

贵州东部及邻区南华纪锰矿中黄铁矿 硫同位素高异常及地质意义

吴承泉^{1,2}, 程 远³, 张正伟^{1*}, 肖加飞¹, 符亚洲¹,
邵树勋¹, 郑超飞^{1,2}, 姚俊华^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 河南省有色金属地质矿产局 第五地质大队, 河南 郑州 450016)

摘 要: 贵州东部及邻区南华纪锰矿层中的黄铁矿产出形态多样, 为了研究它们的成因标志, 通过野外和镜下观察发现黄铁矿主要呈浸染状、条带状和结核状产出, 并以草莓状和自形-半自形粒状结构为主。硫同位素测试结果显示含锰岩系中黄铁矿具有异常高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的特征, 介于+37.9‰~+62.6‰之间(平均 52.7‰), 呈塔式分布, 峰值在+46‰~+59‰之间, 沿同一矿体剖面从下到上逐渐减小, 不同矿床间差异大。结果表明沉积盆地的封闭性和冰川事件使海水硫酸盐浓度降低并富集重硫同位素, 随后形成的硫酸盐最低带进一步减小了硫同位素的分馏, 使黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 达到异常高值。随着沉积盆地逐渐变开放, 矿层由下而上黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐减小, 而不同矿床黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值差异则是因为沉积盆地封闭性的差异。因此, 封闭的局限沉积盆地是锰矿床形成的重要地质背景条件, 而渗流热卤水或火山锰源可能是矿床的主要锰质来源。

关键词: 南华纪锰矿; 黄铁矿; 硫同位素; 贵州东部

中图分类号: P597; P611 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2015)03-0213-12

Geological implications of ultra-high $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite in manganese deposits of Nanhua Period in eastern Guizhou and adjacent areas, China

WU Cheng-quan^{1,2}, CHENG Yuan³, ZHANG Zheng-wei^{1*}, XIAO Jia-fei¹, FU Ya-zhou¹,
SHAO Shu-xun¹, ZHENG Chao-fei^{1,2} and YAO Jun-hua^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. No.5 Geological Team, Henan Provincial Non-ferrous Metals Geological and Mineral Resources Bureau, Zhengzhou 450016, China

Abstract: Occurrence and sulphur isotopic compositions of pyrite in the manganese deposits of Nanhua Period in eastern Guizhou and adjacent areas, China were investigated, and it was found that: the structures of pyrite are mainly disseminated, banded, nodular, and the textures are mainly framboidal and idiomorphic-hypidiomorphic; the $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite are ultra-high, ranging from +37.9‰ to +62.6‰ with an average of 52.7‰; the $\delta^{34}\text{S}$ values is distributed in tower-shape, and the peak ranges from +46‰ to +59‰; the $\delta^{34}\text{S}$ values decreases from bottom up along the ore body; the $\delta^{34}\text{S}$ values differ significantly for different deposits. This study shows that the closed sedimentary basins are the main cause for the ultra-high $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite. The sulfate concentrations in the closed basins were found to be low and enriched in $\delta^{34}\text{S}$, especially after undergoing the glacial event. Then the sulfate-minimum zone (SMZ) was formed in the basins after the glacial event, which further decreases the sulfur isotope fractionation between sulfide and sulfate. Therefore, the pyrite formed in the manganese deposits show ultra-high $\delta^{34}\text{S}$ values. As the basin begins to open, the $\delta^{34}\text{S}$ values for pyrite decrease from bottom up along the ore body, and the difference in the sealing properties of basins would make the $\delta^{34}\text{S}$ values for pyrite different. Base on this study, we suggest that the manganese deposits were formed in the closed basins and mainly originated

收稿日期(Received): 2014-08-26; 改回日期(Revised): 2014-11-13; 接受日期(Accepted): 2014-11-17

基金项目: 矿床地球化学国家重点实验室“十二五”项目群(SKLOGD-ZY125-08); 国家自然科学基金(41173064)

作者简介: 吴承泉(1987-), 男, 博士研究生, 矿床地球化学专业。E-mail: wuchengquan@mail.gyig.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): ZHANG Zheng-wei, E-mail: zhangzhengw@hotmail.com; Tel: +86-851-5895972

WU Cheng-quan et al.: Geological implications of ultra-high $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite in manganese deposits

from the vadose hot brine or volcanic hydrothermal activities.

Key words: manganese deposits of Nanhua Period; pyrite; sulfur isotopic composition; Eastern Guizhou

0 引言

新元古代地球环境发生了重大变化, 出现了 Sturtian 和 Marinoan 两期“雪球”事件^[1], 并在全球范围内产出了重要的铁锰矿床^[2-6]。中国扬子地区的古城冰期和南沱冰期分别对应 Sturtian 和 Marinoan 两期“雪球”事件^[7-8]。分布于扬子地台东南部及其周缘的间冰期沉积(南华系大塘坡组 Nh_1d , 也称民乐组或湘锰组)由于记录了丰富的古海洋和古环境信息而广受关注^[9-18]。此外, 大塘坡组底部的黑色岩系中产出大量碳酸锰矿床, 这些锰矿床是我国重要的锰矿资源, 其矿床成因的研究既有利于矿产勘查工作, 也可为新元古代全球海洋环境和构造演化提供证据^[9,10,12,15,18-23]。

我国南华纪锰矿床主要集中在贵州东部及其邻区, 又称“大塘坡式锰矿”, 是赋存在南华系大塘坡组(Nh_1d)底部黑色岩系中的海相沉积型碳酸锰矿床。典型矿床包括贵州松桃杨立掌锰矿、大屋锰矿、大塘坡锰矿、道坨锰矿、西溪堡锰矿, 重庆秀山锰矿, 湖南民乐锰矿、湘潭锰矿、古丈锰矿, 湖北古城锰矿等。矿体呈层状、似层状和透镜状产出, 矿石以泥晶、微晶结构为主, 构造以块状、纹层状、条带状、气孔状和显微结核状为主, 矿石矿物主要为

菱锰矿和钙菱锰矿。黄铁矿在锰矿层中普遍存在, 前人对其进行了硫同位素研究, 发现了 $\delta^{34}S$ 值异常高的特征^[9,10,12-14,16-20,23-25]。黄铁矿 $\delta^{34}S$ 值普遍高于 +40‰, 最高达 +60‰, 超过了各地质时期海水硫酸盐 $\delta^{34}S$ 的峰值范围^[9]。对于这种现象, 不同研究者提出了以下不同的认识: 陆间海封闭沉积成因^[9,10,17,20]; 硫酸盐最低带沉积成因^[10,26]; “雪球”事件后的环境响应^[12]; 冰川沉积作用影响^[14]; FeS 与 MnO_2 歧化反应的结果^[22]; 热卤水淋滤萃取高 $\delta^{34}S$ 值地壳硫的结果^[19]。前人的研究仅关注宏观区域上锰矿层中黄铁矿异常高 $\delta^{34}S$ 值的现象, 对其成因也存在不同的解释, 但对于黄铁矿硫同位素在矿层剖面 and 不同矿床间的差异性研究很少涉及。本研究拟对贵州松桃杨立掌锰矿、大屋锰矿、大塘坡锰矿, 重庆秀山锰矿, 湖南民乐锰矿、湘潭锰矿、古丈锰矿, 湖北古城锰矿中的黄铁矿的产出形态进行研究, 并进行系统的硫同位素测试, 在总结前人研究成果的基础上, 讨论各矿床和代表性矿层剖面中黄铁矿硫同位素的特征和成因, 及其对锰矿床成因的指示意义。

1 区域地质背景

研究区位于扬子板块和江南造山带的交界处(图 1)。扬子板块和华夏板块在距今约 1.1~0.9 Ga

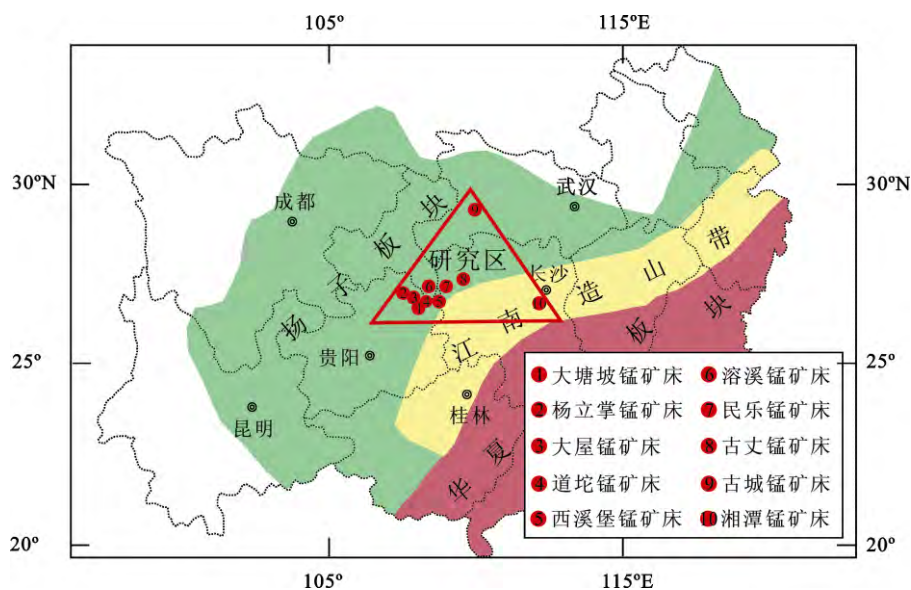


图 1 贵州东部及邻区南华纪锰矿床大地构造位置(据文献[27]修改)

Fig.1 Geological map showing the distributions of manganese deposits of Nanhua Period in eastern Guizhou and adjacent areas, China (modified after reference [27])

因四堡运动拼合为华南板块^[28-30]。华南板块在距今约 820 Ma 发生张裂^[31-33], 形成南华裂谷。此时, 扬子板块东南缘处于被动大陆边缘, 在研究区形成大量裂谷盆地, 同生断裂和地壳沉降为新元古界地层的沉积提供了有利空间^[32-34]。

新元古界地层在研究区广泛分布(表 1), 从贵州东部和湖南西部的盆地相沉积向北和西逐渐变为过渡相和台地相沉积^[8]。发育有碳酸锰矿物层的大塘坡组(Nh_{1d})在盆地相和过渡相沉积中都有分布, 下伏地层为铁丝坳组, 上覆地层为南沱组(图 2),

均为整合接触。铁丝坳组和南沱组为冰期沉积地层^[8], 分别对应国际上成冰系(Cryogenion)的 Sturtian 和 Marinoan 冰期^[8, 36-39]。研究区大塘坡组厚度为 200~500 m, 上部为深灰色、黄灰色粉砂质页岩, 下部为黑色碳质页岩(图 2)。锰矿层位于大塘坡组第一段的黑色页岩中, 在湘黔渝鄂桂均有分布, 以贵州东部及其邻区产出最多(图 1)。大塘坡组底部和顶部的凝灰岩夹层的锆石 U-Pb 年龄分别为 (662.9±4.3) Ma^[8]和(654.5±3.8) Ma^[7], 限定了大塘坡组的沉积年限。

表 1 贵州东部及邻区南华系地层对比表(据文献[8])

Table 1 Summary of lithostratigraphic units of Nanhua successions in eastern Guizhou and adjacent areas, China (after reference [8])

三峡和贵州中部	湖北南部	湖南西部	贵州东部	广西北部
陡山沱组	陡山沱组	陡山沱组	陡山沱组	陡山沱组
南沱组 (D)	南沱组 (D)	南沱组 (D)	南沱组 (D)	泗里口组 (D)
	大塘坡组 (Mn)	湘锰组 (Mn)	大塘坡组 (Mn)	大塘坡组 (Mn)
	古城组 (D)	东山峰组 (D)	铁丝坳组 (D)	铁丝坳组 (D)
			“富禄组” (Fe)	“富禄组” (Fe)
	长安组 (D)		长安组 (D)	长安组 (D)
莲沱组	莲沱组	濮水河组	两界河组	丹洲群

注: |||||—缺失; D—杂砾岩; Mn—锰质岩; Fe—铁质岩; “富禄组”在表中指原始定义富禄组下部的铁矿层和中部的砂岩

层位	柱状图	厚度(m)	岩性描述
南沱组 Nh _{2n}		100~350	灰绿、深绿色冰碛砾岩, 砾石呈浑圆状、次棱角状
大塘坡组第二、三段 Nh _{1d} ²⁺³		200~500	深灰色、黄灰色粉砂质页岩, 含黏土岩层, 下部为黑色碳质页岩。含少量星点状黄铁矿
大塘坡组第一段 Nh _{1d} ¹		4.5~5.5	黑色至深灰色含锰碳质页岩, 局部夹黏土岩或凝灰质细砂岩透镜体
		3.2~5.3	黑色碳质页岩, 夹锰质条带, 含少量细粒黄铁矿
		0.1~1.3	条带状菱锰矿透镜体, 含少量黄铁矿
		1.1~3.2	黑色碳质页岩, 局部含锰质, 含细粒黄铁矿
		0.1~0.5	浅灰色薄层凝灰质细砂岩
		0.1~2.7	黑色含锰碳质页岩
		0.1~5.7	块状、气孔状菱锰矿体, 呈似层状、透镜状
铁丝坳组 Nh _{1t}		8~60	黑色碳质页岩, 局部含砂质、锰质, 含细粒黄铁矿
			灰黄色冰碛砾岩, 砾石成分主要为石英、岩屑等, 呈椭圆状、次棱角状

图 2 贵州东部及邻区大塘坡组地层柱状图(据文献[35])

Fig.2 Stratigraphic column of Datangpo Formation in eastern Guizhou and adjacent areas, China (after reference [35])

2 矿床地质特征

研究区典型矿床包括贵州松桃杨立掌锰矿、大屋锰矿、大塘坡锰矿、道坨锰矿、西溪堡锰矿, 重庆秀山锰矿, 湖南民乐锰矿、湘潭锰矿、古丈锰矿, 湖北古城锰矿等。矿床受北东向同生断裂和沉积盆地的控制, 空间分布上呈现分散性、从集性和方向性的特点^[19]。

含锰岩系为南华系大塘坡组第一段(Nh_{1d}¹)的黑色岩系(图 2), 主要由菱锰矿层、黑色碳质页岩、含锰碳质页岩和凝灰岩夹层组成, 厚度不均, 多为 14~30 m, 小于 10 m 的地段一般无矿体产出^[40]。含锰岩系岩性具有分带性, 通常从沉积盆地中心到边缘为菱锰矿、碳质页岩-含锰白云岩带、碳质页岩-粉砂质碳质页岩带^[40]。含锰岩系一般产出多层菱锰矿, 矿层以碳质页岩、碳质粘土岩和凝灰岩为间隔。矿体呈透镜状和似层状, 厚度变化大, 一般为 0~5 m, 在矿床中心厚度大, 向两边逐渐减薄。矿层底板为黑色碳质页岩或杂砾岩, 顶板为黑色碳质页岩。根据贵州松桃杨立掌、大屋、大塘坡、重庆秀山洛溪

和湖南花垣民乐矿床的研究, 矿石含锰 12% ~ 30%, 平均 21%; Mn/Fe 值介于 3.5 ~ 8.9 之间, 平均 7.5, P/Mn 值介于 0.006 ~ 0.016 之间, 平均 0.008, 属低锰高磷低铁型矿石。

矿石矿物主要为菱锰矿和钙菱锰矿(图 3e, 图 3f), 脉石矿物以石英、长石、白云母、黄铁矿和黏土矿物、碳质为主。矿石结构主要为泥晶、微晶结构, 菱锰矿颗粒一般为 2~6 μm (图 3e, 图 3f)。矿石主要呈块状构造(图 3a)、纹层状构造(图 3b)、条带状构造(图 3c)、气孔构造(图 3d)和显微结核构造(图 3e)。石英脉穿切锰矿层形成的条带状构造(图 3c)属后期构造, 而由玉髓和沥青构成的气孔构造(图 3d)被认为是天然气渗漏形成的^[25]。矿石结构构造特征表明锰矿石形成于低能安静的水体环境。

黄铁矿在锰矿层主要呈浸染状、条带状和结核状产出。细粒黄铁矿分散在含锰岩系中呈浸染状(图 4a, 图 4e, 图 4f), 在局部富集呈稠密浸染状(图 4d)或条带状(图 4g)。少量粗粒黄铁矿则呈条带状顺层产出(图 4b、4c)。在部分矿床可见结核状黄铁矿(图 4e)。黄铁矿以草莓状和自形-半自形结构为主。草莓状黄铁矿呈圆形或大致圆形, 大小不一, 多小于 1 μm , 最大可达 10~20 μm , 由多个小草莓状黄铁矿组成(图 4j、4k)。草莓状黄铁矿颗粒细小, 是黄铁矿主要产出形态, 肉眼在手标本上难以识别。手标本上可见的一般为自

形-半自形黄铁矿, 多呈立方体(图 4h、4i)或五角十二面体结构(图 4g)。还有一些黄铁矿围绕菱锰矿、石英形成环状结构(图 4l)。以上特征表明黄铁矿形成于同生沉积或成岩期, 与锰矿石具有相近的形成环境。

3 样品测试和结果

3.1 样品采集和分析方法

样品采自大塘坡组(Nh_{1d})底部的含锰岩系, 采样地点包括贵州松桃杨立掌锰矿、大屋锰矿、大塘坡锰矿, 重庆秀山溶溪锰矿, 湖南花垣民乐锰矿、古丈锰矿, 湖北长阳古城锰矿。样品岩性为菱锰矿石、碳质页岩和砾岩等(表 2)。

选择肉眼可见黄铁矿样品, 捣碎至 80 ~ 100 目, 淘洗后在双目镜下挑选纯净无杂质的黄铁矿颗粒。挑选后的黄铁矿经清洗、烘干后, 磨至 200 目以下备用。草莓状黄铁矿颗粒太细小, 无法在镜下挑选纯净颗粒, 因此挑选出的都是自形-半自形的黄铁矿。硫同位素分析在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成。分析仪器为连续流同位素质谱仪 CF-IRMS (EA-IsoPrime, EA: Euro3000, IRMS: GVinstruments)。测定数据采用相对国际硫同位素标准 V-CDT 表示, $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} = ((^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{样}} / (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{标}} - 1) \times 1000$ 。硫同位素标准物 GBW04414

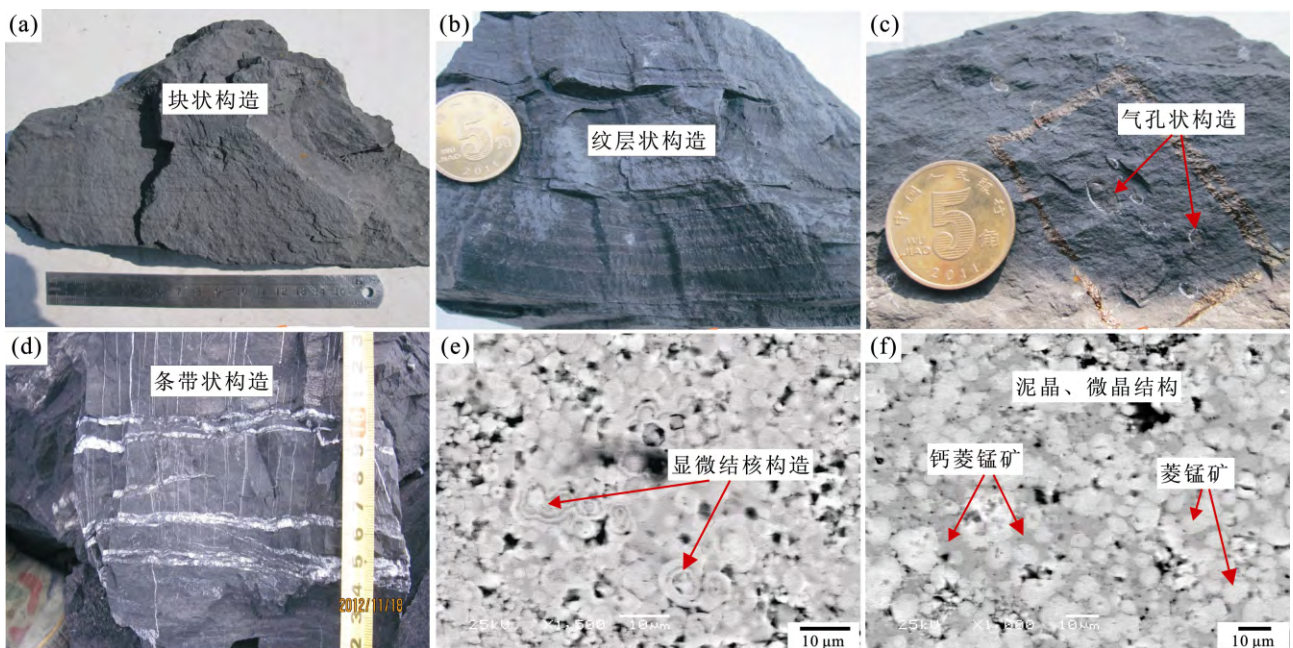


图 3 贵州东部及邻区南华纪锰矿矿石结构构造

Fig.3 Structures and textures of ores from manganese deposits in eastern Guizhou and adjacent areas, China

(a)块状构造; (b)纹层状构造; (c)气孔状构造; (d)条带状构造; (e)显微结核构造(背散射图像); (f)泥晶、微晶结构(背散射图像)

(a) Massive structure; (b) Lamellar structure; (c) Bubble structure; (d) Banded structure; (e) Micro-nodular structure (BSE); (f) Micrite-microlite texture (BSE)

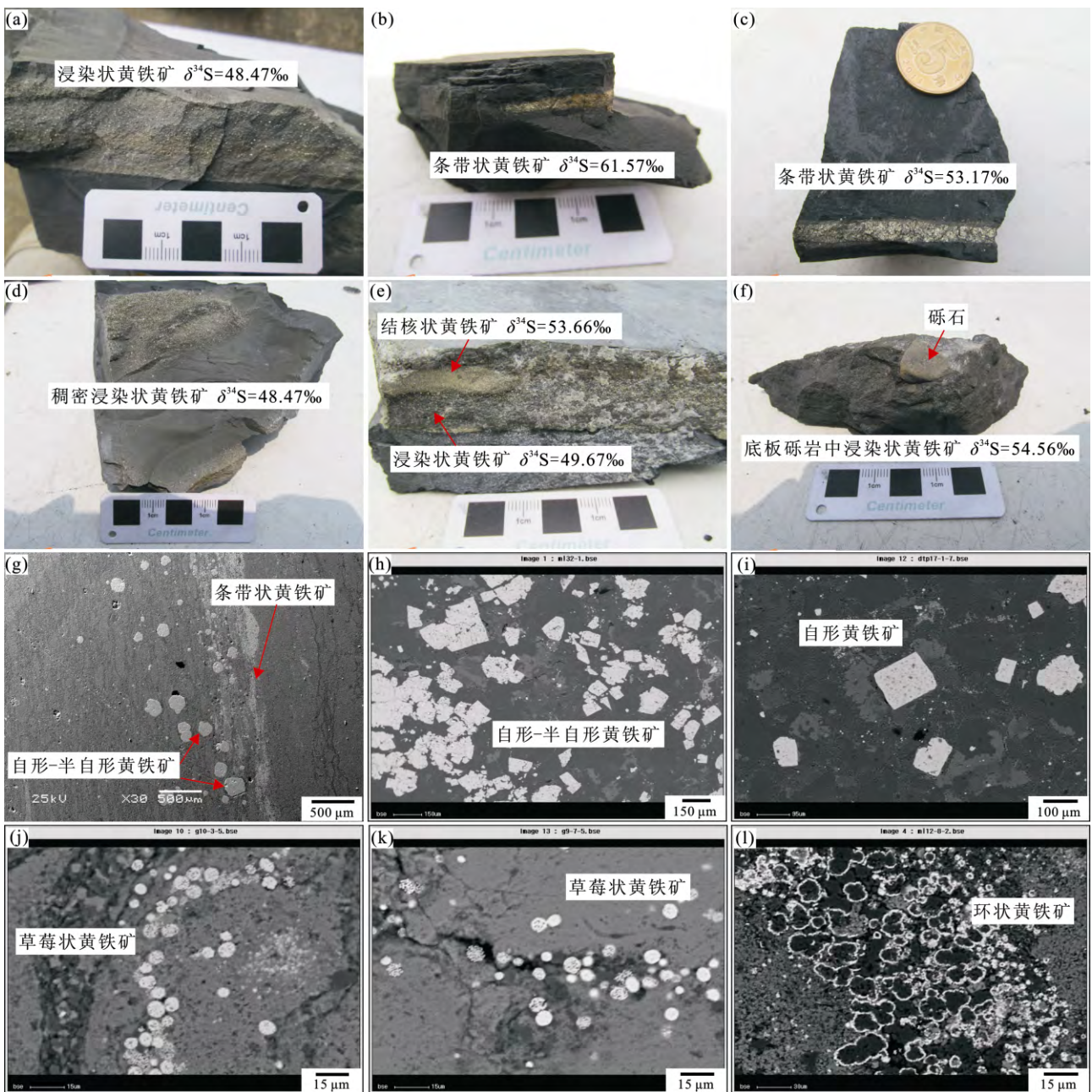


图 4 贵州东部及邻区南华纪锰矿中黄铁矿的产出形态

Fig.4 Occurrence forms of pyrite in the manganese deposits of Nanhua Period in eastern Guizhou and adjacent areas, China

(a)碳质页岩中浸染状黄铁矿；(b,c)锰矿石中条带状黄铁矿；(d)碳质页岩中稠密浸染状黄铁矿；(e)粉砂岩中结核状和浸染状黄铁矿；(f)底板砾岩中浸染状黄铁矿；(g)条带状和自形-半自形黄铁矿(背散射图像)；(h)自形-半自形黄铁矿(背散射图像)；(i)自形黄铁矿(背散射图像)；(j)草莓状黄铁矿(背散射图像)；(k)草莓状黄铁矿(背散射图像)；(l)环状黄铁矿(背散射图像)

(a) Disseminated pyrite in carbonaceous shale; (b,c) Banded pyrite in manganese ore; (d) Dense disseminated pyrite in carbonaceous shale; (e) Nodular and disseminated pyrite in siltstone; (f) Disseminated pyrite in breccia of foot wall; (g) Banded and idiomorphic-hypidiomorphic pyrite (BSE); (h) Idiomorphic-hypidiomorphic pyrite (BSE); (i) Idiomorphic pyrite (BSE); (j) Framboidal pyrite (BSE); (k) Framboidal pyrite (BSE); (l) Ring-shaped pyrite (BSE)

(Ag₂S, δ³⁴S_{CDT} = (-0.07±0.13)‰)、GBW04415(Ag₂S, δ³⁴S_{CDT} = (+22.15±0.14)‰), 测试误差小于 ±0.2‰ (2σ)。硫同素测试结果见表 2。

3.2 测试结果

研究区南华纪锰矿中黄铁矿的 δ³⁴S 值具有以下

几点特征：(1)黄铁矿的 δ³⁴S 值异常高，菱锰矿石、碳质页岩夹层和顶底板岩石中黄铁矿的 δ³⁴S 值没有明显区别，本次测试的 7 个矿床中的 29 件样品的 δ³⁴S 值介于 +37.9‰ ~ +62.6‰ 之间，平均 52.7‰(表 2)，这与前人研究成果相近(表 3, 图 5)；(2)对 205 件样品的统计结果显示，含锰岩系中黄铁矿的 δ³⁴S 值呈塔

表2 贵州东部及邻区南华纪锰矿中黄铁矿硫同位素测试结果

Table 2 Sulfur isotope compositions of pyrite in manganese deposits of Nanhua Period in eastern Guizhou and adjacent areas, China

采样地点	样号	样品名称	$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}(\text{‰})$
杨立掌	YLZ-16	菱锰矿石	52.2
大屋	DW-03-d2	顶板碳质页岩	37.9
大屋	DW-02-1	碳质页岩	48.2
大屋	DW-02-2	碳质页岩	47.5
大屋	DW-02-3	菱锰矿石	48.2
大屋	DW-03-0	菱锰矿石	43.8
大屋	DW-03-1	菱锰矿石	44.3
大屋	DW-03-2	菱锰矿石	43.7
大屋	DW-03-3	菱锰矿石	50.9
大屋	DW-03-4	菱锰矿石	50.1
大屋	DW-03-5	菱锰矿石	49.3
大塘坡	DTP-07-2	菱锰矿石	61.3
大塘坡	DTP-07-1	菱锰矿石	61.4
大塘坡	DTP-09	菱锰矿石	62.6
大塘坡	DTP-10	菱锰矿石	61.7
大塘坡	DTP-19	碳质页岩	61.6
大塘坡	DTP-24	碳质页岩	62.5
溶溪	RX-02-2	菱锰矿石	50.5
溶溪	RX-03-5	菱锰矿石	49.8
民乐	ML-03-8	菱锰矿石	59.4
民乐	ML-04	菱锰矿石	56.8
古城	GC-01	碳质页岩	48.5
古城	GC-02	菱锰矿石	61.6
古城	GC-03	底板砾岩	54.6
古丈	GZ-1	碳质页岩	53.7
古丈	GZ-2	碳质页岩	49.7
古丈	GZ-3	碳质页岩	51.3
古丈	GZ-4	碳质页岩	53.2
古丈	GZ-5	菱锰矿石	53.2

式分布,峰值在+46‰~+59‰之间(图 5b);(3)同一矿体剖面从下部到上部,黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐减小。如道坨锰矿同一钻孔的样品,矿体下部到上部黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值从63.0‰逐渐减小到56.2‰,杨立掌锰矿从52.3‰减小到49.0‰,两组大屋锰矿的数据从下到上变化分别为49.3‰~36.9‰和49.3‰~37.9‰(图 6);(4)不同矿床的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值差异大,就平均值进行比较发现,大塘坡(61.8‰) > 民乐(58.1‰) > 杨立掌(52.2‰) > 大屋(47.3‰)(表 3、图 7),与前人数据一致(大塘坡(54.0‰) > 民乐(52.7‰) > 杨立掌(48.8‰) > 大屋(44.5‰))(表 3),大塘坡锰矿和大屋锰矿黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值相差17.5‰;(5)部分

矿床的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围小,如大塘坡锰矿6件样品变化范围为61.3‰~62.6‰,9件大屋锰矿样品的变化范围为43.7‰~50.9‰,10件道坨锰矿样品的变化范围为56.2‰~63.3‰(表 3)。

表3 贵州东部及邻区南华纪锰矿中黄铁矿硫同位素值统计结果

Table 3 Statistical results of sulfur isotope compositions of pyrite in manganese deposits of Nanhua Period, eastern Guizhou and adjacent areas, China

采样地点	样品数(个)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	平均值(‰)	资料来源
大塘坡	6	61.3~62.6	61.8	本文
	7	48.6~57.8	54.0	[9,10,19,41]
民乐	2	56.8~59.4	58.1	本文
	76	38.6~69.0	52.7	[9~11,16,17,19,24]
杨立掌	1	52.2	52.2	本文
	26	39.2~52.9	48.8	[19,25]
大屋	9	43.7~50.9	47.3	本文
	14	36.9~49.3	44.5	[19,25]
道坨	10	56.2~63.3	60.8	[23]

4 讨论

4.1 黄铁矿硫同位素异常高的原因

海洋沉积物中硫化物的硫主要来源于海水硫酸盐的还原作用,其硫同位素组成取决于海水硫酸盐的硫同位素组成和硫酸盐还原过程中的硫同位素分馏^[43]。海水硫酸盐的同位素组成主要受到海洋中硫酸盐的输入量和输出量的控制^[43]。海洋中硫酸盐的输入主要指地表硫酸盐或硫化物风化后进入海洋,输出则主要指硫酸盐矿物的沉淀和硫酸盐还原生成的硫化物沉淀^[23]。无机和生物作用都会造成硫酸盐还原过程中的硫同位素分馏^[44]。在无机反应过程中, $^{32}\text{S}-\text{O}$ 比 $^{34}\text{S}-\text{O}$ 键更容易被打断,使得无机还原 SO_4^{2-} 产生的 H_2S 比硫酸盐富集约22‰的 ^{32}S ^[45]。而细菌作用对硫同位素分馏起到催化作用,缺氧环境下还原细菌消耗硫酸盐中的氧进行新陈代谢,并使硫酸盐还原成 H_2S ^[46]。由于硫酸盐还原细菌对轻硫酸盐的代谢速度比重硫酸盐快得多,因而生成的 H_2S 富集轻硫同位素而残留硫酸盐更加富集重硫同位素^[47-48]。硫酸盐还原细菌作用可使 SO_4^{2-} 和 H_2S 产生15‰~60‰的硫同位素分馏^[49]。实验表明,当水体中 SO_4^{2-} 浓度很低时(<2 mmol/L),硫酸盐还原细菌引起的 SO_4^{2-} 和 H_2S 之间的同位素分馏随着硫酸

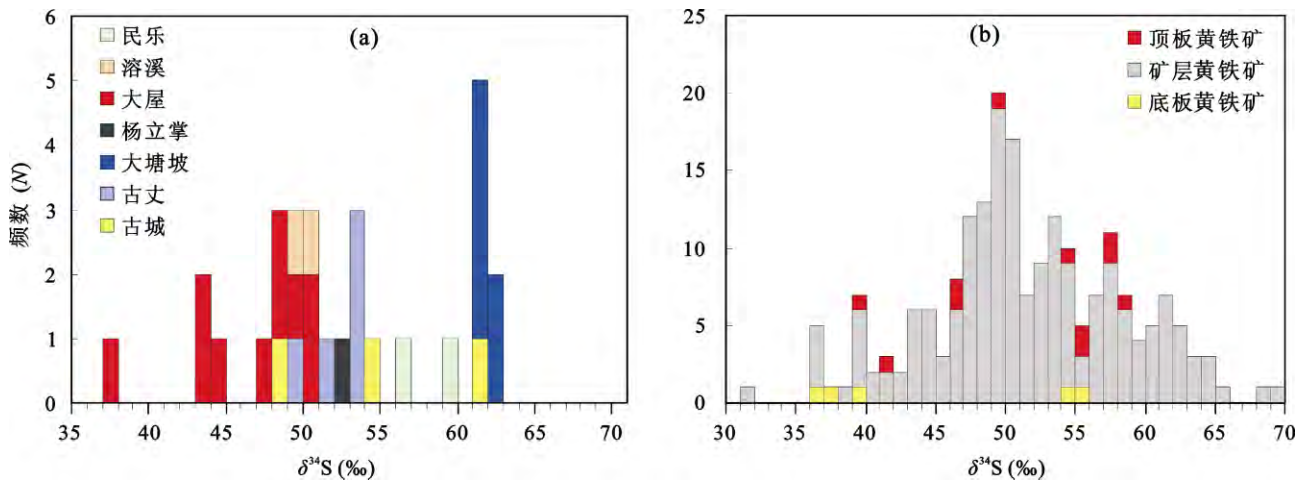


图 5 贵州东部及邻区南华纪锰矿中黄铁矿硫同位素直方图

Fig.5 Histograms of sulfur isotope compositions of pyrite in manganese deposits of Nanhua Period in eastern Guizhou and adjacent areas, China

(a)本文测试数据; (b)本文和前人测试数据, 引自文献[9-12, 14,16,17,19,20,22-25]

(a) Data are from this study; (b) Data are from references [9-12,14,16,17,19,20,22-25] and this study

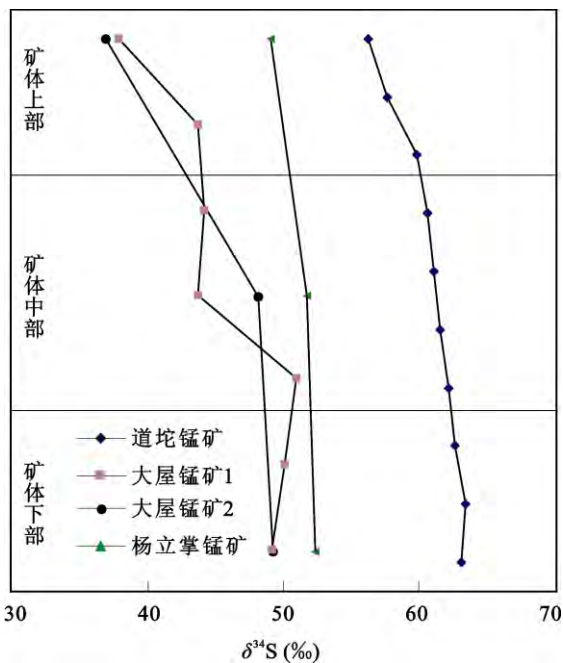


图 6 贵州东部及邻区南华纪锰矿中黄铁矿硫同位素值随剖面变化图

Fig.6 Variations of sulfur isotopic composition in pyrite of the Nanhua manganese deposits along the ore bed profiles

道坨锰矿数据引自文献[23]; 大屋锰矿 1 为本文数据; 大屋锰矿 2 和杨立掌锰矿数据引自文献[20]

Data of Daotuo manganese deposit are from reference [23]; Data of Dawu manganese deposit 1 are from this study; Data of Dawu manganese deposit 1 and Yanglizhang manganese deposit are from reference [20]

盐浓度的降低而减小^[45,50], 在硫酸盐浓度极低的情况下这种分馏可接近于零^[45,50]。因此, 要通过硫酸盐还原细菌作用形成异常高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的黄铁矿, 海水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值必须更高, 且浓度很低。

研究区南华纪锰矿中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈塔式分布(图 5b), 表明其硫的来源单一, 主要来源于同期海水硫酸盐。而对于其异常高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的成因, 不同研究者提出了以下认识: (1)扬子地块在新元古代属 Rodinia 超大陆的一部分, 随着超大陆裂解形成了与大洋分隔的陆间海。陆间海海水硫酸盐富集 ^{34}S , 局限盆地内封闭的沉积-成岩环境则减小了硫同位素的分馏^[9,10, 17,20]; (2)末元古代生物地球化学循环的重组, 有机质缓慢下沉在海洋浅层形成一个硫酸盐最低带(SMZ)。SMZ 内缺少生物扰动, 硫酸盐还原细菌消耗的硫酸盐得不到补充, 从而使残余硫酸盐异常富集 $\delta^{34}\text{S}$ ^[10,26]; (3)“雪球”事件造成的环境剧烈变化, 使得局部(陆间海或者硫酸盐最低带)的海水硫酸盐异常富集 ^{34}S , 而冰期后适宜的温度和充足的营养供给, 则使细菌参与的硫酸盐还原速度加快, 从而减小海水硫酸盐和硫化物之间的同位素分馏^[12]; (4)冰川作用将低纬度富含铁质的红土带入海洋, 消耗了大量海洋中的轻硫硫酸盐, 从而导致海洋硫酸盐富集重硫且浓度极低^[14]; (5)硫酸盐还原细菌还原浓度极低的海水硫酸盐形成 H_2S , 并与铁反应生成 FeS , 随后 FeS 与 MnO_2 发生厌氧歧化反应生成了比硫酸盐更富集 ^{34}S 的 H_2S , 从而形成 $\delta^{34}\text{S}$ 值异常高的黄铁矿^[22]; (6)锰矿层中黄铁矿的硫来源于热卤水淋滤萃取高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的地壳岩石硫^[19]。

新元古代(1000 ~ 541 Ma)全球海洋硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于+17.5‰ ~ +30‰之间^[51-52], 因此在正常海洋环境中细菌还原生成的硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值应低于

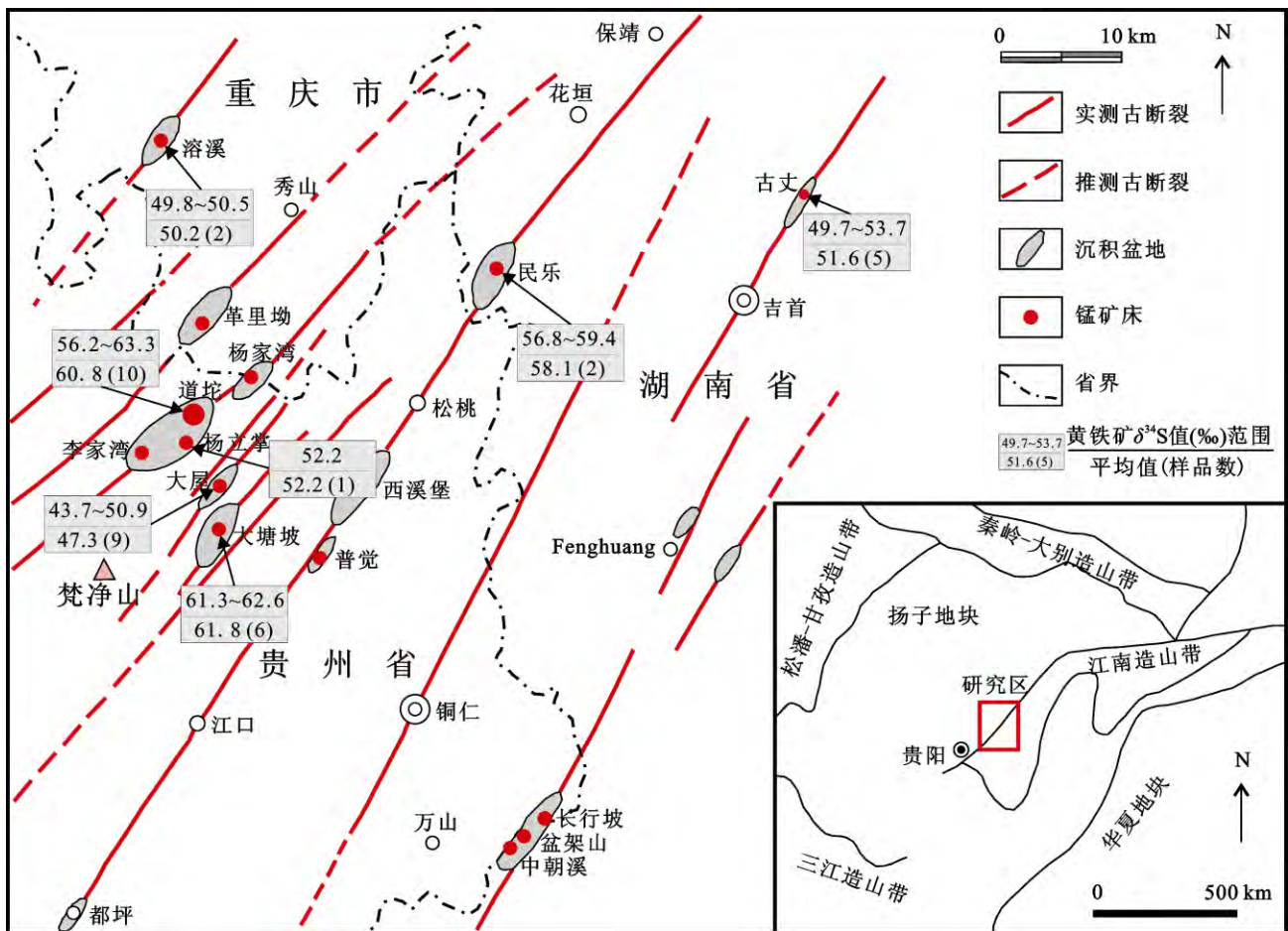


图7 贵州东部及邻区南华纪锰矿床黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布图

Fig.7 Distribution of $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite in manganese deposits of Nanhua Period in eastern Guizhou and adjacent areas, China

据文献[42]修改; 黄铁矿硫同位素数据同表2和表3

Modified after reference [42]; The $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite are from Table 2 and Table 3

+30‰, 而不可能形成 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+37.9‰~+62.6‰的黄铁矿。但在安徽省绩溪县下寒武统黑色岩系中发现了 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+61.6‰~+71.8‰的重晶石(BaSO_4)^[53], 其硫来源于当时海水硫酸盐, 而当时全球海洋硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值仅为+30‰^[51-52]。这种重硫重晶石的形成被解释为封闭沉积盆地内细菌对硫酸盐的还原使得残余硫酸盐富集 ^{34}S ^[53]。由此可见, 新元古代研究区沉积盆地中也可能出现较当时全球海洋富集 ^{34}S 硫酸盐的水体, 为异常高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的黄铁矿提供硫。

华南板块在距今约 820 Ma 发生张裂^[31-33], 形成南华裂谷。此时, 扬子板块东南缘处于被动大陆边缘。拉张形成的同生断裂和地壳沉降在贵州东部及邻区形成大量裂谷盆地^[32,34]。根据岩相古地理的研究, 这些沉积盆地属于封闭-半封闭的脊内坡上局限盆地^[19]。盆地外缘隆起的构造脊隔绝了与大洋的连通。Sturtian 冰期期间, 冰川覆盖使得局限盆地中的硫酸盐得不到陆源风化硫酸盐的补充。于是局限

盆地内硫酸盐被不断消耗, 轻硫优先从海水中输出, 残余硫酸盐越来越富集 ^{34}S 。从图 8 可看出, 大塘坡组下部铁丝坳组地层中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值由下往上逐步增大, 到锰矿层下部的粉砂岩已出现了 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+41.8‰、+58.4‰的黄铁矿^[9-10]。本次研究也在古城锰矿发现底板砾岩中 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+56.4‰的黄铁矿(表 2)。这表明, 在锰矿层形成之前, 海水硫酸盐已经富集重硫同位素。冰期之后, 海洋表面生物产率增加, 生成大量有机质。有机质下沉在海洋中形成了硫酸盐最低带(SMZ)^[10,26], 阻断了上部硫酸盐的供给并为硫酸盐还原细菌提供了大量养分, 加速了硫酸盐的还原速率, 进一步减小硫酸盐和硫化物之间的硫同位素分馏。因此含大量碳质的锰矿层中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 达到了最大值(图 8)。随着裂谷的继续拉伸和外部硫酸盐的持续加入, 局限盆地逐渐变开放, 黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值开始减小, 并在陡山沱时期重新变为负值, 成为正常海洋环境。

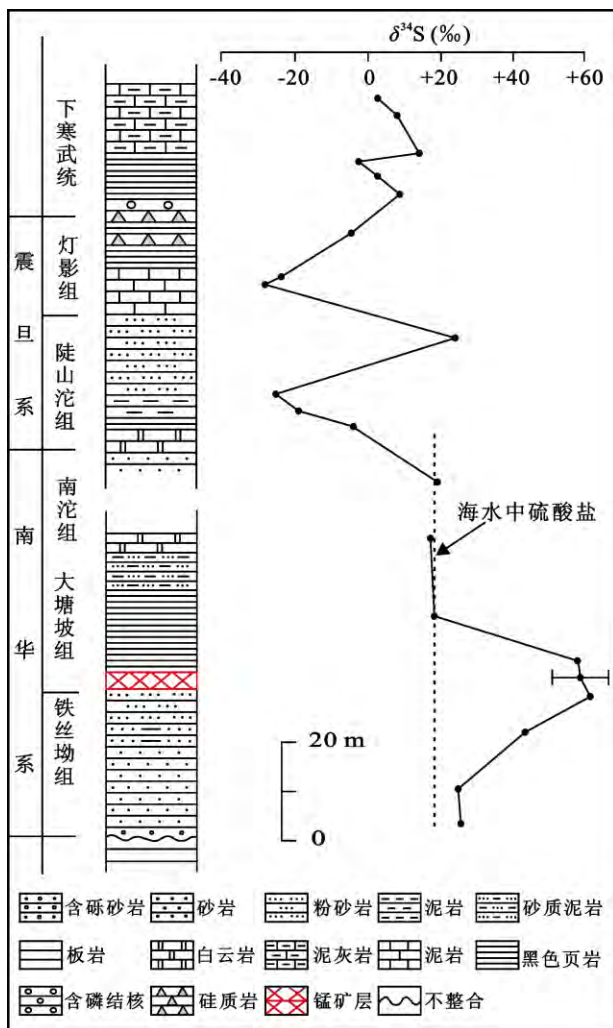


图8 贵州东部及邻区南华系和震旦系地层中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化曲线(据文献[10])

Fig.8 Evolution of sulfur isotopic compositions of pyrite in strata of Nanhua and Sinian Periods in eastern Guizhou and adjacent areas, China (after reference [10])

此外, 锰矿层中黄铁矿的硫同位素组成在不同矿床或同一矿层剖面的不同部位都有变化。黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 最高值出现在冰期之后形成的硫酸盐最低带内, 之后随着盆地逐渐变开放, 黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随之减小。在矿层中表现为同一矿体下部到上部, 黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐变小。如道坨锰矿同一钻孔的样品, 矿体下部到上部从63.0‰变为56.2‰, 杨立掌锰矿从52.3‰变为49.0‰, 两组大屋锰矿的数据从下到上变化分别为, 49.3‰到36.9‰和49.3‰到37.9‰。沉积盆地的封闭性使得硫同位素分馏较小, 使得同一矿床的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围很小, 如大塘坡锰矿6件样品变化范围为61.3‰~62.6‰, 极差为1.3‰, 9件大屋锰矿样品的变化范围为43.7‰~50.9‰, 极差为7.3‰, 10件道坨锰矿样品的变化范

围为56.2‰~63.3‰, 极差为7.1‰。不同沉积盆地封闭性的差异则使不同矿床的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值存在差异, 对黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值的比较发现, 大塘坡(61.8‰) > 民乐(58.1‰) > 杨立掌(52.2‰) > 大屋(47.3‰)(表3), 大塘坡锰矿和大屋锰矿黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值相差17.5‰。

综上所述, 沉积盆地的封闭性和冰川事件使海水硫酸盐浓度降低并富集重硫同位素, 随后形成的硫酸盐最低带进一步降低海水硫酸盐的浓度, 使海水硫酸盐和硫化物之间的硫同位素分馏很小, 形成了异常高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的黄铁矿, 并使同一矿床的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围很小。随着沉积盆地逐渐变开放, 外部相对亏损 ^{34}S 的硫酸盐加入沉积盆地, 使得新生成的黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐降低, 因而矿层剖面由下而上黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐减小。而不同矿床中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值差异则是因为沉积盆地封闭性的不同, 封闭性较好的沉积盆地中形成的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较高, 反之则较低。

4.2 对锰质来源的指示意义

锰矿层中的黄铁矿呈浸染状、条带状和结核状产出, 属同生沉积或成岩作用的产物, 与菱锰矿具有相近的形成环境。而黄铁矿形成于封闭的沉积环境中, 据此认为, 封闭的局限盆地是锰矿形成的重要地质背景条件。而矿石结构构造特征也表明矿层沉积在低能安静的水体环境, 这与局限盆地的沉积环境相符。

研究区矿床的锰质来源一直存在争议, 主要包括: 陆源物质风化来源, 大陆含锰物质风化后进入海洋沉积^[24]; 海底热水来源, 海水沿着深大断裂下渗, 在深部被加热并淋滤萃取出锰质, 随后沿着断裂上涌至海洋沉积^[54-57]; 岩浆来源, 海底火山喷发或岩浆活动后期热液提供锰质^[41]; 多来源, 以海底火山活动来源为主^[58-59]。

菱锰矿形成于封闭的局限盆地内, 进入沉积盆地的陆源风化的锰质将受到限制。因此, 陆源物质风化产生的锰质不是研究区矿床的主要锰质来源, 而渗流热卤水或火山锰源可能是矿床的主要锰质来源。这也得到以下地质地球化学证据的支持: (1)含锰岩系中普遍发育凝灰岩层^[23,41,58,59], 在湖南古丈锰矿区还发现锰矿品位与火山碎屑含量呈正相关关系, 且火山碎屑被菱锰矿颗粒围绕, 形成火山碎屑菱锰矿石^[58-59]; (2)在湖南民乐锰矿区的含矿岩系出

现 Mn、Ni、Cr、V、Ti、Cu、Ga、B 等深部元素含量的峰值, 显示幔源物质对成矿的贡献^[58-59]; (3) 矿床形成于被动大陆边缘的拉张背景下, 矿床和沉积盆地受古断裂的控制(图 7), 断裂构造为锰质来源提供了通道^[41]; (4) 根据矿石沥青反射率推测其形成温度为 170~195 °C^[54-55], 而矿石氧同位素推算的成矿温度平均为 58.5 °C^[56], 均高于正常海水环境; (5) 矿石元素地球化学特征的研究也表明锰质主要来源于热水活动^[54,56,57,60]。

5 结 论

贵州东部及邻区南华纪锰矿中黄铁矿主要呈浸染状、条带状和结核状产出, 并以草莓状和自形-半自形粒状结构为主。黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值具有以下特征: 异常高值, 介于 +37.9‰ ~ +62.6‰ 之间(平均 52.7‰); 呈塔式分布, 峰值为 +46‰ ~ +59‰; 同一矿体从下部到上部逐渐变小; 不同矿床间差异大。

沉积盆地的封闭性和冰川事件使海水硫酸盐浓度降低并富集重硫同位素, 随后形成的硫酸盐最低带进一步减小了硫同位素的分馏, 使黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 达到异常高值。随着沉积盆地逐渐变开放, 矿层由下而上黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐减小, 而不同矿床黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值差异则是因为沉积盆地封闭性的差异。因此, 局限沉积盆地是锰矿形成的重要地质背景条件, 而渗流热卤水或火山锰源可能是矿床的主要锰质来源。

参考文献(References):

- [1] Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P, Schrag D P. A Neoproterozoic snowball earth[J]. *Science*, 1998, 281(5381): 1342-1346.
- [2] Lottermoser B, Ashley P. Geochemistry, petrology and origin of Neoproterozoic ironstones in the eastern part of the Adelaide Geosyncline, South Australia[J]. *Precamb Res*, 2000, 101(1): 49-67.
- [3] Urban H, Stribny B, Lippolt H. Iron and manganese deposits of the Urucum district, Mato Grosso do Sul, Brazil[J]. *Econ Geol*, 1992, 87(5): 1375-1392.
- [4] Breitung J H. Iron formations related to mafic volcanism and ensialic rifting in the southern margin zone of the Damara Orogen, Namibia[J]. *Precamb Res*, 1988, 38(2): 111-130.
- [5] Yeo G M. The Late Proterozoic rapitan glaciation in the northern Cordillera[J]. *Pap Geol Surv Can*, 1981 (81-10): 25-46.
- [6] Buehn B, Stanistreet I G, Okrusch M. Late Proterozoic outer shelf manganese and iron deposits at Otjosondou (Namibia) related to the Damaran oceanic opening[J]. *Econ Geol*, 1992, 87(5): 1393-1411.
- [7] Zhang S, Jiang G, Han Y. The age of the Nantuo Formation and Nantuo glaciation in South China [J]. *Terra Nova*, 2008, 20(4): 289-294.
- [8] Zhou C, Robert T, Xiao S, Peng Z, Yuan X, Chen Z. New constraints on the ages of Neoproterozoic glaciations in south China[J]. *Geology*, 2004, 32(5): 437-440.
- [9] 李任伟, 张淑坤, 雷加锦, 沈延安, 陈锦石, 储雪蕾. 震旦纪地层黄铁矿硫同位素组成时-空变化特征及扬子地块与晚元古超大陆关系的论证[J]. *地质科学*, 1996, 31(3): 209-217. Li Ren-wei, Zhang Shu-kun, Lei Jia-jin, Shen Yan-an, Chen Jin-shi, Chu Xue-lei. Temporal and spacial variation in $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite from Sinian strata discussion on relationship between Yangtze Block and the late Proterozoic supercontinental[J]. *Chinese J Geol*, 1996, 31(3): 209-217 (in Chinese with English abstract).
- [10] Li R W, Chen J, Zhang S, Lei J, Shen Y, Chen X. Spatial and temporal variations in carbon and sulfur isotopic compositions of Sinian sedimentary rocks in the Yangtze platform, South China[J]. *Precamb Res*, 1999, 97(1): 59-75.
- [11] Tang S, Liu T. Origin of the early Sinian Minle manganese deposit, Hunan Province, China[J]. *Ore Geol Rev*, 1999, 15(1): 71-78.
- [12] 储雪蕾, 李任伟, 张同钢, 张启锐. 大塘坡期锰矿层中黄铁矿异常高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2001, 20(4): 320-322. Chu Xue-lei, Li Ren-wei, Zhang Tong-gang, Zhang Qi-Rui. Implication of ultra-high $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite in manganese mineralization medes of Datangpo stage[J]. *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2001, 20(4): 320-322 (in Chinese with English abstract).
- [13] Chu X, Zhang Q, Zhang T, Feng L. Sulfur and carbon isotopic variations in Neoproterozoic sedimentary rocks from southern China[J]. *Progr Nat Sci*, 2003, 13(11): 875-880.
- [14] Liu T-B, Maynard J B, Alten J. Superheavy S isotopes from glacier-associated sediments of the Neoproterozoic of south China: Oceanic anoxia or sulfate limitation? in Kesler, S.E., and Ohmoto, H., eds., *Evolution of Early Earth's Atmosphere, Hydrosphere, and Biosphere—Constraints from Ore Deposits*[J]. *Geol Soc Am Mem*, 2006, 198: 205-222.
- [15] Chen X, Li D, Ling H-F, Jiang S-Y. Carbon and sulfur isotopic compositions of basal Datangpo Formation, northeastern Guizhou, South China: Implications for depositional environment[J]. *Progr Nat Sci*, 2008, 18(4): 421-429.
- [16] Feng L-J, Chu X-L, Huang J, Zhang Q-R, Chang H-J. Reconstruction of paleo-redox conditions and early sulfur cycling during deposition of the Cryogenian Datangpo Formation in South China [J]. *Gondwana Res*, 2010, 18(4): 632-637.
- [17] Li C, Love G D, Lyons T W, Scott C T, Feng L, Huang J, Chang H, Zhang Q, Chu X. Evidence for a redox stratified Cryogenian marine basin, Datangpo Formation, South China[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2012, 331: 246-256.
- [18] 张飞飞, 闫斌, 郭跃玲, 朱祥坤, 周琦, 杨德智. 湖北古城锰矿的沉淀形式及其古环境意义[J]. *地质学报*, 2013, 87(2): 245-258.

- Zhang Fei-fei, Yan Bin, Guo Yue-ling, Zhu Xiang-kun, Zhou Qi, Yang De-Zhi. Precipitation form of manganese ore deposit in Gucheng, Hubei Province, and its paleoenvironment implation[J]. *Acta Geol Sinica*, 2013, 87(2): 245–258 (in Chinese with English abstract).
- [19] 王砚耕, 王来兴, 朱顺才, 谢志强, 陈德昌, 郑淑芳, 陈玉林, 朱鸿. 贵州东部大塘坡组地层沉积环境和成锰作用[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1985: 1–92.
- Wang Yan-geng, Wang Lai-xing, Zhu Shun-cai, Xie Zhi-qiang, Chen De-chang, Zheng Shu-fang, Chen Yu-lin, Zhu Hong. The Stratigracphy, Sedimentalry Environment and Manganese-Forming Process of Datangpo Formation in Eastern Guizhou[M]. Guiyang: Guizhou People's Press, 1985: 1–92 (in Chinese).
- [20] 刘巽峰, 王庆生, 高兴基. 贵州锰矿地质[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1989: 1–194.
- Liu Xun-feng, Wang Qing-sheng, Gao Xing-ji. Manganese Deposits of Guizhou, China[M]. Guiyang: Guizhou People's Press, 1989: 1–194 (in Chinese).
- [21] 张飞飞, 彭乾云, 朱祥坤, 闫斌, 李津, 程龙, 斯小华. 湖北古城锰矿 Fe 同位素特征及其古环境意义[J]. *地质学报*, 2013, 87(9): 1411–1418.
- Zhang Fei-fei, Peng Qian-yun, Zhu Xiang-kun, Yan Bin, Li Jin, Cheng Long, Si Xiao-hua. Fe isotope characteristics of the Gucheng manganese ore deposit in Hubei Province and its geological implation[J]. *Acta Geol Sinica*, 2013, 87(9): 1411–1418 (in Chinese with English abstract).
- [22] 张飞飞, 朱祥坤, 高兆富, 程龙, 彭乾云, 杨德智. 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 Fei-fei, Zhu Xiang-kun, Gao Zhao-fu, Cheng Long, Peng Qian-yun, Yang De-Zhi. 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]. *Geol Rev*, 2013, 59(2): 274–286 (in Chinese with English abstract).
- [23] 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. 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 Xiang-kun, Peng Qian-yun, Zhang Ren-biao, An Zheng-ze, Zhang Fei-fei, Yan Bin, Li Jin, Gao Zhao-fu, Tan Ying, Pan Wen. Geological and geochemical characteristics of the Daotuo super-large manganese ore deposit at Songtao County in Guizhou Province[J]. *Acta Geol Sinica*, 2013, 87(9): 1335–1348 (in Chinese with English abstract).
- [24] 唐世瑜. 湖南花垣民乐震旦系锰矿床同位素地质研究[J]. *沉积学报*, 1990, 8(4): 77–84.
- Tang Shi-yu. Isotope geological study of manganese deposit in Minle area, Hunan Province[J]. *Acta Sedimentol Sinica*, 1990, 8(4): 77–84 (in Chinese with English abstract).
- [25] 周琦. 黔东新元古代南华纪早期冷泉碳酸盐岩地球化学特征及对锰矿的控矿意义[D]. 武汉: 中国地质大学, 2008: 1–104.
- Zhou Qi. Geological and geochemical characteristics of cold seep carbonates of Neoproterozoic Nanhua period and their significance for manganese ore deposit in east Guizhou[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2008: 1–104 (in Chinese).
- [26] Logan G A, Hayes J, Hieshima G B, Summons R E. Terminal Proterozoic reorganization of biogeochemical cycles[J]. *Nature*, 1995, 376 (6535): 53–56.
- [27] 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 Liang-shu. An analysis of principal features of tectonic evolution in South China Block[J]. *Geol Bull China*, 2012, 31(7): 1035–1053 (in Chinese with English abstract).
- [28] Li X-H, Li W-X, Li Z-X, Lo C-H, Wang J, Ye M-F, Yang Y-H. Amalgamation between the Yangtze and Cathaysia Blocks in South China: Constraints from SHRIMP U-Pb zircon ages, geochemistry and Nd-Hf isotopes of the Shuangxiwu volcanic rocks[J]. *Precamb Res*, 2009, 174(1): 117–128.
- [29] Li Z-X, Li X-H, Zhou H, Kinny P D. Grenvillian continental collision in south China: New SHRIMP U-Pb zircon results and implications for the configuration of Rodinia[J]. *Geology*, 2002, 30(2): 163–166.
- [30] Ye M-F, Li X-H, Li W-X, Liu Y, Li Z-X. SHRIMP zircon U-Pb geochronological and whole-rock geochemical evidence for an early Neoproterozoic Sibaoan magmatic arc along the southeastern margin of the Yangtze Block[J]. *Gondwana Res*, 2007, 12(1): 144–156.
- [31] Li Z-X, Li X, Kinny P, Wang J, Zhang S, Zhou H. Geochronology of Neoproterozoic syn-rift magmatism in the Yangtze Craton, South China and correlations with other continents: Evidence for a mantle superplume that broke up Rodinia[J]. *Precamb Res*, 2003, 122(1): 85–109.
- [32] Wang J, Li Z-X. History of Neoproterozoic rift basins in South China: Implications for Rodinia break-up[J]. *Precamb Res*, 2003, 122(1): 141–158.
- [33] Wang X-C, Li X-H, Li W-X, Li Z-X. Variable involvements of mantle plumes in the genesis of mid-Neoproterozoic basaltic rocks in South China: A review[J]. *Gondwana Res*, 2009, 15(3): 381–395.
- [34] Jiang G, Sohl L E, Christie-Blick N. Neoproterozoic stratigraphic comparison of the Lesser Himalaya (India) and Yangtze block (south China): Paleogeographic implications[J]. *Geology*, 2003, 31(10): 917–920.
- [35] 贵州省地质调查院. 贵州松桃-铜仁锰矿潜力区调查报告[R]. 贵阳: 贵州省地质调查院, 2009: 1–79.
- Guizhou Geological Survey. Potential survey report of manganese ore deposits in Songtao-Tongren China[R]. Guiyang: Guizhou Geological Survey, 2009: 1–79 (in Chinese).
- [36] Macdonald F A, Schmitz M D, Crowley J L, Roots C F, Jones D S, Maloof A C, Strauss J V, Cohen P A, Johnston D T, Schrag D P. Calibrating the cryogenian[J]. *Science*, 2010, 327(5970): 1241–1243.
- [37] Zhang S, Jiang G, Zhang J, Song B, Kennedy M J, Christie-Blick N. U-Pb sensitive high-resolution ion microprobe ages from the Doushantuo Formation in south China: Constraints on late Neoproterozoic glaciations [J]. *Geology*, 2005, 33(6): 473–476.
- [38] Condon D, Zhu M, Bowring S, Wang W, Yang A, Jin Y. U-Pb

- ages from the neoproterozoic Doushantuo Formation, China[J]. *Science*, 2005, 308(5718): 95–98.
- [39] Zhang Q, Chu X, Bahlburg H, Feng L, Dobrzinski N, Zhang T. Stratigraphic architecture of the Neoproterozoic glacial rocks in the “Xiang-Qian-Gui” region of the central Yangtze Block, South China[J]. *Progr Nat Sci*, 2003, 13(10): 783–787.
- [40] 谢小峰, 覃英, 温官国, 谢兴友. 浅论贵州铜仁松桃锰矿区大塘坡组地层与锰矿成矿的关系 [J]. *贵州地质*, 2014 (1): 32–37. Xie Xiao-feng, Qin Ying, Wen Guan-guo, Xie Xing-you. Relation between Datangpo Formation and manganese mineralization in Songtao manganese mining area of Tongren in Guizhou[J]. *Guizhou Geol*, 2014 (1): 32–37 (in Chinese with English abstract).
- [41] 周琦, 杜远生. 古天然气渗漏与锰矿成矿——以黔东南地区南华纪“大塘坡式”锰矿为例[M]. 北京: 地质出版社, 2012: 1–104. Zhou Qi, Du Yuan-sheng. Ancient Natural Gas Seepage and Manganese Ore-forming Model: A Case Study of “Datangpo Type” Manganese Deposits of Nanhua Period in Eastern Guizhou[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2012: 1–104 (in Chinese).
- [42] 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 Yuan-sheng, 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 (in Chinese with English abstract).
- [43] Strauss H. Geological evolution from isotope proxy signals—sulfur[J]. *Chem Geol*, 1999, 161(1): 89–101.
- [44] 韩吟文, 马振东, 张宏飞, 张本仁, 李方林, 高山, 鲍征宇. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003, 1–370. Han Yin-wen, Ma Zhen-dong, Zhang Hong-fei, Zhang Ben-ren, Li Fang-lin, Gao Shan, Bao Zheng-yu. *Geochemistry* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003: 1–370 (in Chinese).
- [45] Harrison A, Thode H. Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies[J]. *Trans Faraday Soc*, 1958, 54: 84–92.
- [46] Ohmoto H. Stable isotope geochemistry of ore deposits[J]. *Rev Mineral Geochem*, 1986, 16(1): 491–559.
- [47] Rye R, Shawe D, Poole F. Stable isotope studies of bedded barite at East Northumberland Canyon in Toquima Range, central Nevada[J]. *US Geol Surv J Res*, 1978, 6: 221–229.
- [48] Seal R R, Alpers C N, Rye R O. Stable isotope systematics of sulfate minerals[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2000, 40(1): 541–602.
- [49] Ohmoto H, Goldhaber M B. Sulfur and carbon isotopes[M]// Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (3rd edit). New York: Wiley, 1997: 517–611.
- [50] Canfield D. Biogeochemistry of sulfur isotopes[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2001, 43(1): 607–636.
- [51] Strauss H. The sulfur isotopic record of Precambrian sulfates: New data and a critical evaluation of the existing record[J]. *Precamb Res*, 1993, 63(3): 225–246.
- [52] Canfield D E, Farquhar J. Animal evolution, bioturbation, and the sulfate concentration of the oceans[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(20): 8123–8127.
- [53] 王忠诚, 储雪蕾, 李仲. 高 $\delta^{34}\text{S}$ 值重晶石矿床的成因解释 [J]. *地质科学*, 1993, 28(2): 191–192. Wang Zhong-cheng, Chu Xue-lei, Li Zhong. Original exploration on the high $\delta^{34}\text{S}$ values of a barite deposit[J]. *Sci Geol Sinica*, 1993, 28(2): 191–192 (in Chinese with English abstract).
- [54] 陈多福, 陈先沛. 贵州省松桃热水沉积锰矿的地质地球化学特征 [J]. *沉积学报*, 1992, 10(4): 35–43. Chen Duo-fu, Chen Xian-pei. Geological and geochemical characteristics of Songtao hydrothermal sedimentary manganese deposit, Guizhou[J]. *Acta Sedimentol Sinica*, 1992, 10(4): 35–43 (in Chinese with English abstract).
- [55] 解启来, 陈多福, 陈先沛. 贵州松桃锰矿沉积有机质特征研究[J]. *沉积学报*, 1999, 17(2): 280–284. Xie Qi-lai, Chen Duo-fu, Chen Xian-pei. Characteristics of sedimentary organic matter in Songtao manganese deposits, Guizhou[J]. *Acta Sedimentol Sinica*, 1999, 17(2): 280–284 (in Chinese with English abstract).
- [56] 何志威, 杨瑞东, 高军波, 程伟, 黄建国. 贵州省松桃杨家湾锰矿含锰岩系地质地球化学特征[J]. *现代地质*, 2013, 27(3): 593–602. He Zhi-wei, Yang Rui-dong, Gao Jun-bo, Cheng Wei, Huang Jian-guo. Geological and geochemical characteristics of manganese-bearing rock series of Yangjiawan manganese deposit, Songtao County, Guizhou Province[J]. *Geoscience*, 2013, 27(3): 593–602 (in Chinese with English abstract).
- [57] 何志威, 杨瑞东, 高军波, 程伟, 张仁彪, 张平壹. 贵州松桃西溪堡锰矿沉积地球化学特征 [J]. *地球化学*, 2013, 42(6): 576–588. He Zhi-wei, Yang Rui-dong, Gao Jun-bo, Cheng Wei, Zhang Ren-biao, Zhang Ping-yi. Sedimentary geochemical characteristics of manganese deposits in Xixibao, Songtao County, Guizhou Province[J]. *Geochimica*, 2013, 42(6): 576–588 (in Chinese with English abstract).
- [58] 匡文龙, 李雪宇, 杨绍祥. 湘西北地区民乐式锰矿成矿地质特征及矿床成因[J]. *地质科学*, 2014, 49(1): 305–323. Kuang Wen-long, Li Xue-yu, Yang Shao-xiang. The mineralization geological characteristics and genesis of Minle type manganese deposits in northwestern of Hunan Province[J]. *Chinese J Geol*, 2014, 49(1): 305–323 (in Chinese with English abstract).
- [59] 杨绍祥, 劳可通. 湘西北锰矿床成矿模式研究[J]. *沉积与特提斯地质*, 2006, 26(2): 72–80. Yang Shao-xiang, Lao Ke-tong. Mineralization model for the manganese deposits in northwestern Hunan: An example from Minle manganese deposit in Huayuan, Hunan[J]. *Sediment Geol Tethyan Geol*, 2006, 26(2): 72–80 (in Chinese with English abstract).
- [60] 杨瑞东, 高军波, 程玛莉, 魏怀瑞, 许利群, 文雪峰, 魏晓. 贵州从江高增新元古代大塘坡组锰矿沉积地球化学特征 [J]. *地质学报*, 2010, 84(12): 1781–1790. Yang Rui-dong, Gao Jun-bo, Cheng Ma-li, Wei Huai-rui, Xu Li-qun, Wen Xue-feng, Wei Xiao. Sedimentary geochemistry of manganese deposit of the Neoproterozoic Datangpo Formation in Guizhou, China[J]. *Acta Geol Sinica*, 2010, 84(12): 1781–1790 (in Chinese with English abstract).