

# 沉积型锰矿床的形成及其与古海洋环境的协同演化\*

徐林刚

(中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室,北京 100083)

**摘要** 海相沉积型锰矿的成矿过程受古海洋沉积环境影响,而古海洋环境又与超大陆聚合与裂解、极端地质事件、生命演化等密切相关,因此,海相富锰地层是岩石圈、水圈、大气圈和生物圈等多圈层耦合关系与物质循环相关信息的重要载体。深层海水缺氧模型、最小氧化带模型和幕式充氧模型都显示海水中氧化还原梯度的变化是导致锰矿形成的最主要原因。全球范围内海相沉积型锰矿主要形成于古元古代、新元古代和显生宙3个地质历史时期。其中,元古宙时期,地球上发育了完善的氧化还原分层的古海洋结构;古元古代早期和新元古代,超大陆裂解引起的海平面升降变化导致古海洋氧化还原结构产生动荡,并促使大规模沉积型锰成矿作用发生;地球沉寂期(1800~800 Ma)涵盖了整个中元古代,这一时期仅在华北地台发育了少量沉积型锰矿床,反映该时期古海洋中锰的迁移受到了抑制;显生宙地球再次进入活跃期,经历了数次海洋缺氧事件,冰室-温室气候交替促使海水的化学性质剧烈变化,并在局部氧化还原分层的沉积盆地中富集形成沉积型锰矿床。总之,古海洋氧化还原环境的变化是沉积型锰矿形成的必要条件,同时,区域性沉积盆地的结构、海平面的升降、火山作用导致的物缘供给等多种因素都会影响沉积型锰矿的形成。与沉积型铁矿相比,沉积型锰矿对局部海水化学性质的变化更加敏感,综合研究铁锰矿床的共生与分异过程,将有助于更加有效的识别不同尺度的沉积过程与古海洋环境变化。

**关键词** 地质学; 锰矿; 沉积作用; 氧化还原环境; 分层海洋; 成矿模型

中图分类号: P618.32

文献标志码: A

## Sedimentary manganese formation and its link with paleo-oceanic environment

XU LinGang

(China University of Geosciences, State Key Laboratory of Geo-Processes and Mineral Resources, Beijing 100083, China)

### Abstract

The precipitation of manganese in the marine environment is intrinsically controlled by seawater redox and ocean chemistry which are ultimately linked to many geological processes such as supercontinent reconstructions, extreme geological events, and biological evolution. Therefore, Mn-rich sediments are ideal for studying the co-evolution of the lithosphere, hydrosphere, atmosphere, and biosphere. Currently, models for manganese formation, which include euxinic basin model, oxygen minimum zone model and episodic ventilation model, all suggest that the changes of chemocline play a critical role in the formation of sedimentary manganese deposits. Three peaks of manganese formation could be identified through Earth history: Paleoproterozoic, Neoproterozoic, and Phanerozoic. A redox stratified ocean was developed in Proterozoic. During the Paleoproterozoic and Neoproterozoic, supercontinent break-up led to dramatic changes in ocean redox conditions, which promoted the forma-

\* 本文得到中国地质大学(北京)拔尖青年教师创新能力培养项目(编号:2-9-2019-051)和国家自然科学基金项目(编号:41972072)的联合资助

第一作者简介 徐林刚,男,1981年生,博士,副教授,从事矿床学与同位素地球化学研究。Email: xulingang@cugb.edu.cn

收稿日期 2020-07-02;改回日期 2020-10-23。秦思婷编辑。

tion of giant manganese deposits during these periods. However, only a few manganese deposits in North China Craton during the “boring billion” of the Earth (1800~800 Ma) were reported, probably suggesting that Mn was immobile in the stable, redox stratified ocean. Earth became more active during Phanerozoic, characterized by repeated ocean anoxic events (OAEs) in the overall oxidized Earth. Repeated greenhouse-icehouse conditions caused dramatic changes of chemocline in the Phanerozoic ocean, and enhanced manganese precipitation at the chemocline boundary. In summary, the redox stratified oceanic structure is a first-order factor to form a sedimentary manganese ore deposit; Other factors, such as ventilation to open ocean, sea-level changes, and volcanisms, may also impact the manganese mineralization. The sedimentary manganese formations, unlike iron formations that respond more to global parameters, seem to be controlled by local basin tectonics. Therefore, studies of the mechanisms of Fe and Mn partitioning will help to better understand sedimentary processes and paleo-oceanic redox environments at both global and local scales.

**Key words:** geology, manganese deposit, sedimentary processes, redox condition, stratified ocean, genetic model

地球自形成以来,经历了数次超大陆裂解与聚合过程,全球构造的再造过程反映在很多方面,如地质历史时期大规模地幔柱和火成岩省的发育(如 Ernst et al., 2003; Korenaga, 2018),这些源于地球内部的动力学过程不仅控制着地壳的演化(Hawkesworth et al., 2017),同时也对地球表生环境产生着重要影响,表现为经历了数次阶段式增氧过程(Scott et al., 2008; Lyons et al., 2014)、海平面变化和有机体阶段式进化(Hallam et al., 1999),以及温室-冰室环境交替出现等(Young, 1991; Deynoux et al., 1994)。受表生环境变化的影响,一些与海相沉积作用有关的金属矿床,如沉积型铁矿和锰矿床都表现出明显的时空专属性特点,反映了沉积矿床形成过程与古海洋环境变化之间存在成因联系,鉴于此,近年来国内外学者将沉积成矿作用与板块构造、海洋演化与生物演化等全球事件联系起来,探索它们之间的内在联系(Barley et al., 1992; 1997; Bekker et al., 2010; 2014; Maynard, 2010; 2014)。针对沉积型锰矿床的成矿作用,国外学者已有多篇综述性文章发表,21世纪以前的文章多集中于矿化特征、矿物组成以及经济属性等方面的阐述(Varentsov et al., 1984; Roy 1988; 1997; Laznicka et al., 1992),自21世纪初以来,更多学者开始关注锰矿成矿模型及其与大地构造、古海洋演化的协同演化关系(Roy, 2006; Maynard et al., 2010; 2014)。中国学者也对国内的锰矿床开展了大量深入研究(侯宗林等, 1992),并对中国锰矿成矿规律、资源潜力特征等进行了系统的总结(付勇等, 2014; 丛源等, 2018)。近年来,随着大量沉积岩赋矿的锰矿床在贵州、湖南、广西、新疆等地陆续发

现(周琦等, 2016a; 2016b; Wu et al., 2016; Yu et al., 2017; 高永宝等, 2018; Xu et al., 2019),学者们更深刻的认识到了沉积型锰成矿作用与古海洋环境演化之间的密切关系。本文以当前国际上最新的锰矿成矿理论为基础,结合中国近年来在锰矿床勘探方面的新发现,试图阐述沉积型锰矿的成矿过程与古海洋环境协同演化的关系,为开展沉积成矿学与地球动力学、地球生物学等多学科交叉融合研究奠定基础。

## 1 锰的表生地球化学行为

锰是在地壳中丰度较高的元素(约0.13%),因此,在岩石地球化学分析中一般列入主量元素分析。岩浆岩和变质岩中的锰主要呈 $Mn^{2+}$ 的形式存在,经过风化作用,含锰矿物被水解并通过河流搬运至海水中汇集。锰在海水中的浓度为0.36 nmol/kg,在海水中居留时间为60年(Tribovillard et al., 2006)。锰主要来源于海底热液系统和地表径流,在海水中主要呈离子化合物形式存在,如 $MnCl^+$ ,但是在强氧化、弱碱性的海洋环境中( $E_h=+300\sim+500$  mV, pH=7.5~8.4, Chester et al., 2012), $Mn^{2+}$ 开始向 $Mn^{3+}$ 和 $Mn^{4+}$ 转化,形成锰的氧化物和氢氧化物(图1a),这是现代氧化性大洋最小氧化带中锰浓度相对于表层和深部海水高的原因(Calvert et al., 1996)。在氧化过程中, $Mn^{2+}$ 首先被氧化成亚稳定态的锰的氢氧化物(如 $\beta$ - $MnOOH$ ),并进一步形成稳定态的锰的氧化物或氢氧化物(如 $Mn_3O_4$ 和 $\gamma$ - $MnOOH$ )。除少数受限制的缺氧盆地外(如黑海和Cariaco盆地),现代大洋

均处于完全氧化状态,锰以Fe-Mn结核、水钠锰矿( $\delta$ - $\text{MnO}_2$ )等形式赋存于深海盆地中。菱锰矿( $\text{MnCO}_3$ )是自然界最普遍的以 $\text{Mn}^{2+}$ 形式存在的含锰矿物,在弱碱性、还原、富 $\text{CO}_3^{2-}$ 的环境中形成(图1a)。

锰和铁的离子半径接近,如 $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的离子半径分别为0.83 Å和0.78 Å, $\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 的分别为0.70 Å和0.65 Å(Li, 2000),因此,在各种地质作用过程中它们的地球化学行为具有相似性,并以类质同象的形式普遍存在,很多沉积型锰矿床也常与沉积型铁矿床伴生产出。但二者也存在明显差别,如铁在地球中的丰度(约32.5%)显著高于锰(约0.1%);锰是亲石元素,与铀、钒、铬等在地幔中富集,而铁为亲铁元素,与钴、镍等在地核内富集;此外,由于锰具有更高的氧化价态而铁没有,因此,锰的氧化物类型比铁更加丰富。铁的硫化物在自然界中普遍存在( $\text{FeS}$ 和 $\text{FeS}_2$ ),但由于锰的硫化物在还原环境下溶解度很高,因此,在这种环境下 $\text{Mn}^{2+}$ 形成碳酸盐矿物而非硫化物;在常温常压条件下,锰比铁具有更高的溶

解度(Hem, 1972),铁比锰更易于氧化,也就是与 $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ 相比, $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Mn}^{4+}$ 的转化需要更加氧化的环境。而且 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ 时,作为 $\text{Mn}^{3+}$ 的还原剂, $\text{Fe}^{2+}$ 能使 $\text{Mn}^{3+}$ 还原为 $\text{Mn}^{2+}$ (图1b),因此,很多沉积型铁-锰矿床常具有铁锰矿化分带的现象(Roy, 2006)。锰与铁相似而又不完全相同的地球化学行为决定了二者在地质历史时期的富集规律即有共性又存在差异,例如,沉积型铁、锰矿床在古元古代和新元古代均有富集,但在渐新世却仅发育沉积型锰矿。另外,从全球范围来看,超大型锰矿多集中分布在某些特定时期的局部盆地,而铁矿的分布范围则比较广泛,说明局部沉积盆地的古海洋环境对锰成矿具有控制作用。

## 2 沉积型锰矿成矿模型

陆地上锰矿的成矿类型有多种划分方案,一般根据成矿作用过程将锰矿划分为沉积型、热液型、变

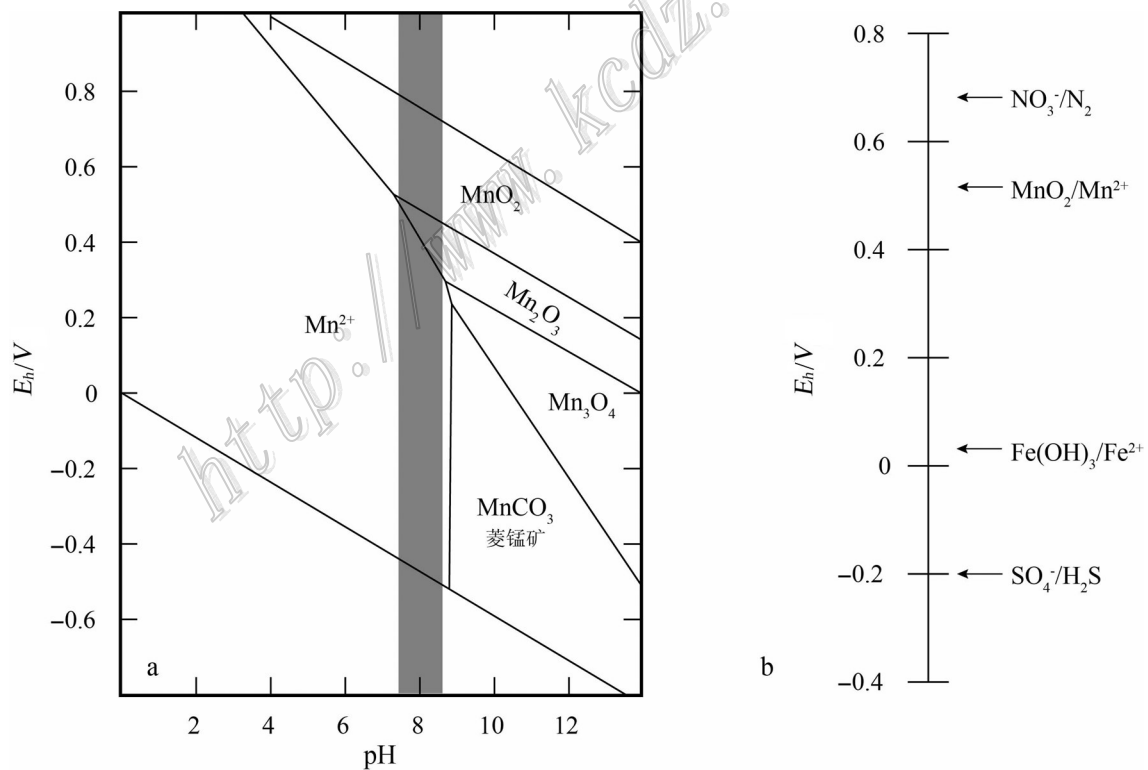


图1 锰的碳酸盐和氧化物 $E_h$ -pH相图(a,据Krauskopf, 1957修改,灰色区域为海水pH值7.5~8.4,Chester et al., 2012)和现代沉积物中氧化还原反应序列(b,据Maynard, 2014)

Fig. 1  $E_h$ -pH diagram for manganese carbonate and oxides (a, modified after Krauskopf, 1957, Gray bar denotes pH value of present-day seawater from 7.5 to 8.4 (after Chester et al., 2012)) and sequence of redox reactions experienced in modern sediments (b, after Maynard, 2014)

质型和风化壳型4类,其中沉积型锰矿又可进一步划分为海相沉积型、海相火山沉积型和陆相沉积型等亚类(Maynard, 2010; 2014; 付勇等, 2014; 丛源等, 2018)。从经济意义上讲,海相沉积型锰矿占据了主导地位,中国海相沉积型锰矿占锰矿总储量的70%以上(丛源等, 2018),其赋矿围岩一般以黑色页岩、硅质-泥质岩以及碳酸盐岩为主,矿石矿物则以菱锰矿为主,少量氧化锰。

Maynard(2010)和Maynard(2014)在总结大量海相沉积型锰矿地质和地球化学特征的基础上提出了盆地边缘成矿模型(Bathtub ring model),认为受限制的缺氧沉积盆地是形成沉积型锰矿的最关键因素,在这种缺氧环境下海水可以溶解大量 $Mn^{2+}$ ,在氧化还原界面处 $Mn^{2+}$ 被氧化成溶解度相对较低的 $Mn^{4+}$ 并发生沉淀。根据古海洋沉积环境的差异,这种成矿模型又进一步被划分为深层海水缺氧盆地模型(Euxinic basin model)和最小氧化带模型(Oxygen minimum zone model)。大氧化事件(GOE, 约2.4~2.2 Ga)之前整个地球都处于缺氧环境,直到新元古代全球氧化事件(NOE, 约0.8~0.5 Ga),古海洋表层水处于氧化状态而深层海水仍然处于缺氧状态,即使显生宙以来全球进入富氧模式,在局部海盆中由于缺乏与开阔大洋的连通性以及上、下层水体的对流循环,也会形成缺氧的沉积盆地(如现在的黑海)。因此,地质历史时期深层海水缺氧沉积盆地是广泛存在的,其表层如果存在氧化的海水,则会形成氧化还原界面,大量溶解在海水中的 $Mn^{2+}$ 在该界面附近被氧化成溶解度相对较低的氧化锰并在与海底交汇地带发生沉淀。在后期成岩作用过程中,环境中的有机质作为还原剂与水体自生沉积的氧化锰发生反应并最终形成菱锰矿(图2a)。很多大型-超大型锰矿床,如世界上储量最大的南非Kalahari锰矿,以及加纳Nsuta锰矿、墨西哥Molango锰矿等,均形成于深层海水缺氧的沉积盆地(Okita et al., 1992; Nyame, 1998; Tsikos et al., 2003)。与深层海水缺氧盆地模型不同,最小氧化带模型则强调深层海水处于氧化状态,如显生宙以来,古海洋整体都已经处于氧化状态(Alcott et al., 2019),但表层水中生物降解消耗氧气形成最小氧化带,尤其是在近海岸区域,生物原始产率很高导致大量有机质被埋藏,有机质降解消耗了大量的氧气,导致在近海岸区域的最小氧化带内形成缺氧楔,缺氧楔与上、下层氧化性海水形成氧化还原界面,溶解度的改变导致锰的氧化物在

界面发生沉淀。水体中自生沉积作用形成的锰的氧化物在近海岸区域相对易于保存,但如果远离海岸区域,一方面,最小氧化带由于生物作用减弱而减弱;另一方面,在氧化还原界面形成的锰的氧化物在向海底迁移的过程中遇到底层氧化性海水被再次还原成 $Mn^{2+}$ 并溶于海水中,因此,在沉积盆地中心并不利于形成沉积型锰矿床(图2b)。这类矿床多形成于显生宙,如早侏罗世和晚白垩世广泛发育的层控锰矿床(Jenkyns et al., 1991; Dickens et al., 1992)。上述2种成矿模型的共同点是矿床都形成于沉积盆地的边缘并受水体的氧化还原界面控制,差异是矿床形成时古海洋的氧化还原结构不同。然而,近年来的大量研究发现,锰矿形成时沉积盆地的古海洋结构可能更加复杂,如Yu等(2017)通过对贵州新元古代锰矿的研究发现,锰矿富集并非发生在沉积盆地的边缘,而是在盆地的中心部位,同时根据现代波罗的海季节性氧化还原变化的事实,提出了“幕式充氧模型(Episodic ventilation model)”(图2c),该模型认为缺氧沉积盆地深部受到幕式充氧作用的影响导致底层海水氧化,氧化性海水被缺氧海水所覆盖从而形成氧化还原界面, $Mn^{2+}$ 在盆地中心直接被氧化并沉淀下来。

需要指出的是,上述3种成矿模型都认为 $Mn^{2+}$ 首先被氧化成锰的氧化物,在成岩过程中被再次还原成菱锰矿,成矿过程主要受水体和沉积物中氧化还原作用的影响。而实际上,菱锰矿的形成过程可能更加复杂,如缺氧环境下受限制的沉积盆地中海水酸碱度的变化同样会导致 $Mn^{2+}$ 溶解度的变化(图1b),因此,未来还需要更多地质、地球化学以及实验室模拟工作来探讨缺氧环境下直接沉淀形成菱锰矿的可能性(董志国等, 2020)。

除了上述模型中海水氧化还原环境对锰矿的形成有重要控制作用之外,近年来也有学者提出微生物诱导作用也对成矿有重要影响(Polgári et al., 2016; 2019; Biondi et al., 2017; Yu et al., 2019)。实际上,微生物的演化过程同样受到海水化学性质的控制。本文仅从锰的沉积过程与海洋氧化还原性质协同演化方面展开讨论。

### 3 沉积型锰矿的时空分布

大型-超大型锰矿的空间分布表现出局部区域集中分布的特点(图3)。根据美国地质调查局

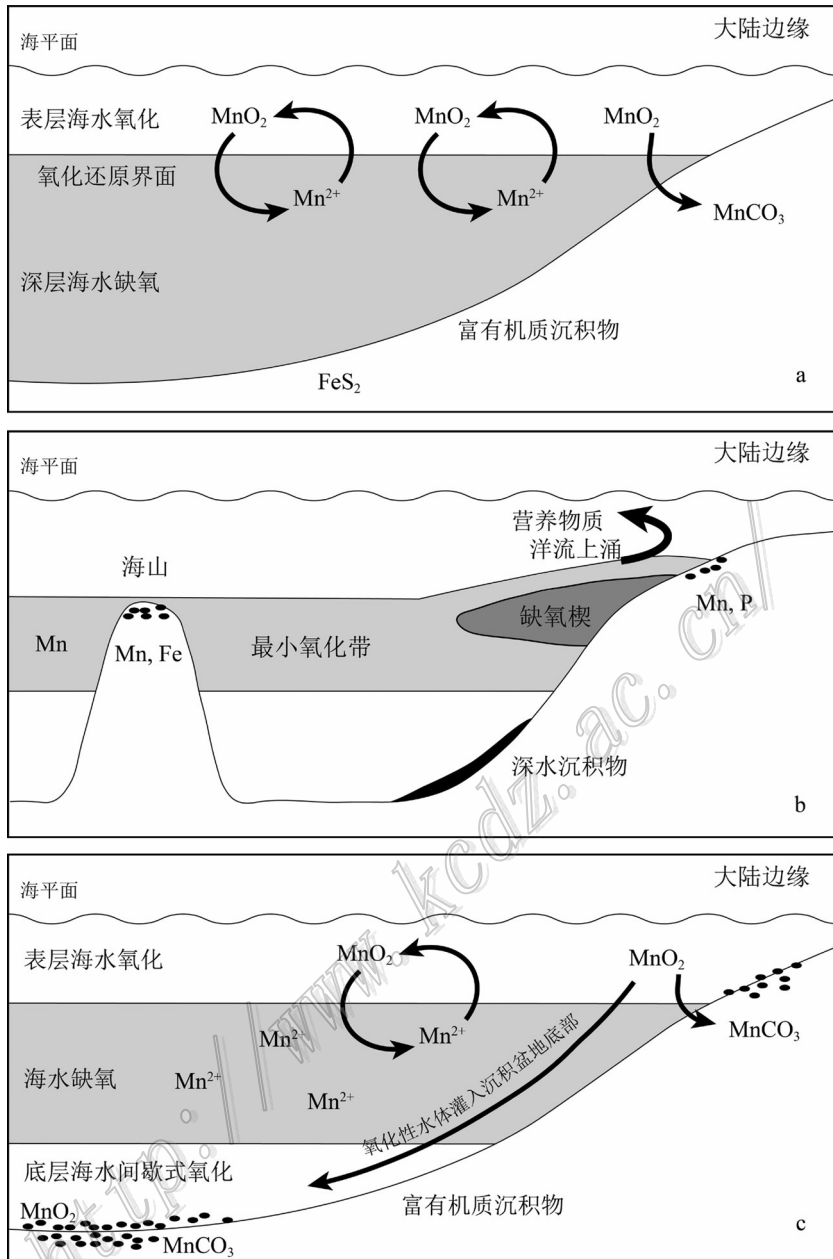


图 2 海相沉积型锰矿成矿模型

a. 深层海水缺氧盆地模型 (Maynard, 2010; 2014); b. 最小氧化带模型 (Maynard, 2010; 2014); c. 幕式充氧模型 (Yu et al., 2017)

Fig. 2 Genetic models of manganese deposit hosted by marine sediments

a. Euxinic basin model (after Maynard, 2010; 2014); b. Oxygen minimum zone model (after Maynard, 2010; 2014); c. Episodic ventilation model (after Yu et al., 2017)

(USGS, 2020)统计,全球锰金属总储量为 8.1 亿吨,主要分布在南非(2.6 亿吨)、乌克兰(1.4 亿吨)、巴西(1.4 亿吨)以及澳大利亚、印度、中国和加蓬共和国。南非拥有全球约 74% 的可采锰矿资源量,其中卡拉哈里锰矿田(Kalahari)作为全球最大的锰矿田赋存了巨量锰矿资源。锰矿资源的极不均匀分布反映了

锰矿成矿过程受到区域性沉积环境的控制。通过对全球范围内超过 330 个锰矿床数据库分析,Laznicka (1992)认为,超过 97% 的锰矿床都形成于板块内部或者稳定的大陆边缘环境,其矿体主要赋存在硅质岩、碳酸盐岩、碳质页岩和条带状铁建造中。

沉积型锰矿和铁矿常伴生产出,且都具有明显

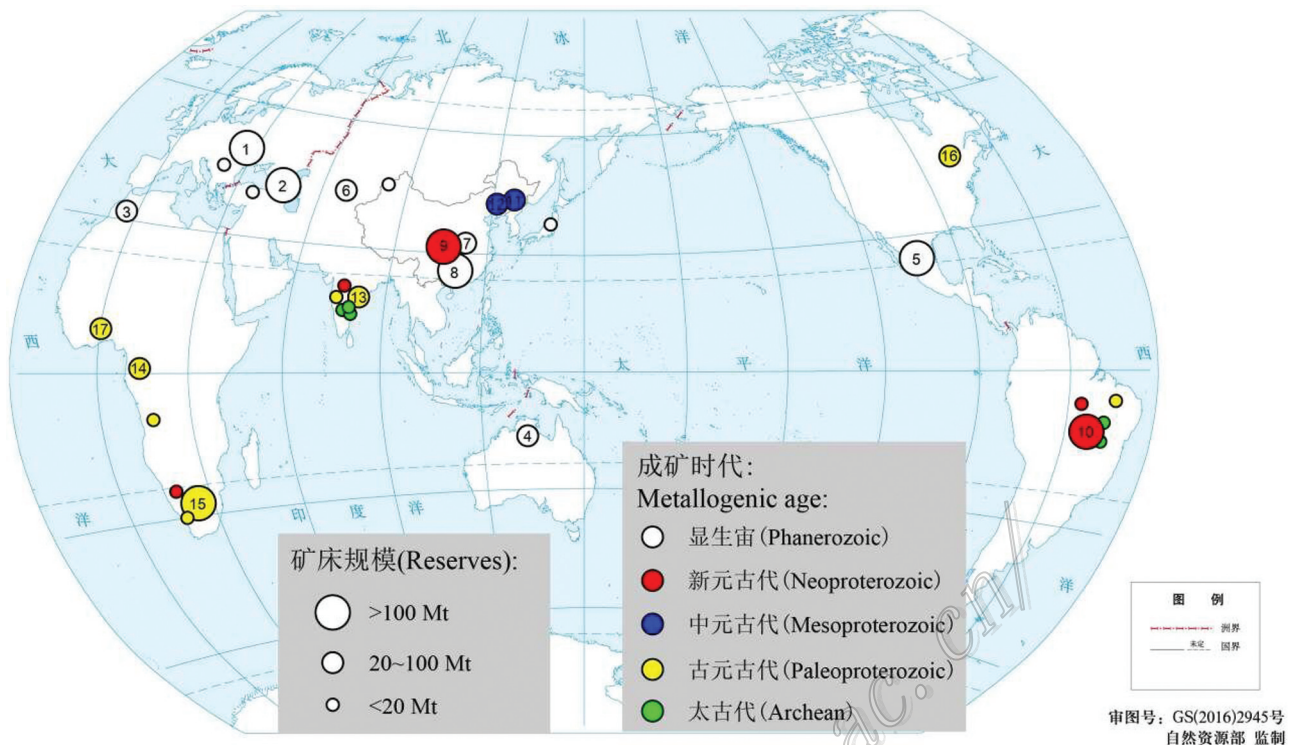


图3 全球主要沉积型锰矿空间分布图

锰矿: 1—乌克兰 Nikopol; 2—格鲁吉亚 Chiatura; 3—摩洛哥 Imini-Tasdremt; 4—澳大利亚 Groote Eylandt; 5—墨西哥 Molango; 6—哈萨克斯坦 Karadzhal; 7—中国遵义; 8—中国大新; 9—中国大塘坡; 10—巴西 Urucum; 11—中国瓦房子; 12—中国秦家峪; 13—印度 Sausar; 14—加蓬 Franceville; 15—南非 Kalahari; 16—美国 Cuyuna; 17—加纳 Nsuta (部分数据引自 Laznicka, 1992; Roy, 2006; Maynard, 2010; 底图据 <http://www.csgpc.org/list.php?fid=254>)

Fig. 3 Global distribution of marine sediment hosted manganese deposits

Manganese deposit: 1—Nikopol, Ukraine; 2—Chiatura, Georgia; 3—Imini-Tasdremt, Morocco; 4—Groote Eylandt, Australia; 5—Molango, Mexico; 6—Karadzhal, Kazakhstan; 7—Zunyi, China; 8—Daxin, China; 9—Datangpo, China; 10—Urucum, Brazil; 11—Wafangzi, China; 12—Qinjiayu, China; 13—Sausar, India; 14—Franceville, Gabon; 15—Kalahari Mn field, South Africa; 16—Cuyuna IF, America; 17—Nsuta, Ghana (Partially after Laznicka, 1992; Roy, 2006; Maynard, 2010; the global map after <http://www.csgpc.org/list.php?fid=254>)

的时控性特点,但二者的成矿时代并不完全相同。全球范围内大规模BIF型铁矿主要形成于古元古代第一次大氧化事件前后(2.6~1.85 Ga)和新元古代带2个峰期(图4, Bekker et al., 2010; 2014)。沉积型锰矿虽然在太古代也有零星发育,但首次大规模出现是在第一次大氧化事件之后,在时间上与含铁建造的形成时代有重合但略晚,最具代表性的是南非卡拉哈里锰矿田(Tsikos et al., 1997; 2003)。新元古代是全球范围内第二次海相沉积型锰矿床集中发育期,形成了如巴西Urucum锰矿床、中国大塘坡式锰矿等多处超大型锰富集区(Urban et al., 1992; 朱祥坤等, 2012; 周琦等, 2013; 2016a; 2016b)。区别于沉积型铁矿,沉积型锰矿在显生宙也广泛发育,说明锰矿的形成一方面与沉积型铁矿类似受控于全球范围

的古海洋-古气候环境,另外一方面也受到区域性沉积盆地水体化学性质等其他因素的影响。这一时期形成了如墨西哥Molango、澳大利亚Groote Eylandt等大型-超大型锰矿床(Okita, 1992; Pracejus et al., 1992),尤其是到了渐新世,在环黑海区域形成了诸多沉积型锰矿床,如乌克兰Nikopol、格鲁吉亚Chiatura超大型锰矿床等(Force et al., 1988)。Maynard (2014)通过系统总结,认为全球沉积型锰矿发育古元古代(2.3~1.8 Ga)、新元古代(800~600 Ma)和渐新世(约28 Ma)3个成矿峰期,并进一步指出古元古代和新元古代的2次大规模成锰事件与全球范围内黑色页岩的形成时代非常吻合。黑色页岩多形成于生物原始产率较高的缺氧环境,于2.0~1.8 Ga期间在全球范围内广泛出现,1.8 Ga之后黑色页岩出现的规

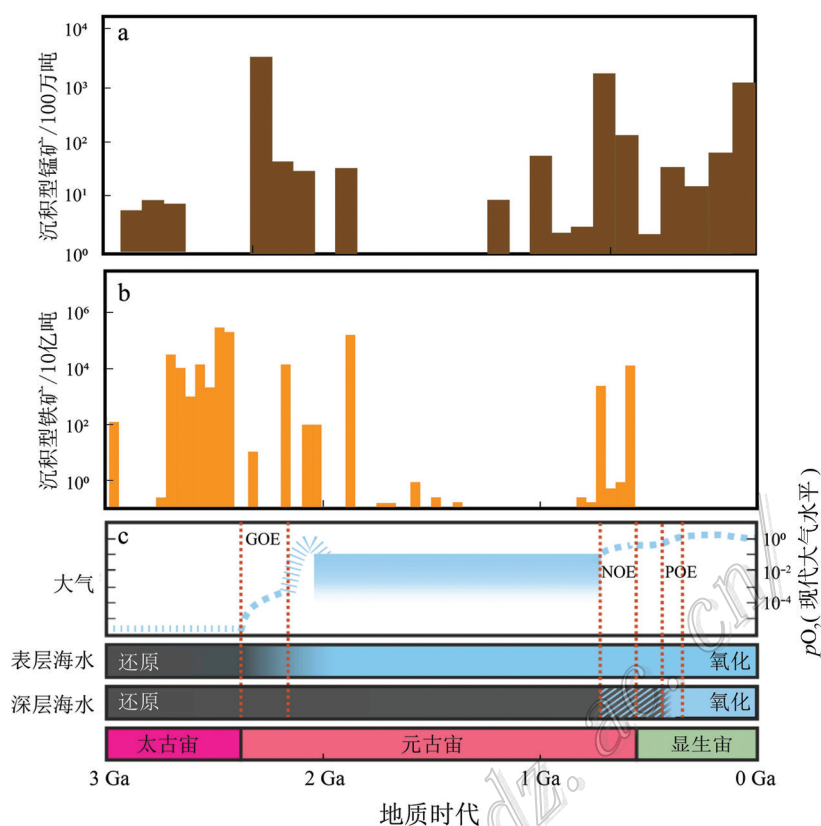


图4 沉积型锰矿和铁矿时间分布规律及其与大气圈水圈氧化状态对应关系图

a. 沉积型锰矿的时间分布规律(Bekker et al., 2014); b. 沉积型铁矿的时间分布规律(包含条带状含铁建造和粒状含铁建造, Bekker et al., 2014); c. 地质历史时期中大气圈水圈氧化状态  
GOE—全球大氧化事件; NOE—新元古代大氧化事件; POE—古生代大氧化事件;  
虚线指氧化事件经历的时间(据 Alcott et al., 2019)

Fig. 4 Mass-age distribution of sedimentary manganese and iron ores in the context of oxygenation of atmosphere and hydrosphere  
a. Sedimentary manganese reserves in earth history (after Bekker et al., 2014); b. Iron reserves including banded iron formation and granular iron formation in earth history (after Bekker et al., 2014); c. Oxygenation of atmosphere and hydrosphere in earth history  
GOE—Great Oxidation Event; NOE—Neoproterozoic Oxidation Event; POE—Paleozoic Oxidation Event;  
Dashed lines bracket duration of oxidation events (after Alcott et al., 2019)

模和强度都迅速降低,但在800~600 Ma再次大规模出现(Meyer et al., 2008)。沉积型锰矿和铁矿在中元古代都不甚发育,但中国辽宁的瓦房子锰矿和秦家峪锰矿是中元古代2个颇具规模的海相沉积型锰矿床,可能反映了当时区域性沉积盆地表层水体氧化作用加强(Fan et al., 1992; 1999)。

## 4 地质历史时期的古海洋环境与沉积型锰矿床

### 4.1 太古宙

太古宙早期地球表面大部分被海水覆盖,强烈的火山作用释放出大量 $\text{CO}_2$ ,导致海水和大气中含

有大量 $\text{CO}_2$ 并缺乏氧气。

目前,多种证据表明在漫长的太古宙早期地球处于严重缺氧状态,如在岩石中发育的碎屑铀矿和碎屑黄铁矿(Rasmussen et al., 1999)、古土壤层中赋存含有 $\text{Ce}^{3+}$ 的磷酸盐矿物(Murakami et al., 2001)、沉积物中缺乏海相硫酸盐矿物(Fike et al., 2015)以及太古宙岩石的硫同位素具有明显非质量分馏的特点等(Farquhar et al., 2000)。在这种缺氧的海洋中,大量热液来源的 $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 被溶解在海水中,新太古代时,植物光合作用促使表层海水形成少量氧气并在局部沉积盆地中形成氧化还原分层的海水,在这种环境下,由于铁比锰更易于氧化(图1b),因此,首先发育富铁沉积,但无沉积型锰矿形成,只有当沉

积盆地发生相对强烈的氧化作用,才开始形成锰矿。虽然有的研究认为从中太古代开始,古海洋表层水体可能已经开始出现氧化(Eickmann et al., 2018),但这种氧化作用的规模和程度非常有限,仅局部发育一些新太古代沉积型锰矿(表1, Roy, 2000; 2006),包括巴西 Nova Lima 群中赋存的含锰黑色页岩,其形成时代约为 2780~2772 Ma (Machado et al., 1996),印度东部 Iron Ore 群和 Khondalite 群中的氧化锰、硅酸锰-碳酸锰矿床,其形成时代分别为 3.1 Ga 和 2.8 Ga (Roy, 2000),以及位于印度南部 Karnataka 克拉通 Chitradurga 群中的氧化锰矿床,其形成时代略早于 2.6 Ga (Roy, 2000)。中国尚无太古代锰矿床的报道。

#### 4.2 古元古代

首次全球范围的大氧化事件(GOE)发生在 2.4~2.1 Ga (Gumsley et al., 2017),大气中的氧含量从太古代不足现代大气含量的 0.001% 跃升到超过 1% 水平(Lyons et al., 2014),与此同时,古海洋中真核生物在地球上首次出现(Knoll et al., 2017)。大氧化事件被多种地质记录证实,如海水中硫酸盐含量增加(Fike et al., 2015),以及硫同位素非质量分馏现象消失等(Bekker et al., 2004)。目前有多种解释古元古代大氧化事件的模型,包括生物的光合作用增强增加了氧气供给(Farquhar et al., 2011)、大量有机碳埋藏(Karhu et al., 1996),以及地幔去氢气作用减弱降低了氧气消耗等(Holland, 2009)。古元古代大气中氧含量的增加使古海洋表层海水氧化,并形成大规模氧化还原分层的古海洋结构,这一时期大规模 BIF 铁矿和锰矿的形成即被认为与这种分层的海水结构密切相关(Bekker et al., 2014)。在这种海洋系统中,锰以氧化物或氢氧化物的形式在氧化还原界面之上的大陆架附近沉积。由于新太古代形成的肯诺兰超大陆在 2.4 Ga 左右发生裂解,导致海平面上升并形成海进层序。超大陆裂解造成的海侵过程使原来沉积在氧化还原界面以上的锰的氧化物和氢氧化物再次进入到界面一下的缺氧环境,这种环境下高价锰被还原成  $Mn^{2+}$ ; 另一方面,大陆架附近的表层富氧水体使生物作用繁盛,并进一步导致生物原始产率增加,大量有机质降解导致水体中富含  $HCO_3^-$ , 并与海底沉积物孔隙中溶解的  $Mn^{2+}$  结合形成含锰碳酸盐(如菱锰矿)矿床。

氧化还原分层的海水结构导致古元古代形成了一系列大型-超大型沉积型锰矿床,如南非卡拉哈里

锰矿田中的众多超大型锰矿、美国 Cuyuna 铁锰矿床、加纳 Nsuta 锰矿、印度 Sausar 锰矿、加蓬 Franceville 锰矿等(表1)。卡拉哈里锰矿田位于南非开普敦省北部,锰矿石可采储量高达 80 亿吨,平均品位为 20%~48% (Tsikos et al., 2003),该矿床赋存于 Hotsazel 组中,其形成年龄为 2.4 Ga (Bau et al., 1999)。锰矿层与 BIF 铁矿互层产出,反映了周期性的海进-海退过程。锰矿石中 Ce 的负异常和低  $\delta^{57}Fe$  同位素特征反映了锰矿形成时古海洋浅层海水处于氧化状态 (Bau et al., 1998; Tsikos et al., 2010)。自 1.8 Ga 开始,大规模铁锰沉积作用基本停止,地球进入“沉寂的十亿年(Boring Billion)”。Holland(1984)认为,造成这种现象的原因是古海洋底层海水从还原状态转变为氧化状态,然而 Canfield(1998)则认为底层海水依旧为硫化环境。近年来越来越多的证据表明,1.8 Ga 之后的古海洋水体依旧缺氧且比较稳定(Poulton et al., 2010; Planavsky et al., 2011),这种环境可能使铁和锰活动能力降低并大量溶解在底层水体中,因此不能被迁移到表层相对氧化的海洋环境被氧化沉淀。

#### 4.3 中元古代

地质学家将以中元古代为主体的地质历史时期称之为“沉寂的十亿年(1800~800 Ma)”,认为这个时期地球上生物演化、气候、大气和海洋环境都没有发生明显的变化。Canfield(1998)提出的中元古代“铁化海洋”模型认为,GOE 时期陆地上大量的 S 以硫酸盐的形式迁移到海水中,在缺氧环境下硫酸盐被还原成  $H_2S$  并与海水中的  $Fe^{2+}$  结合,因此,铁以硫化物形式在沉积物中富集而不是以氧化物的形式形成铁矿床。这种模型虽然在一定程度上能够解释含铁建造的消失,但无法完美解释该时期沉积型锰矿的消失,因为锰的硫化物在自然界并不普遍。中元古代大气中的氧含量较 GOE 时期有所降低,无冰川作用,也无强烈的大陆再造发生,这在一定程度上阻碍了古海洋海平面的升降变化和海洋中氧化还原界面的变化。中元古代缺乏大规模沉积型铁锰矿说明古海洋中的氧化还原梯度仅是形成铁锰矿的必要条件而非充分条件。

虽然没有大规模的沉积型铁锰矿,中元古代在局部沉积盆地仍旧形成了规模较小的富铁锰沉积。如澳大利亚北领地地区 Sherwin 组和昆士兰省的 Mullera 组 (Abbott et al., 2000)、中国华北地区下马岭组(朱祥坤等, 2013; Canfield et al., 2018)以及俄罗斯西伯利亚地区 Nizhne - Angara 组 (Ernst et al.,



表1 全球不同地质历史时期典型沉积型锰矿地质特征

Table 1 Geological features of typical sedimentary manganese deposits through earth history

成矿时代	锰矿床/含锰岩系	矿床规模	矿石矿物	赋矿围岩	铁锰共生关系	资料来源
早渐新世	乌克兰 Nikopol 锰矿	超大型	锰氧化物、锰碳酸盐	砂岩、泥岩、泥灰岩	无铁矿共生	Kuleshov, 2017
早渐新世	格鲁吉亚 Chiatura 锰矿	超大型	锰氧化物、锰碳酸盐	灰岩、砂岩	无铁矿共生	Force et al., 1988
晚白垩世	摩洛哥 Imini-tasdremt 锰矿	大型	锰氧化物	白云岩	无铁矿共生	Force et al., 1986
晚白垩世	澳大利亚 Groote Eylandt 锰矿	>2亿吨	锰氧化物		无铁矿共生	Kuleshov, 2017
显生宙	晚侏罗世 墨西哥 Molango 锰矿	>2亿吨	锰碳酸盐	黑色页岩、碳酸盐岩	无铁矿共生	Okita, 1992
	晚二叠世 中国遵义锰矿	大型	锰碳酸盐	灰岩、碳质泥岩	无铁矿共生	刘志臣等, 2019
	晚泥盆世 哈萨克斯坦 Karadzhal 锰矿	大型	锰氧化物、锰碳酸盐	灰岩、砂岩	无铁矿共生	Roy, 2006
	晚泥盆世 中国大新锰矿	超大型	锰碳酸盐	灰岩、泥岩、硅质岩	无铁矿共生	赵立群等, 2016
新元古代	663 Ma 中国大塘坡锰矿	>6亿吨@ 15%~25%	锰碳酸盐	黑色页岩	无铁矿共生	Zhou et al., 2004; 周琦等, 2013; 2016
	约625 Ma 巴西 Urucum 铁锰矿	~6亿吨@ 25%~50%	锰氧化物、锰碳酸盐	砂岩	上覆BIF	Klein et al., 2004
中元古代	约1.1 Ga 中国瓦房子锰矿	大型	锰氧化物、锰硅酸盐-碳酸盐	黑色页岩、灰岩	无铁矿	Fan et al., 1992; 1999
	约1.5 Ga 中国秦家峪锰矿	大型	锰氧化物、锰碳酸盐	粉砂岩、碳质页岩	无铁矿	梁国华等, 2014
古元古代	2.0 Ga 印度 Sausar 锰矿	>1亿吨	锰氧化物、锰硅酸盐-碳酸盐	泥质、硅质岩、碳酸盐岩	无铁矿	Dasgupta et al., 1992
	2.1 Ga 加蓬 Franceville 锰矿	大型	锰碳酸盐	黑色页岩、泥岩	无铁矿	Dubois et al., 2017
	2.2 Ga 加纳 Nsuta 锰矿	大型	锰氧化物、锰碳酸盐	碳酸盐岩、深变质岩	无铁矿	Mücke et al., 1999
	2.4 Ga 南非 Kalahari 锰矿	80亿吨@ 20%~48%	锰氧化物、锰碳酸盐	碳酸盐岩、页岩、硅质岩	与BIF互层	Tsikos et al., 2003
	美国 Cuyuna 铁锰矿	>1.8亿吨	锰碳酸盐、锰氧化物	黑色页岩、硅质岩、杂砂岩	与BIF互层	Morey et al., 1993
太古宙	2.78~2.72 Ga 巴西 Nova Lima 群	小型	锰硅酸盐、碳酸盐	黑色页岩	下伏BIF	Roy, 2006
	>2.6 Ga 印度 Iron Ore 群	小型	锰氧化物、锰硅酸盐-碳酸盐	泥质、砂纸岩; 碳酸盐岩	下伏BIF	Roy, 2006
	>2.8 Ga 印度 Khondalite 群	小型	锰氧化物、锰硅酸盐-碳酸盐	泥质、砂纸岩; 碳酸盐岩		Roy, 2006
	>2.6 Ga 印度 Chitradurga 群	小型	氧化锰	叠层石灰岩	上覆BIF	Roy, 2006

2008)中的富铁建造。这些区域性的富铁沉积被认为与区域性的古海洋缺氧环境有关(Bekker et al., 2014)。中国辽宁省瓦房子锰矿和秦家峪锰矿是世界上唯一报道的中元古沉积型锰矿(Fan et al., 1992; 1999; 梁国华等, 2014),这2个矿床均达到大型规模,分别赋存在铁岭组(约1.1 Ga)和高于庄组(约1.57 Ga)碳质页岩中。近年来,很多学者都认为“沉寂的十亿年”其实并不沉寂,虽然不如大氧化事件时期变化的剧烈,但在局部海洋中仍旧发生海水化学性质变化以及生物演化(Zhang et al., 2018; Tropenz et al., 2019)。Shang等(2019)通过对华北地区高于庄组岩石地球化学组成及碳同位素的分析,提出了中元古代幕式充氧的古海洋演化模型,中国华北这一时期形成的锰矿床,可能就是局部海洋化学环境发生变化的有一个重要证据。

#### 4.4 新元古代

新元古代以来地球再次进入活跃期,中元古代形成的罗迪尼亚超大陆在约750~633 Ma时期发生裂解(Li et al., 2008; Myrow et al., 2018),大陆裂解导致海平面迅速上升并在大陆边缘发育了一系列与海侵作用有关的碳酸盐岩和碎屑岩沉积;这一时期全球气候变化剧烈,发育了多次冰川作用,尤其是Sturtian(715~660 Ma)和Marinoan(650~635 Ma)2期冰川作用使低纬度地区的海洋被冻结,形成“雪球地球”(Zhou et al., 2019),地球上冰室环境的形成与大气中CO<sub>2</sub>含量降低和太阳光照减弱有密切关系(Pierrehumert et al., 2011);新元古代大气圈和水圈中逐渐富氧,形成了地球上第二次氧化事件(NOE),到了显生宙古海洋中氧含量可能已经上升到现代海洋水平(Chen et al., 2015);此外,多细胞真核生物在

新元古代开始快速演化并形成后生动物门类,生物圈的进化过程可能也是地球出现富氧环境的反映(Knoll et al., 2017)。根据黑色页岩中氧化还原敏感元素含量的变化规律,Scott等(2008)和Partin等(2013)认为,氧含量的剧烈增加发生在660~550 Ma之间,而这一时期剧烈的碳同位素波动说明地球的氧化过程并非是单向的、等速的,而是个反复的、动荡的过程(Shields, 2018)。

新元古代BIF型铁矿和沉积型锰矿在地球上再次出现也为大氧化事件提供了有力证据。BIF型铁矿和沉积型锰矿的形成需要海洋中溶解大量 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ ,即缺氧的古海洋环境是成矿的必要条件(图1a),此外,对于BIF铁矿而言,另外一个必要条件是水体中硫酸盐的含量应该较低,否则硫酸盐还原菌会将硫酸盐还原成 $\text{H}_2\text{S}$ 并与铁结合形成硫化物而非氧化物。Bekker等(2014)认为,海底火山作用向海洋中输送大量铁和锰等成矿物质有利于成矿,因此在很多富铁锰地层中常出现具有紧密时空联系的VMS型矿床。除了火山作用提供成矿物质以外,地球上强烈的温室-冰室环境交替促使海平面变化强烈,海平面下降时会导致静水压力下降并促使海底热液体系中 $\text{Fe}/\text{H}_2\text{S}$ 升高,有利于 $\text{Fe}^{2+}$ 在水体中富集,而海平面上升则会引发氧化还原界面上移,从而在界面附近由于溶解度的变化而发生沉淀。众多证据表明,新元古代BIF铁矿多形成于海平面下降的成冰期,如加拿大维多利亚岛的BIF铁矿(Macdonald et al., 2010)和中国南方的富禄铁矿(Wei et al., 2018),而沉积型锰矿则多形成在冰期之后的温室环境,较少在冰期形成,如中国的大塘坡式锰矿(Yu et al., 2017)。虽然新元古代沉积型锰矿在巴西、纳米比亚、中国、印度、摩洛哥均有发育(Roy, 2006; Cabral et al., 2011),但以中国大塘坡式锰矿和巴西Urucum锰矿规模最大。中国贵州-湖南-重庆交界地区赋存的大塘坡式锰矿赋存在Sturtian冰期之后的间冰期黑色页岩中,传统的成矿模型认为,菱锰矿是原生锰的氧化物和氢氧化物在成岩作用过程中与有机质发生氧化还原反应形成的(Yu et al., 2017; 瞿永泽等, 2018)。根据菱锰矿矿石Cr同位素微弱正异常特征,Xu等(2019)认为,在间冰期南华盆地整体处于缺氧环境,但是在间冰期初期古海洋表层水体经历了短暂、微弱的氧化,从而形成氧化还原分层的海水。巴西Urucum锰矿的主要矿石矿物是氧化锰,并与BIF型铁矿互层产出,矿体赋存在海侵地层之中

(Klein et al., 2004)。Frei等(2017)通过铁锰矿Cr同位素研究,同样得出间冰期大气增氧环境下铁锰矿在氧化还原界面富集的结论。然而,中国大塘坡式锰矿和巴西Urucum锰矿的Cr同位素分馏程度不同(Frei et al., 2017; Xu et al., 2019),一方面,可能反映了新元古代不同时期大气氧含量有所差异;另一方面,可能反映了锰矿的成矿作用更加受到区域性沉积盆地化学性质的影响。

#### 4.5 显生宙

显生宙地球经历了剧烈变化,如超大陆的聚合与裂解、多次的生物灭绝与再次繁盛、大气中 $\text{CO}_2$ 和氧气浓度剧烈波动等。罗迪尼亚超大陆在显生宙早期最终完成裂解并聚合形成Pangaea联合大陆,超大陆的裂解和快速移动导致了全球气候、海平面的剧烈变化和强烈的海洋对流。显生宙大气中氧气的含量为12%~35%,在石炭纪一二叠纪时期达到峰值(Berner, 2004; Lenton et al., 2018)。虽然整个显生宙大气圈和表层海水都处于氧化状态,但是深层海水的氧化还原状态则变化动荡,表现为显生宙发生了数次海洋缺氧事件(OAE)。显生宙海洋缺氧事件是大气圈、水圈、生物圈和岩石圈等多圈层协同演化的结果,如泥盆纪早期大气中 $\text{CO}_2$ 浓度的降低促使地球形成冰室环境,到了晚泥盆世 $\text{CO}_2$ 浓度升高导致全球变暖,并形成与冰川消融有关的海侵层序。海侵作用加速了洋流的对流循环,大量营养物质被携带到表层水体使生物原始产率增加,有机质的降解作用消耗了氧气导致海洋形成缺氧环境,同时,缺氧环境也有利于有机质的保存(Arthur et al., 1994)。新生代气候变化更加频繁,在古新世和早始新世为温室环境,在中晚始新世到早渐新世变为冰室环境,自晚渐新世再次变暖,直到约10 Ma年前地球再次变冷并形成南极洲冰盖。强烈的海平面升降和海洋缺氧等因素对沉积型锰矿的形成都具有重要意义。

沉积型BIF铁矿在显生宙消失,取而代之的是鲕粒状含铁建造,主要由针铁矿和褐铁矿组成,石英含量极少,通常富含锰、磷等。而沉积型锰矿在显生宙广泛发育并形成一系列大型-超大型矿床,如匈牙利Úrkút、墨西哥Molango、澳大利亚Groote Eylandt、摩洛哥Imini-Tasdremt、格鲁吉亚Chiatura,以及乌克兰Nikopol锰矿等(表1)。在成矿时代上,鲕粒状含铁建造以奥陶纪—泥盆纪和侏罗纪—古近纪为主,与沉积型锰矿床、VMS型多金属矿床以及黑色页岩在形成时代上具有一定的一致性,反映了铁和锰的

成矿过程受海洋缺氧事件、温室环境、火山作用等综合因素影响(Bekker et al., 2014)。但对于沉积型锰矿床,其成矿时代与全球性海洋缺氧事件并不完全一致,如海洋缺氧事件OAE1主体发生在早白垩世(约115 Ma, Jenkyns, 2010),而澳大利亚Groote Eylandt锰矿中原生锰矿石则形成于晚白垩世(Dammer et al., 1996);但也有海洋缺氧事件与锰矿沉积近同时发生的情况,如OAE2和摩洛哥Imini-Tasdremt锰矿形成都发生在93 Ma左右(Force et al., 1986; Jenkyns, 2010),说明导致锰矿形成的缺氧古海洋不一定是全球性的,局部受限制沉积盆地的氧化还原分层海水同样能导致大型沉积型锰矿的形成,并由于海水化学性质变化会形成矿物相分带,如乌克兰的Nikopol超大型锰矿床,从近海岸到远海岸,可划分为氧化物相、氧化物和碳酸盐混合相,以及碳酸盐相,这种矿物相分带现象反映了沉积环境从近岸的氧化环境向远岸的还原环境过渡的特征(Kuleshov, 2017)。

## 5 结 语

作为锰矿床中最重要的成矿类型,海相沉积型锰矿具有明显的时控性特点,形成了古元古代、新元古代和显生宙3次成矿爆发期。古海洋的氧化还原性质对沉积型锰矿的形成具有至关重要的作用,区别于沉积型铁矿反映全球性古海洋特征,沉积型锰矿对区域性古海洋化学性质更加敏感。太古代早期地球整体处于缺氧环境,这个时期虽然古海洋可能已经富 $Mn^{2+}$ ,但由于海水缺乏氧化还原梯度的变化而不成矿,仅当太古代晚期光合作用使局部海洋表层水体被氧化,才形成规模较小的锰矿床。古元古代和新元古代大氧化事件导致形成氧化还原分层的古海洋结构,超大陆的聚合与裂解过程造成海平面强烈的升降变化并造成氧化还原界面随海平面迁移,受溶解度变化的影响,在氧化还原界面附近形成大规模锰矿。虽然中元古代也具有氧化还原分层的古海洋结构,但这一时期地球处于稳定期, $Mn^{2+}$ 在不同氧化还原性质的海水中迁移能力受到限制,因此没有发生大规模成矿。显生宙地球整体富氧但非常动荡,经历了数次海洋缺氧事件,频繁的冰室-温室环境交替导致海水的化学性质剧烈变化,在局部沉积盆地的氧化还原分层海水体系中形成了大规模沉积型锰矿床。由于沉积型锰矿的形成与古海洋环境

关系密切,而古海洋化学环境与地球气候、板块构造活动和生物演化等具有紧密的联系,因此针对富锰地层开展沉积学、年代学、地球化学和生物地质学等多学科交叉研究,不但可以深入认识锰矿的成矿过程,还为深入探索地球板块活动、海洋环境演化、生命过程等一系列重大基础地质问题提供了绝佳契机。

## References

- Abbott S T and Sweet I P. 2000. Tectonic control on third-order sequences in a siliciclastic ramp-style basin: An example from the Roper Superbasin (Mesoproterozoic), northern Australia[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 47(3): 637-657.
- Alcott L J, Mills B J W and Poulton S W. 2019. Stepwise earth oxygenation is an inherent property of global biogeochemical cycling[J]. *Science*, 366(6471): 1333-1337.
- Arthur M A and Sageman B B. 1994. Marine black shales: Deposition mechanisms and environments of ancient deposits[J]. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 22: 499-551.
- Barley M E and Groves D I. 1992. Supercontinent cycles and the distribution of metal deposits through time[J]. *Geology*, 20(4): 291-294.
- Barley M E, Picard A L and Sylvester P J. 1997. Emplacement of a large igneous province as a possible cause of banded iron formation 2.45 billion years ago[J]. *Nature*, 385: 55-58.
- Bau M, Beukes N J and Romer R L. 1998. Increase of oxygen in the Earth's atmosphere between 2.5 and 2.4 Ga B. P.[J]. *Mineralogical Magazine*, 62A: 127-128.
- Bau M, Romer R L, Luders V and Beukes N J. 1999. Pb, O, and C isotopes in silicified Mooidraai dolomite (Transvaal Supergroup, South Africa): Implications for the composition of Paleoproterozoic seawater and 'dating' the increase of oxygen in the Precambrian atmosphere[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 174: 43-57.
- Bekker A, Holland H D, Wang P L, Rumble III D, Stein H J, Hannah J L, Coatzee L L and Beukes N J. 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen[J]. *Nature*, 427: 117-120.
- Bekker A, Slack J F, Planavsky N, Krapez B, Hofmann A, Konhauser K O and Rouxel O J. 2010. Iron formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes[J]. *Econ. Geol.*, 105: 467-508.
- Bekker A, Planavsky N J, Krapez B, Rasmussen B, Hofmann A, Slack J F, Rouxel O J and Konhauser K O. 2014. Iron formations: Their origins and implications for ancient seawater chemistry[A]. In: Holland H D and Turekian K K, eds. *Treatise on geochemistry*[M]. 2<sup>th</sup> edition. Elsevier Science. 561-628.
- Berner R A. 2004. *The Phanerozoic carbon cycle: CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>*[M]. Oxford: Oxford University Press. 1-150.
- Biondi J C and Lopez M. 2017. Urucum Neoproterozoic-Cambrian manganese deposits (MS, Brazil): Biogenic participation in the ore

- genesis, geology, geochemistry, and depositional environment[J]. *Ore Geology Reviews*, 91: 335-386.
- Cabral A R, Moore J M, Mapani B S and Koubova M. 2011. Geochemical and mineralogical constraints on the genesis of the Otjosondu ferromanganese deposits, Namibia: Hydrothermal exhalative versus hydrogenetic (including Snowball-Earth) origins[J]. *South African Journal of Geology*, 114(1): 57-76.
- Calvert S E and Pedersen T F. 1996. Sedimentary geochemistry of manganese: Implications for environment of formation of manganese-rich black shales[J]. *Econ. Geol.*, 91: 36-47.
- Canfield D E. 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry[J]. *Nature*, 396: 450-453.
- Canfield D E, Zhang S, Wang H, Wang X, Zhao W, Su J, Bjerrum C J, Haxen E R and Hammarlund E U. 2018. A Mesoproterozoic iron formation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(17): E3895-E3904.
- Chen X, Fing H, Vance D, Shields-Zhou G A, Zhu M, Poulton S W, Och L M, Jiang S, Li D, Cremonese L and Archer C. 2015. Rise to modern levels of ocean oxygenation coincided with the Cambrian radiation of animals[J]. *Nature Communications*, 6: 7142, doi: 10.1038/ncomms8142.
- Chester R and Jickells T. 2012. *Marine geochemistry*[M]. 3th ed. West Sussex: Wiley-Blackwell Publishing House. 1-420.
- Cong Y, Dong Q J, Xiao K Y, Chen J P, Gao Y B and Yin J N. 2018. Characteristics and predicted potential of Mn resources in China[J]. *Earth Science Frontiers*, 25(3): 118-137(in Chinese with English abstract).
- Dammer D, Chivas A R and McDougall I. 1996. Isotopic dating of supergene manganese oxides from the Groote Eylandt deposit, northern Territory, Australia[J]. *Econ. Geol.*, 91: 386-401.
- Dasgupta S, Roy S and Fukuoka M. 1992. Depositional models for manganese oxide and carbonate deposits of the Precambrian Sausar Group, India[J]. *Econ. Geol.*, 87: 1412-1418.
- Deynoux M, Miller J M G, Womack E W, Eyles N, Fairchild I J and Young G M. 1994. *Earth's glacial record*[M]. New York: Cambridge University Press. 1-266.
- Dickens G R and Owen R M. 1992. Global change and manganese deposition at the Cenomanian-Turonian boundary[J]. *Marine Georesources and Geotechnology*, 11: 27-43.
- Dong Z G, Zhang L C, Wang C L, Zhang B L, Peng Z D, Zhu M T, Feng J and Xie Y Q. 2020. Progress and problems in understanding sedimentary manganese carbonate metallogenesis[J]. *Mineral Deposits*, 39(2): 237-255(in Chinese with English abstract).
- Dubois M, Lopez M, Orberger B, Gay A, Moussavou M, Pambo F and Rodrigues S. 2017. The 2.1 Ga-old injectite network of the Franceville Basin, Gabon: Architecture, origin and implications on manganese mineralization[J]. *Precambrian Research*, 320: 255-278.
- Eickmann B, Hofmann A, Wille M, Bui T H, Wing B A and Schoenberg R. 2018. Isotopic evidence for oxygenated Mesoarchaean shallow oceans[J]. *Nature Geoscience*, 11: 133-138.
- Ernst R E and Buchan K L. 2003. Recognizing mantle plumes in the geological record[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 31(1): 469-523.
- Ernst R R, Wingate M T D, Buchan K L and Li Z X. 2008. Global record of 1600-700 Ma Large Igneous Provinces (LIPs): Implications for the reconstruction of the proposed Nuna (Columbia) and Rodinia supercontinents[J]. *Precambrian Research*, 160: 159-178.
- Fan D, Dasgupta S, Bolton B R, Hariya Y, Momoi H, Miura H, Li J and Roy S. 1992. Mineralogy and geochemistry of the Proterozoic Wafangzi Ferromanganese deposit, China[J]. *Econ. Geol.*, 87: 1430-1440.
- Fan D, Ye J and Li J. 1999. Geology, mineralogy, and geochemistry of the Middle Proterozoic Wafangzi ferromanganese deposit, Liaoning Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 15: 31-53.
- Farquhar J, Bao H and Thieme H. 2000. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle[J]. *Science*, 289(5480): 756-758.
- Farquhar J, Zerkle A L and Bekker A. 2011. Geological constraints on the origin of oxygenic photosynthesis[J]. *Photosynth Research*, 107(1): 11-36.
- Fike D A, Bradley A S and Rose C V. 2015. Rethinking the ancient sulfur cycle[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 43: 593-622.
- Force E R, Back W, Spiker E C and Knauth L P. 1986. A ground-water mixing model for the origin of the Imini manganese deposit (Cretaceous) of Morocco[J]. *Econ. Geol.*, 81: 65-79.
- Force R E and Cannon W F. 1988. Depositional model for shallow-marine manganese deposits around black shale basins[J]. *Econ. Geol.*, 83: 93-117.
- Frei R, Døssing L N, Gaucher C, Boggiani P C, Frei K M, Ártung T B, Crowe S A and Freitas B T. 2017. Extensive oxidative weathering in the aftermath of a Late Neoproterozoic glaciation-Evidence from trace element and chromium isotope records in the Urucum district (Jacadigo Group) and Puga iron formations (Mato Grosso do Sul, Brazil)[J]. *Gondwana Research*, 49: 1-20.
- Fu Y, Xu Z G, Pei H X and Jiang R. 2014. Study on metallogenic regularity of manganese ore deposits in China[J]. *Acta Geological Sinica*, 88(12): 2192-2207(in Chinese with English abstract).
- Gao Y B, Teng J X, Li W Y, Chen D H, Sui Q L, He Y K and Bai J K. 2018. Geology, geochemistry and ore genesis of the Aoertuokanashi manganese deposit, western Kunlun, Xinjiang, northwest China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(8): 2341-2358(in Chinese with English abstract).
- Gumsley A P, Chamberlain K R, Bleeker W, Soderlund U, de Kock M O, Larsson E R and Bekker A. 2017. Timing and tempo of the Great Oxidation Event[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(8): 1811-1816.
- Hallam A and Wignall P B. 1999. Mass extinctions and sea-level changes[J]. *Earth-Science Reviews*, 48(4): 217-250.
- Hawkesworth G J, Cawood P A, Dhuime B and Kemp T I S. 2017. Earth's continental lithosphere through time[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 45: 169-198.

- Hem J D. 1972. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 83: 443-450.
- Holland H D. 1984. *The chemical evolution of the atmosphere and oceans*[M]. Princeton: Princeton University Press. 1-598.
- Holland H D. 2009. Why the atmosphere became oxygenated: A proposal[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 5241-5255.
- Hou Z L, Xue Y Z, Huang J S, Lin Y H, Liu H J, Yao J M and Zhu K J. 1992. Manganese deposits around the Yangtze Platform[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press. 1-364(in Chinese with English abstract).
- Jenkyns H C, Greczy B and Marshall J D. 1991. Jurassic manganese carbonates of central Europe and the Early Toarcian anoxic event[J]. *Journal of Geology*, 99(2): 137-149.
- Jenkyns H C. 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11: Q03004, doi: 10.1029/2009GC002788.
- Ju Y Z, Xu L G, Mao J W, Pan W, Zhan P C and An Z Z. 2018. Carbon and oxygen isotope characteristics and mineralization of black shale-hosted manganese carbonate of Datangpo Formation in Tongren, Guizhou Province[J]. *Mineral Deposits*, 37(1): 50-66(in Chinese with English abstract).
- Karhu J A and Holland H D. 1996. Carbon isotopes and the rise of atmospheric oxygen[J]. *Geology*, 24(10): 867-870.
- Klein C and Ladeira E A. 2004. Geochemistry and mineralogy of Neoproterozoic banded iron-formations and some selected, siliceous manganese formations from the Urucum district, Mato Grosso do Sul, Brazil[J]. *Econ. Geol.*, 99: 1233-1244.
- Knoll A H and Nowak M A. 2017. The timetable of evolution[J]. *Science Advances*, 3, e1603076.
- Korenaga J. 2018. Crustal evolution and mantle dynamics through Earth history[J]. *Philosophical Transactions Royal A*, 376(2132): 20170408.
- Krauskopf K B. 1957. Separation of manganese from iron in sedimentary processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12: 61-84.
- Kuleshov V. 2017. Isotope geochemistry: The origin and formation of manganese rocks and ores[A]. In: Maynard B, ed. *Isotope geochemistry*[M]. 1<sup>st</sup> edition. Elsevier. 67-94.
- Laznicka P. 1992. Manganese deposits in the global lithogenetic system: Quantitative approach[J]. *Ore Geology Reviews*, 7: 279-356.
- Lenton T M, Daines S J and Mills B J W. 2018. COPSE reloaded: An improved model of biogeochemical cycling over Phanerozoic time[J]. *Earth-Science Reviews*, 178: 1-28.
- Li Y H. 2000. *A compendium of geochemistry: From solar nebula to the human brain*[M]. Princeton: Princeton University Press. 1-485.
- Li Z X, Bogdanova S V, Collins A S, Davidson A, Waele B D, Ernst R E, Fitzsimons I C W, Fuck R A, Gladkochub D P, Jacobs J, Karlstrom K E, Lu S, Natapov L M, Pease V, Pisarevsky S A, Thrane K and Vernikovsky V. 2008. Assembly, configuration, and break-up history of Rodinia: A synthesis[J]. *Precambrian Research*, 160: 179-210.
- Liu Z C, Zhou Q, Yan J X, Wang Y, Chen D, Zhou 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*, 21(3): 517-526(in Chinese with English abstract).
- Lyons T W, Reinhard C T and Planavsky N J. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere[J]. *Nature*, 506: 307-315.
- Macdonald F A, Schmitz M D, Crowley J L, Roots C F, Jones D S, Maloof A C, Strauss J V, Cohen P A, Johnson D T and Schrag D P. 2010. Calibrating the Cryogenian[J]. *Science*, 327(5970): 1241-1243.
- Machado N, Schrank A, Noce C M and Gauthier G. 1996. Ages of detrital zircons from Archean-Paleoproterozoic sequences: Implications for greenstone belt setting and evolution of a transamazonian foreland basin in Quadrilátero Ferrífero, southeast Brazil[J]. *Earth and Planetary Science Letter*, 141: 259-276.
- Maynard J B. 2010. The chemistry of manganese ores through time: A signal of increasing diversity of earth's surface environments[J]. *Econ. Geol.*, 105: 535-552.
- Maynard J B. 2014. Manganiferous sediments, rocks, and ores[A]. In: Holland H D and Turekian K K, eds. *Treatise on geochemistry*[C]. 2<sup>th</sup> edition. Elsevier Science. 327-349.
- Meyer K M and Kump L R. 2008. Oceanic euxinia in Earth history: Causes and consequences[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36: 251-288.
- Morey G B and Southwick D L. 1993. Stratigraphic and sedimentological factors controlling the distribution of epigenetic manganese deposits in iron-formation of the Emily district, Cuyuna iron range, East-Central Minnesota[J]. *Econ. Geol.*, 88: 104-122.
- Mücke A, Dzibodi-Adjimah K and Annor A. 1999. Mineralogy, petrology, geochemistry and genesis of the Paleoproterozoic Birimian manganese-formation of Nsuta/Ghana[J]. *Mineralium Deposita*, 34: 297-311.
- Murakami T, Utsunomiya S, Imazu Y and Prasad N. 2001. Direct evidence of Late Archean to Early Proterozoic anoxic atmosphere from a product of 2.5 Ga old weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 184: 523-528.
- Myrow P M, Lamb M P and Ewing R C. 2018. Rapid sea level rise in the aftermath of a Neoproterozoic snowball Earth[J]. *Nature*, 360: 649-651.
- Nyame F K. 1998. Mineralogy, geochemistry, and genesis of the Nsuta manganese deposit, Ghana(PhD Thesis)[D]. Yamamoto M. Okayama: Okayama University, Japan. 1-243.
- Okita P M. 1992. Manganese carbonate mineralization in the Molango district, Mexico[J]. *Econ. Geol.*, 87: 1345-1366.
- Okita P M and Shanks W C. 1992. Origin of stratiform sediment-hosted manganese carbonate ore deposits: Examples from Molango Mexico, and Taojiang, China[J]. *Chemical Geology*, 99: 139-164.
- Partin C A, Bekker A, Planavsky N J, Scott C T, Gill B C, Li C, Podkovyrov V, Maslov A, Konhauser K O, Lalonde S V, Love G D, Poulton S and Lyons T. 2013. Large-scale fluctuations in Precam-

- brian atmospheric and oceanic oxygen levels from the record of U in shales[J]. *Earth and Planetary Science Letter*, 369: 284-293.
- Pierrehumbert R T, Abbot D S, Voigt A and Koll D. 2011. Climate of the Neoproterozoic[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39: 417-460.
- Planavsky N J, McGoldrick P, Scott C T, Li C, Reinhard C T, Kelly A E, Chu X, Bekker A, Love G D and Lyons T W. 2011. Widespread iron-rich conditions in the mid-Proterozoic ocean[J]. *Nature*, 477: 448-451.
- Polgári M, Németh T, Pál-Molnár E, Futó I, Vigh T and Mojzsis S J. 2016. Correlated chemostratigraphy of Mn-carbonate microbialites (úrkút, Hungary)[J]. *Gondwana Research*, 29(1): 278-289.
- Polgári M, Gyollai I, Fintor K, Horváth H, Elemér P M and Biondi J C. 2019. Microbially mediated ore-forming processes and cell mineralization[J]. *Frontiers in Microbiology*, 10: 2731.
- Poulton S W, Fralick P W and Canfield D E. 2010. Spatial variability in oceanic redox structure 1.8 billion years ago[J]. *Nature Geoscience*, 3: 486-490.
- Pracejus B and Bolton B R. 1992. Geochemistry of supergene manganese oxide deposits, Groote Eylandt, Australia[J]. *Econ. Geol.*, 87: 1310-1335.
- Rasmussen B and Buick R. 1999. Redox state of the Archean atmosphere: Evidence from detrital heavy minerals in ca. 3250~2750 Ma sandstones from the Pilbara Craton, Australia[J]. *Geology*, 27(2): 115-118.
- Roy S. 1988. Manganese metallogenesis: A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 4: 155-170.
- Roy S. 1997. Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record[A]. In: Nicholson K, Hein J, Böhn B and Dasgupta S, eds. *Manganese mineralisation: Geochemistry and mineralogy of Terrestrial and Marine deposits*[C]. Special Publication—Geological Society of London, 119: 5-27.
- Roy S. 2000. Late Archean initiation of manganese metallogenesis: Its significance and environmental controls[J]. *Ore Geology Reviews*, 17: 179-198.
- Roy S. 2006. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system[J]. *Earth-Science Reviews*, 77: 273-305.
- Scott C, Lyons T W, Bekker A, Shen Y, Poulton S W, Chu X and Anbar A D. 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean[J]. *Nature*, 452: 456-459.
- Shang M, Tang D, Shi X, Zhou L, Zhou X, Song H and Jiang G. 2019. A pulse of oxygen increase in the Early Mesoproterozoic ocean at ca. 1.57~1.56 Ga[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 527: 115797, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115797>.
- Shields G A. 2018. Carbon and carbon isotopes mass balance in the Neoproterozoic Earth system[J]. *Emerging Topics in Life Sciences*, 2(2): 257-265.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T and Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. *Chemical Geology*, 232: 12-32.
- Troppezz U T and Littkowski S. 2019. The Mesoproterozoic-no “bor-ing billion”[J]. *Iranian Journal of Earth Sciences*, 11(4): 239-243.
- Tsikos H and Moore J M. 1997. Petrography and geochemistry of the Paleoproterozoic Hotazel iron-formation, Kalahari manganese field, South Africa: Implications for Precambrian manganese metallogenesis[J]. *Econ. Geol.*, 92: 87-97.
- Tsikos H and Beukes N J. 2003. Deposition, diagenesis, and secondary enrichment of metals in the Paleoproterozoic Hotazel iron formation, Kalahari manganese field, South Africa[J]. *Econ. Geol.*, 98: 1449-1462.
- Tsikos H, Beukes N J, Moore J M and Harris C. 2003. Deposition, diagenesis, and secondary enrichment of metals in the Paleoproterozoic Hatazel iron formation, Kalahari Manganese field, South Africa[J]. *Econ. Geol.*, 98: 1449-1462.
- Tsikos H, Matthews A, Erel Y and Moore J M. 2010. Iron isotopes constrain biogeochemical redox cycling of iron and manganese in a Palaeoproterozoic stratified basin[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 298: 125-134.
- Urban H, Stribny B and Lippolt H J. 1992. Iron and manganese deposits of the Urucum district, Mato Grosso do Sul, Brazil[J]. *Econ. Geol.*, 87: 1375-1392.
- USGS Annual report, 2020. Mineral yearbook- Metals and minerals[J]. Doi: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/minerals-yearbook-metals-and-minerals>.
- Varentsov I M, Rakhmanov V P, Gurvich E M and Grassely G. 1984. Genetic aspects of the formation of manganese deposits in the geological history of the Earth's crust[A]. *Proceedings 27th international geological congress 12, metallogenesis and mineral ore deposits*[C]. Utrecht: VNU Science Press. 275-291.
- Wang G H and Wang N. 2014. Geological features of the Qinjiayu manganese deposit, Qianxi County[J]. *Hebei Geology*, 2: 4-6.
- Wei W, Frei R, Kläbe R, Li D, Wei G and Ling H. 2018. Redox condition in the Nanhua Basin during the waning of the Sturtian glaciation: A chromium-isotope perspective[J]. *Precambrian Research*, <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2018.02.009>.
- Wu C Q, Zhang Z W, Xiao J F, Fu Y Z, Shao S X, Zheng C F, Yao J H and Xiao C Y. 2016. Nanhua manganese deposits within restricted basins of the southeastern Yangtze Platform, China: Constraints from geological and geochemical evidence[J]. *Ore Geology Reviews*, 75: 76-99.
- Xu L G, Frank A B, Lehmann B, Zhu J M, Mao J W, Ju Y Z and Frei R. 2019. Subtle Cr isotope signals track the variably anoxic Cryogenian interglacial period with voluminous manganese accumulation and decrease in biodiversity[J]. *Scientific Reports*, 9: 15056. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51495-0>
- Young G M. 1991. The geological record of Glaciations: Relevance to the climatic history of Earth[J]. *Geoscience Canada*, 18(3): 100-108.
- Yu W, Algeo T J, Du Y, Zhou Q, Wang P, Xu Y, Yuan L and Pan W. 2017. Newly discovered Sturtian cap carbonate in the Nanhua Basin, South China[J]. *Precambrian Research*, 293: 112-130.

- Yu W, Polgari M, Gyollai I, Fintor K, Szabo M, Kovacs I, Fekete J, Du Y and Zhou Q. 2019. Microbial metallogenesis of Cryogenian manganese ore deposits in South China[J]. *Precambrian Research*, 322: 122-135.
- Yu W, 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]. *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 459: 321-337.
- Zhang K, Zhu X, Wood R A, Shi Y, Gao Z and Poulton S W. 2018. Oxygenation of the Mesoproterozoic ocean and the evolution of complex eukaryotes[J]. *Nature Geoscience*, 11: 345-350.
- Zhao L Q, Zhou S Q, Yi H S, Dong S Y, Li L M and Zhang M. 2016. Geochemical characteristics and sedimentary environment of the Xialei manganese deposit in southwest Guangxi[J]. *Geology and Exploration*, 52(1): 25-39(in Chinese with English abstract).
- Zhou C, Huyskens M H, Lang X, Xiao S and Yin Q Z. 2019. Calibrating the terminations of Cryogenian global glaciations[J]. *Geology*, 47(3): 251-254.
- Zhou C, Tucker R, Xiao S, Peng Z, Yuan X and Chen Z. 2004. New constraints on the ages of Neoproterozoic glaciations in south China[J]. *Geology*, 32(5): 437-440.
- Zhou Q, Du Y S and Qin Y. 2013. Ancient natural gas seepage sedimentary-type manganese metallogenic system and ore-forming model: A case study of "Datangpo type" manganese deposits formed in rift basin of Nanhua Period along Guizhou-Hunan-Chongqing border area[J]. *Mineral Deposits*, 32(3): 457-466. (In Chinese with English abstract).
- Zhou Q, Du Y S, Yuan L J, Zhang S, Yu W C, Yang S T and Liu Y. 2016a. 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*, 41(2): 177-188(in Chinese with English abstract).
- Zhou Q, Du Y S, Yuan L J, Zhang S, An Z Z, Pan W, Yang B N, Xie X F, Yu W C, Yin S L, Wang P, Lu D and Xu Y. 2016b. Major progress and potential prediction of geologic exploration in Songtao manganese national fully equipped exploration district in Tongren, Guizhou[J]. *Guizhou Geology*, 33(4): 237-244(in Chinese with English abstract).
- Zhu X K, Peng Q Y, Zhang R B, An Z Z, Zhang F F, Yan B, Li J, Gao J F, Qin Y and Pan W. 2012. Geological and geochemical characteristics of the Daotuo super-large manganese ore deposit at Songtao Country in Guizhou Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(9): 1335-1348(in Chinese with English abstract).
- Zhu X R, Zhang K, Zhang F F, Gao Z F, Dong A G, Bao C, Guo Y L, Yan B and Liu H. 2013. Discovery of siderite concretions in Mesoproterozoic Xiamaling Formation, Jixian Section[J]. *Geological Review*, 59(5): 816-822(in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

- 从源,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]. *地质前缘*, 25(3): 118-137.
- 董志国,张连昌,王长乐,张帮禄,彭自栋,朱明田,冯晶,谢月桥. 2020. 沉积型碳酸锰矿床研究进展及有待深入探讨的若干问题[J]. *矿床地质*, 39(2): 237-255.
- 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.
- 高永宝,滕家欣,李文渊,陈登辉,隋清霖,贺永康,白建科. 2018. 新疆西昆仑奥尔托喀纳什锰矿地质、地球化学及成因[J]. *岩石学报*, 34(8): 2341-2358.
- 侯宗林,薛友智,黄金水,林友焕,刘红军,姚敬勉,朱恺军. 1992. 扬子地台周边锰矿[M]. 北京:冶金工业出版社. 1-364.
- 梁国华,汪娜. 2014. 迁西县秦家峪锰矿地质特征[J]. *河北地质*, 2: 4-6.
- 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.
- 瞿永泽,徐林刚,毛景文,潘文,占朋才,安正泽. 2018. 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*, 37(1): 50-66.
- 赵立群,周尚国,伊海生,董书云,李腊梅,张敏. 2016. 桂西南下雷锰矿床地球化学特征及沉积环境分析[J]. *地质与勘探*, 52(1): 25-39.
- 周琦,杜远生,覃英. 2013. 古天然气渗漏沉积型锰矿床成矿系统与成矿模式-以黔湘渝毗邻区南华纪“大塘坡式”锰矿为例[J]. *矿床地质*, 32(3): 457-466.
- 周琦,杜远生,袁良军,张遂,余文超,杨胜堂,刘雨. 2016a. 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*, 41(2): 177-188.
- 周琦,杜远生,袁良军,张遂,安正泽,潘文,杨炳南,谢小峰,余文超,尹森林,王萍,吕代和,徐源. 2016b. 贵州铜仁松桃锰矿国家整装勘查区地质找矿主要进展及潜力预测[J]. *贵州地质*, 33(4): 237-244.
- 朱祥坤,彭乾云,张仁彪,安正泽,张飞飞,闫斌,李津,高兆富,覃英,潘文. 2012. 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*, 87(9): 1335-1348.
- 朱祥坤,张衍,张飞飞,高兆富,董爱国,包创,郭跃玲,彦斌,刘辉. 2013. 蓟县中元古界下马岭组中菱铁矿的发现及其意义[J]. *地质评论*, 59(5): 816-822.