in northeastern Guizhou, China[J]. Ore Geology Reviews, 2022, 149: 105070.
- [35] Wang P, Algeo T J, Zhou Q, et al. Large accumulations of ^{34}S -enriched pyrite in a low-sulfate marine Basin: The Sturtian Nanhua Basin, South China[J]. Precambrian Research, 2019, 335: 105504.
- [36] Wei W, Yu W C, Du Y S, et al. A new salinity-based model for Cryogenian Mn-carbonate deposits[J]. Precambrian Research, 2024, 403: 107309.
- [37] Yu W C, Algeo T J, Zhou Q, et al. Evaluation of alkalinity sources to Cryogenian cap carbonates, and implications for cap carbonate Formation models[J]. Global and Planetary Change, 2022, 217: 103949.
- [38] Ai J Y, Siljeström S, Zhong N N, et al. Co-existing two distinct Formation mechanisms of micro-scale ooid-like manganese carbonates hosted in Cryogenian organic-rich black shales in South China[J]. Precambrian Research, 2023, 393: 107091.
- [39] 周琦, 杜远生, 袁良军, 等. 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[J]. 地球科学, 2016, 41(2): 177-188. [Zhou Qi, Du Yuansheng, Yuan Liangjun, et al. The structure of the Wuling Rift Basin and its control on the Manganese Deposit during the Nanhua Period in Guizhou-Hunan-Chongqing Border area, South China[J]. Earth Science, 2016, 41(2): 177-188.]
- [40] 邹光均, 黄建中, 凌跃新, 等. 湘黔渝毗邻区南华纪岩相古地理及沉积盆地演化[J]. 地球学报, 2020, 41(2): 207-218. [Zou Guangjun, Huang Jianzhong, Ling Yuexin, et al. Lithofacies Palaeogeography and sedimentary evolution of Hunan-Guizhou-Chongqing Border area in the Nanhua Period[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2020, 41(2): 207-218.]
- [41] 张国伟, 郭安林, 王岳军, 等. 中国华南大陆构造与问题[J]. 中国科学(D辑): 地球科学, 2013, 43(10): 1553-1582. [Zhang Guowei, Guo Anlin, Wang Yuejun, et al. Tectonics of South China continent and its implications[J]. Science China (Seri. D): Earth Sciences, 2013, 43(10): 1553-1582.]
- [42] 舒良树, 陈祥云, 楼法生. 华南前侏罗纪构造[J]. 地质学报, 2020, 94(2): 333-360. [Shu Liangshu, Chen Xiangyun, Lou Fasheng. Pre-Jurassic tectonics of the South China[J]. Acta Geologica Sinica, 2020, 94(2): 333-360.]
- [43] 舒良树. 华南构造演化的基本特征[J]. 地质通报, 2012, 31(7): 1035-1053. [Shu Liangshu. An analysis of principal features of tectonic evolution in South China Block[J]. Geological Bulletin of China, 2012, 31(7): 1035-1053.]

- [44] 杜远生, 周琦, 余文超, 等. Rodinia 超大陆裂解、Sturtian 冰期事件和扬子地块东南缘大规模锰成矿作用[J]. 地质科技情报, 2015, 34(6): 1-7. [Du Yuansheng, Zhou Qi, Yu Wenchao, et al. Linking the Cryogenian manganese metallogenic process in the southeast margin of Yangtze block to break-up of Rodinia supercontinent and Sturtian glaciation[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2015, 34(6): 1-7.]
- [45] 孟庆秀, 张健, 耿建珍, 等. 湘中地区冷家溪群和板溪群锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素特征及对华南新元古代构造演化的意义[J]. 中国地质, 2013, 40(1): 191-216. [Meng Qingxiu, Zhang Jian, Geng Jianzhen, et al. Zircon U-Pb age and Hf isotope compositions of Lengjiaxi and Baxi Groups in Middle Hunan province: Implications for the Neoproterozoic tectonic evolution in South China[J]. Geology in China, 2013, 40(1): 191-216.]
- [46] 宋芳, 牛志军, 何垚砚, 等. 湘中地区南华系沉积序列、物源特征及区域对比[J]. 地球科学, 2019, 44(9): 3074-3087. [Song Fang, Niu Zhijun, He Yaoyan, et al. Sedimentary Sequence, Provenance and Stratigraphic Correlation of Nanhua System in Middle Hunan Province[J]. Earth Science, 2019, 44(9): 3074-3087.]
- [47] Jiang G Q, Shi X Y, Zhang S H, et al. Stratigraphy and paleogeography of the Ediacaran Doushantuo Formation (ca. 635-551 Ma) in South China[J]. Gondwana Research, 2011, 19(4): 831-849.
- [48] Huang Y G, Chen Z Q, Wignall P B, et al. Latest Permian to Middle Triassic redox condition variations in ramp settings, South China: Pyrite framboid evidence[J]. Geological Society of America Bulletin, 2017, 129(1/2): 229-243.
- [49] Algeo T J, Li C. Redox classification and calibration of redox thresholds in sedimentary systems[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 287: 8-26.
- [50] McLennan S M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and Upper continental crust[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2001, 2(4): 2000GC000109.
- [51] Algeo T J, Rowe H. Paleooceanographic applications of trace-metal concentration data[J]. Chemical Geology, 2012, 324-325: 6-18.
- [52] Helz G R, Miller C V, Charnock J M, et al. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(19): 3631-3642.
- [53] Zheng Y, Anderson R F, Van Geen A, et al. Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(10): 1759-1772.
- [54] Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems[J]. Chemical Geology, 2004, 206(3/4): 289-318.
- [55] Scott C, Lyons T W. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies[J]. Chemical Geology, 2012, 324-325: 19-27.
- [56] Algeo T J, Tribouillard N. Environmental analysis of paleooceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation[J]. Chemical Geology, 2009, 268(3/4): 211-225.
- [57] Lyons T W, Reinhard C T, Planavsky N J. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere[J]. Nature, 2014, 506(7488): 307-315.
- [58] Algeo T J, Lyons T W. Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions[J]. Paleooceanography, 2006, 21(1): PA1016.
- [59] Cui H, Kitajima K, Spicuzza M J, et al. Questioning the biogenicity of Neoproterozoic superheavy pyrite by SIMS[J]. American Mineralogist, 2018, 103(9): 1362-1400.
- [60] Ardakani O H, Chappaz A, Sanei H, et al. Effect of thermal maturity on remobilization of molybdenum in black shales[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2016, 449: 311-320.
- [61] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994, 111(1/2/3/4): 111-129.
- [62] Bond D P G, Wignall P B. Pyrite framboid study of marine Permian-Triassic boundary sections: A complex anoxic event and its relationship to contemporaneous mass extinction[J]. Geological Society of America Bulletin, 2010, 122(7/8): 1265-1279.
- [63] Wilkin R T, Barnes H L, Brantley S L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(20): 3897-3912.

- [64] Von Damm K L. Seafloor hydrothermal activity: Black smoker chemistry and chimneys[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1990, 18: 173-204.
- [65] German C R, Seyfried W E, Jr. Hydrothermal processes[M]/Holland H D, Turekian K K. *Treatise on geochemistry*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2014: 191-233.
- [66] Roy S. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system[J]. *Earth-Science Reviews*, 2006, 77(4): 273-305.
- [67] Chen F G, Wang Q F, Pufahl P K, et al. Carbonate-hosted manganese deposits and ocean anoxia[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2023, 622: 118385.
- [68] Dong Z G, Peng Z D, Robbins L J, et al. Episodic ventilation of euxinic bottom waters triggers the Formation of black shale-hosted Mn carbonate deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2023, 341: 132-149.
- [69] Wu C Q, Zhang Z W, Xiao J F, et al. Nanhuan manganese deposits within restricted basins of the southeastern Yangtze Platform, China: Constraints from geological and geochemical evidence[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 75: 76-99.
- [70] Chen H, Fan H F, Khan D, et al. Precipitation mechanism of Mn ore deposits in the Datangpo Formation, Nanhua Basin, South China[J]. *Global and Planetary Change*, 2024, 239: 104499.
- [71] Peter J M, Goodfellow W D. Mineralogy, bulk and rare earth element geochemistry of massive sulphide-associated hydrothermal sediments of the Brunswick Horizon, Bathurst Mining Camp, New Brunswick[J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1996, 33(2): 252-283.
- [72] Marchig V, Gundlach H, Möller P, et al. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments[J]. *Marine Geology*, 1982, 50(3): 241-256.
- [73] Cai C F, Lyons T W, Sun P, et al. Enigmatic super-heavy pyrite Formation: Novel mechanistic insights from the aftermath of the Sturtian Snowball Earth[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 334: 65-82.
- [74] Calvert S E, Pedersen T F. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record[J]. *Marine Geology*, 1993, 113(1/2): 67-88.
- [75] 付文念, 李凤杰. 湘西北古丈地区大塘坡组锰矿沉积地球化学特征与沉积环境分析[J]. *沉积学报*, 2025, 43(1): 50-62. [Fu Wennian, Li Fengjie. Geochemical characteristics and sedimentary environment analysis of Manganese Ore from the Datangpo Formation in the Guzhang area, Northwest Hunan province[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2025, 43(1): 50-62.]

Redox Conditions of Manganese Deposits in the Datangpo Formation, Minle Area, Western Hunan Province: Mineralogical and Geochemical Constraints

Wang Yong^{1,2}, Wen ChunHua¹, Tan JingQiang², Cao ChuangHua¹, Ding YongGang², Zeng GuangQian¹, Wang Lingjue¹, Xie WenQuan³, Huang LeQing¹

1. Geological Survey Institute of Hunan Province, Changsha 410014, China

2. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China

3. School of Earth Sciences and Space Information Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201, China

Abstract: [Objective] The western Hunan region hosts extensive Neoproterozoic marine sedimentary manganese deposits. Manganese (Mn) is a typical redox-sensitive metallic element whose enrichment in sediments is strongly correlated with the redox condition of the bottom water in the basin. A detailed study of the sedimentary redox conditions of such deposits helps to explain their metallogenic mechanisms and the constraints on their marine

cycling during the mineralization period, and also provides theoretical support for the assessment of regional mineralization potential. **[Methods]** This study involved mineralogical, geochemical and inorganic carbon isotope analyses of 16 manganese ore samples of various grades from the Nanhua System Datangpo Formation in the western Hunan Minle area. **[Results]** Mineralogical and carbon isotope analyses revealed that high-grade ($\text{MnO} > 20\%$) and medium-grade ($10\% < \text{MnO} < 20\%$) manganese ore layers consist of predominantly subhedral granular microcrystalline rhodochrosite (grain size $< 5 \mu\text{m}$) and are relatively enriched in light carbon isotope ($\delta^{13}\text{C} = -10.4\text{‰} \sim -8.3\text{‰}$; $n=10$). Conversely, low-grade ($\text{MnO} < 10\%$) manganese ore layers contain larger-grained ($> 20 \mu\text{m}$) subhedral platy rhodochrosite enriched in heavier carbon isotope ($\delta^{13}\text{C} = -7.4\text{‰} \sim -5.3\text{‰}$; $n=6$). Pyrite morphology and element geochemical proxies (Mo, V, Ni concentrations and Ni/Co, V/Cr ratios) indicate that the high-grade manganese ore layers were deposited in oxic conditions, the medium-grade ore in suboxic conditions, and the low-grade ore in anoxic conditions. Additionally, high-grade manganese ores exhibit geochemical characteristics indicating hydrothermal deposition (e.g., high Eu^* values and high Fe/Ti ratios). **[Conclusions]** These findings suggest that, in the Minle area of western Hunan, the rhodochrosite in the medium- to high-grade manganese ores was formed as a result of the reaction between Mn oxides with organic matter during diagenesis, whereas in the low-grade manganese ores the rhodochrosite was probably precipitated from Mn^{2+} and CO_3^{2-} in highly alkaline and anoxic conditions. Submarine gas-hydrothermal activity in the deep-water basin of northeastern Guizhou most likely supplied the Mn^{2+} ions for these manganese deposits; oxidation of bottom water in the basin was the key factor determining manganese enrichment and mineralization in the region.

Key words: Neoproterozoic; sedimentary manganese deposits; redox proxies; carbon isotope; hydrothermal activity