

引用格式: 蔡姬敏, 吴春章, 程文斌, 陈浩, 郎兴海, 冉波, 周科宇, 彭建华, 万平益, 王川, 许文丽, 宋子行, 金山, 李梦林, 钟燕菲. 扬子地台西北缘马公锰矿床成因研究[J/OL]. 沉积学报, 2025, DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2025.047. CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2025.047. [CAI JiMin, WU ChunZhang, CHENG WenBin, CHEN Hao, LANG XingHai, RAN Bo, ZHOU KeYu, PENG JianHua, WAN PingYi, WANG Chuan, XU WenLi, SONG ZiHang, JIN Shan, LI MengLin, ZHONG YanFei. Study on the Genesis of the Magong Manganese Deposit on the Northwestern Margin of the Yangtze Platform[J/OL]. Acta Sedimentologica Sinica, DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2025.047. CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2025.047.]

扬子地台西北缘马公锰矿床成因研究

蔡姬敏¹, 吴春章², 程文斌¹, 陈浩², 郎兴海¹, 冉波¹, 周科宇², 彭建华², 万平益², 王川², 许文丽¹, 宋子行¹, 金山¹, 李梦林¹, 钟燕菲¹

1. 成都理工大学地球与行星科学学院, 成都 610059

2. 四川省第五地质大队, 成都 610081

摘要 【目的】早寒武世龙门山构造带发育了一系列沉积型锰矿床, 然而其成矿物质来源、沉积环境及沉淀机制尚存争议。本研究以马公锰矿床为例, 旨在深入探讨该成矿区的成矿模式与沉淀机制, 为该构造带中沉积型锰矿床的研究提供理论依据。【方法】采用电子显微镜和电子探针技术, 对矿物组合特征及草莓状黄铁矿的粒径分布进行分析, 并利用 ICP-OES 与 ICP-MS 对全岩主量元素和微量元素含量进行测定。基于上述分析结果, 系统研究了位于龙门山构造带北缘早寒武世马公锰矿床的成矿物质来源、沉积环境、锰沉淀机制及成矿过程。【结果】岩相学与矿物学研究表明, 马公锰矿床中碳酸锰矿层、黄铁矿层与硅质岩呈韵律性交互产出。主要含锰矿物为具有微生物组构的锰白云石和硫锰矿, 次为硬锰矿和软锰矿; 脉石矿物为草莓状黄铁矿、有机质、石英和白云石等。主微量元素分析显示, MnO 与 Al₂O₃ 无显著正相关关系, 样品在 SiO₂-Al₂O₃、(Co+Cu+Ni)×10-Fe-Mn 及 (Zr+Y+Ce)×100-(Cu+Ni)×15-(Fe+Mn)/4 等判别图中均落入热液端元。大部分样品的 Fe/Ti>20 和 Al/(Al+Fe+Mn)<0.35 进一步指示成矿物质主要来源于海底热液作用。EFU、EFMo 值富集程度较高以及 EFMo/EFU>1 指示了弱限制至限制的古水文环境。形成硫锰矿的苛刻条件, 同沉积阶段形成的草莓状黄铁矿 (<6 μm), 以及 V/Mo-Mo、V/Cr、Ni/Co、V/(V+Ni) 等多种地球化学指标共同反应, 马公锰矿床的沉积环境为较为动荡的次氧化—缺氧—硫化环境。自形—半自形的有机质和极高的 EFMo、EFP、EFCd 指示了较高的古生产力条件。【结论】地球化学特征表明, 马公锰矿床的成矿物质主要来自海底热液活动。碳酸锰矿石富集于水体较为动荡的陆棚斜坡环境, 处于次氧化—缺氧—硫化条件。较高的古生产力为“硫化楔”模式下的海水分层成矿作用提供了物质基础。具有微生物组构的锰白云石及大量有机质与草莓状黄铁矿的存在表明, 锰的沉淀过程显著受细菌硫酸盐还原 (BSR) 和胞外聚合物 (EPS) 作用的影响: BSR 过程为碳酸锰的形成提供了 HCO₃⁻, 同时为黄铁矿和硫锰矿的生成提供 H₂S; 细菌分泌的 EPS 则为 Mn²⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 提供了吸附位点, 促使锰白云石沉淀。在成矿过程中, 铁和锰因地球化学行为差异而发生分离。本研究为认识龙门山构造带沉积型锰矿床的成因提供了新依据, 进一步完善了该成矿带中沉积型锰矿的沉淀机制。

关键词 马公锰矿床; 早寒武世; 成矿物质来源; 沉积环境; Mn 沉淀机制

第一作者简介 蔡姬敏, 女, 1996 年出生, 博士研究生, 矿床学、矿床学地球化学, E-mail: 1727520858@qq.com

通信作者 吴春章, 男, 高级工程师, 地质调查与矿产勘查、矿床地球化学, E-mail: 412213044@qq.com;

收稿日期: 2025-06-05; 收修改稿日期: 2025-00-00

基金项目 四川省地质矿产勘查开发局 2025 年度科技项目 (SCDZ-KJXM202503); 四川省地质矿产勘查开发局专项项目 (SCDZ-KJXM202407); 自然资源部新一轮找矿突破战略行动科技支撑项目 (ZKKJ202427); 四川省自然科学基金重点项目 (2024NSFSC1954); 四川省政府性投资地质勘查项目 (DZ202312); 中国科技部“十四五”国家重点研发计划 (2022YFC2905002-1)

程文斌, 男, 副教授, 矿床学、矿产勘查与评价、沉积地球化学, E-mail: haitianysisu@126.com

中图分类号: P618.13 文献标志码: A

文章编号: 1000-0550 (2025) 00-0000-00

0 引言

沉积型锰矿床具有重要的工业价值, 在地质历史各个时期均有分布, 其中早寒武世是重要的海相沉积型锰矿成矿时期之一 (付勇等, 2014; 丛源等, 2018; 程湘等, 2021)。全球多个地区在此时期形成了海相沉积型锰矿床, 如纽芬兰东南部 Topsail、Manuels、Long Pond、Chapel Cove 和 Brigus 附近的锰矿床 (Dale, 1915); 俄罗斯西伯利亚南部的 Usa 锰矿床 (Kuleshov *et al.*, 2024); 北威尔士 Harlech 盆地锰矿床 (Mohr, 1964); 伊朗的 Amirabad、Halab 和 Narigan 锰矿床 (Maghfouri *et al.*, 2019)。近年来, 在我国扬子地台西北缘的龙门山造山带内, 一系列早寒武世沉积型锰矿床如: 天台山磷锰矿 (杨绍许和赵祥庭, 1996; Hein *et al.*, 1999)、中坝锰矿 (纪冬平等, 2022)、毛家山锰矿 (万平益等, 2025a)、毛湾里锰矿 (万平益等, 2025b)、田梁上锰矿 (罗绍强等, 2024; Zhang *et al.*, 2024b) 及观音梁子锰矿 (郑辉, 2016) 的发现与勘探, 不仅显著提升了我国锰资源的战略地位, 也为深入研究同构造背景下锰矿床的成因机制与成矿规律提供了新的研究素材。

通过对扬子地台西北缘龙门山构造带内早寒武世沉积型锰矿床地质特征和地球化学特征进行总结分析, 发现其主要有以下特征: 含锰岩系为早寒武世邱家河组 (ϵ_{1q}), 整体以硅质岩、碳硅质板岩、白云岩和碳酸锰矿层为主。锰矿石类型以地表锰氧化物矿石和原生碳酸锰矿石为主, 含锰矿物主要有锰白云石、锰方解石、菱锰矿、硫锰矿、硬锰矿和软锰矿 (白新会等, 2022; 许骏等, 2022)。此外, 大量研究表明此成矿带上大多数锰矿床的成矿物质主要来自于海底热液 (纪冬平等, 2022; 罗绍强等, 2024; 万平益等, 2025a, b), 沉积环境整体为缺氧状态, 部分锰矿床则形成于次氧化—缺氧—硫化的动荡沉积环境 (Hein *et al.*, 1999; 纪冬平等, 2022; 罗绍强等, 2024; 万平益等, 2025a, b)。重要的是, 尽管这些矿床有相似的地质背景、含锰岩系组合及总体地球化学特征, 却在成矿模式和沉淀机制上存在显著分异。天台山磷锰矿床锰矿石的结构和构造特征指示锰矿床属于沉积变质成因 (杨绍许和赵祥庭, 1996; Hein *et al.*, 1999; 钱赵伟等, 2022)。中坝锰矿床中的锰矿石是含锰热液沿古火山通道上涌并与海水混合, 在弱碱性还原的条件下, Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 直接结合形成菱锰矿 (纪冬平等, 2022)。田梁上锰矿床中观察到锰碳酸盐矿物呈菱形且具有溶蚀结构的钙质核心, 据此推测在还原性水体中, 残余方解石为碳酸锰的形成提供了成核位点, 从而诱导碳酸锰矿物沉淀 (罗绍强等, 2024)。毛家山和毛湾里锰矿床中发现了微生物组构特征的锰白

云石矿物，同时富含有机质、草莓状黄铁矿和硫锰矿，研究认为两个矿床主要形成于次氧化—缺氧—硫化动荡的水体环境中，锰白云石的形成受缺氧环境中胞外聚合物（EPS）的影响（万平益等，2025a, b）。上述研究成果为龙门山构造带锰成矿作用奠定了重要基础，但对古海洋分层水结构在 Mn 沉淀过程中的重要作用认识不足，沉淀过程研究不够精细，且未充分关注 Fe-Mn 共生分离机制对碳酸锰富集成矿的促进作用。

因此，本文选择同样位于扬子地台西北缘龙门山构造带内的马公锰矿床为研究对象，该锰矿床具有与上述矿床相似的成矿地质背景，并在近些年的勘探和研究中取得重要进展。本次研究将在野外地质调查的基础上，结合岩相学特征、地球化学特征、对成矿物质来源和沉积环境深入探究，揭示马公锰矿床的古海洋分层水结构，对 Mn 的沉淀机制和成矿过程中出现的 Fe-Mn 共生分离机制进行详细剖析，明确锰矿床成矿富集的机理，建立成矿模式，为龙门山构造带锰矿床成矿研究贡献新的思路。

1 地质背景

1.1 矿区地质特征

马公锰矿床位于龙门山构造带北段，南东侧为川西前陆盆地和汉南—米仓山构造带，北侧为碧口地块，北东侧以勉略缝合带与南秦岭造山带相邻，西部为松潘—甘孜造山带。区域出露地层为震旦系上统水晶组（ Z_{2s} ）、寒武系下统邱家河组（ ϵ_{1q} ）、寒武系下统油房组（ ϵ_{1y} ），沿缓坡地带和沟谷有第四系松散堆积层（Q）分布（图 1a, b）（李佐臣等，2013）。

震旦系上统水晶组（ Z_{2s} ）主要为一套厚层状硅质白云岩、含碳白云岩夹硅质岩、绢云板岩。寒武系下统邱家河组（ ϵ_{1q} ）为一套浅变质的碎屑岩、碳硅质岩夹碳酸盐岩组合，并呈韵律式产出，与下伏震旦系上统水晶组（ Z_{2s} ）呈假整合接触，为主要的含锰地层。寒武系下统油房组（ ϵ_{1y} ）为深灰色炭质粉砂质板岩夹灰色中—厚层状细—中粒变质凝灰质砂岩，与下伏寒武系下统邱家河组（ ϵ_{1q} ）呈假整合接触。第四系松散堆积层（Q）主要分布于斜坡地带、溪谷两侧缓坡带、斜坡山顶地带，岩性为灰黄色板岩碎石土、红色黏土、以及地震滑坡形成的以板岩、碳酸盐岩为主的较大岩块和硅质岩碎石。区域内构造主要为青川—阳平关断裂（ F_1 ）和北川—映秀大断裂（ F_2 ），褶皱有高庄复向斜和轿子顶复背斜。 F_1 和 F_2 均为区域性逆冲断层，断层整体呈北东向，倾角 $>65^\circ$ 。上述两条主干断裂将含矿地层邱家河组夹于其中，对赋存于邱家河组中的锰矿层无破坏作用（图 1b）。矿区内无岩浆岩出露，变质程度较低。在地表及近地表的浅部，由于长期风化作用，地表水淋滤和地下水作用使碳酸锰矿石发生分解，形成次生氧化锰（软锰矿和硬锰矿等）。区域内矿产主要有铜、钼、铅、锌、

钨、汞、砷等金属矿产及黄铁矿、锰矿等。

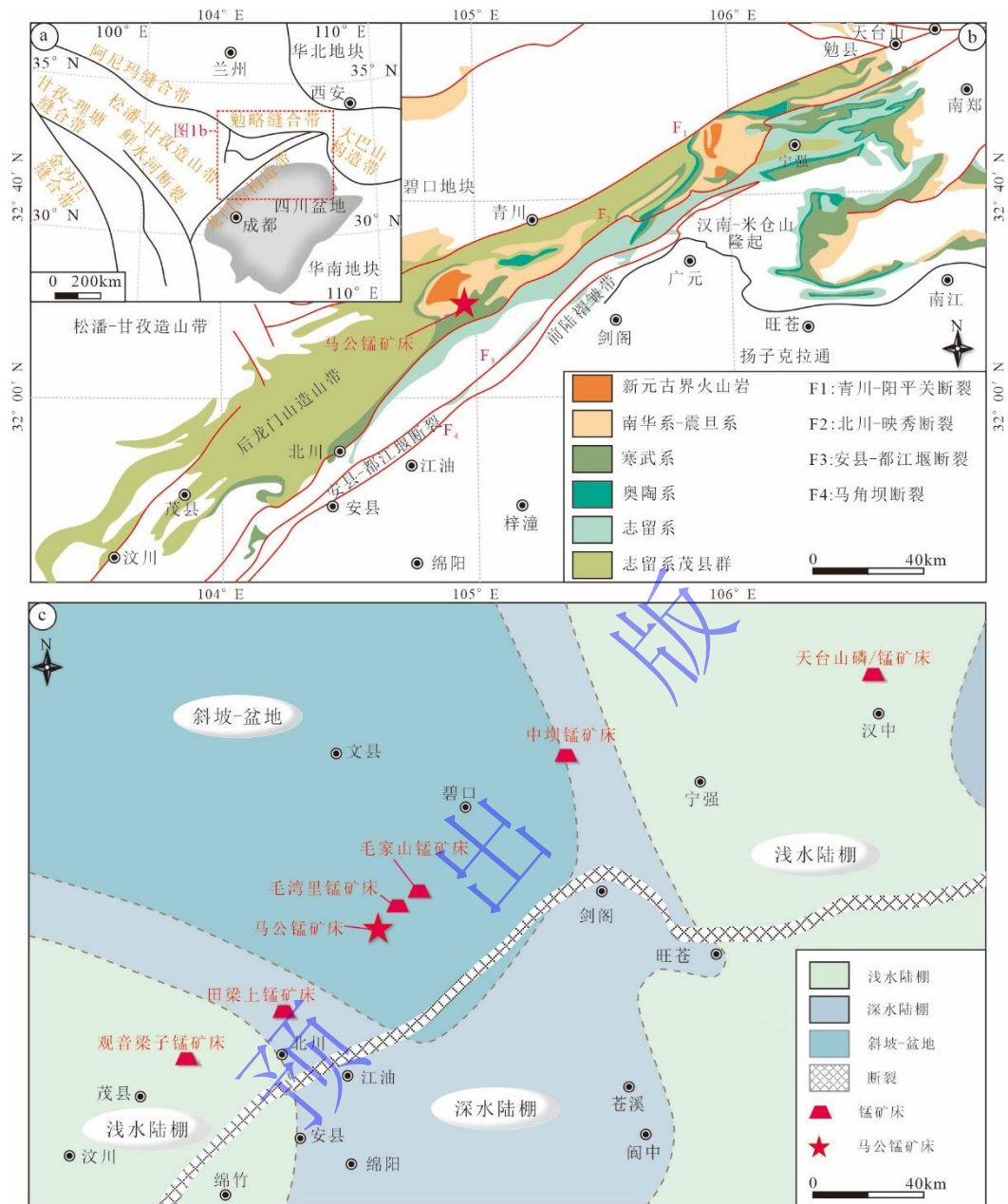


图 1 马公锰矿床大地构造位置图

(a) 龙门山大地构造位置图 (据李智武等, 2008 修改); (b) 马公锰矿床大地构造位置图 (据万平益等, 2025a 修改); (c) 马公锰矿床岩相古地理图 (据杨先光等, 2016; 万平益等, 2025a 修改)

Fig.1 Tectonic map of the Magong manganese deposit

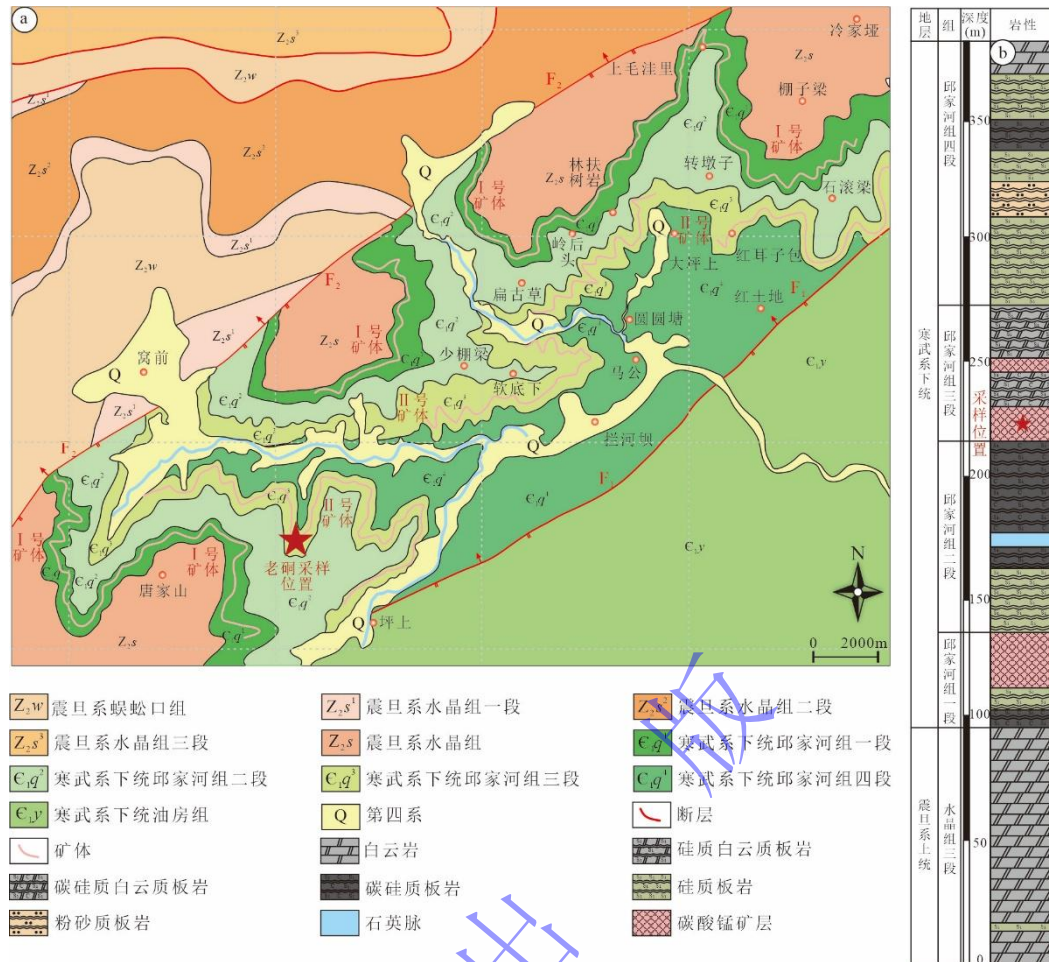
(a) tectonic location map of the Longmenshan (modified after Li *et al.*, 1999); (b) tectonic setting and simplified regional geologic map of the Longmenshan tectonic belt of Sichuan, China (modified after Wan *et al.*, 2025a); (c) geological and paleogeographic maps of the Longmenshan tectonic belt during the early Cambrian (modified from Yang *et al.*, 2016; Wan *et al.*, 2025a)

岩相古地理特征显示早寒武世龙门山构造带为扬子地块与摩天岭古陆—碧口地块之间的坳陷盆地, 受青川—阳平关断裂、北川—映秀断裂等断裂的控制。此时扬子板块为陆表海, 整体显示出开阔台地潮坪—浅滩环境; 而后龙门山北段则显示为台地边缘陆棚环境, 而锰矿

床集中产于台地边缘陆棚硅、锰、泥质岩区（图 1c）（曾良鏊等，1992）。

1.2 矿床地质特征

马公锰矿床位于青川县城南西 219° 方向，平距 38 km，与平武县交界，行政区划属青川县石坝乡马公村。矿区地理坐标介于东经 $104^{\circ} 57' 54'' \sim 105^{\circ} 00' 27''$ ，北纬 $32^{\circ} 17' 59'' \sim 32^{\circ} 19' 35''$ 之间，矿区面积为 3.63 km^2 。矿区可划分为 I、II 号共 2 个含锰层位，分布于唐家山~棚子梁一带，分别产于寒武系下统邱家河组一段（ $\in_1 q^1$ ）和三段（ $\in_1 q^3$ ）的含锰白云质硅质板岩层内。其中，I 号锰矿层位于上部的邱家河组一段（ $\in_1 q^1$ ），层位内主矿体为 I-1、I-2、I-3；II 号锰矿层位于下部的邱家河组三段（ $\in_1 q^3$ ），层位内主矿体为 II-1、II-2，含矿层位延伸规模较大，层状、似层状产出（许骏等，2022）。各主矿体整体较为连续，主要受地层控制，局部受小型褶皱影响，属缓倾斜矿体。矿体地表出露符合“V”字形法则，沿山脉蜿蜒曲折出露地表（图 2）。马公锰矿床主要的含矿岩系为下寒武统邱家河组三段（ $\in_1 q^3$ ），为一套碳酸锰矿层、黄铁矿层、硅质岩、含锰白云质硅质板岩。矿石类型以碳酸锰矿石为主，表层含少量锰氧化物矿石。锰氧化物矿石表面呈黑色，以显微粒状结构和隐晶质结构为主，构造以条带、条纹或致密块状为主（图 3a）。碳酸锰矿石呈青灰色、黑褐色或者灰绿色，含白色条纹，整体以粒状结晶结构为主，显微粒状紧密嵌布结构、他形粒状结构次之，少量隐晶质结构。构造以条带状为主（图 3b, c）。



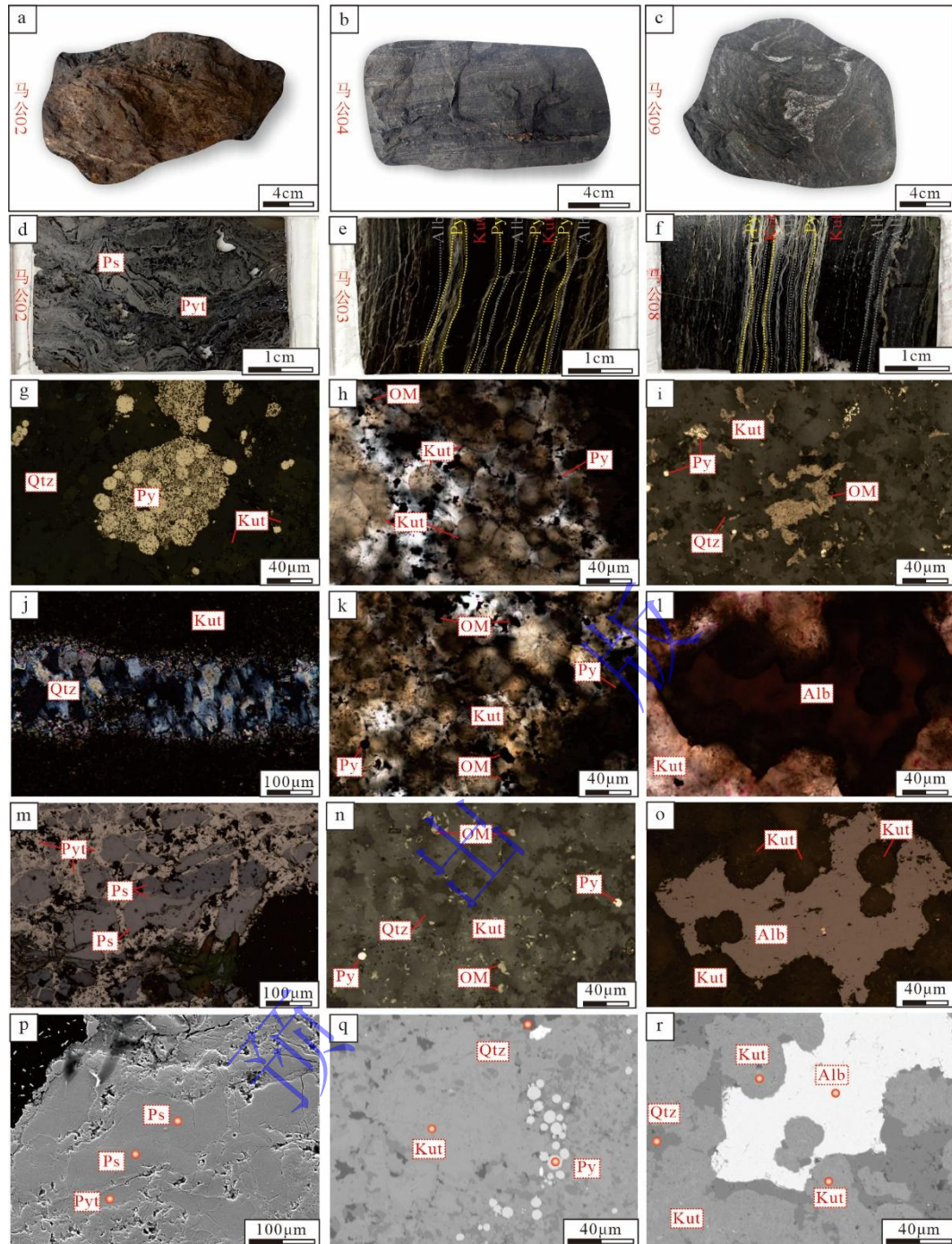


图3 马公锰矿床手标本及镜下特征图

(a) 锰氧化物矿石手标本；(b) 碳酸锰矿石手标本；(c) 黄铁矿矿石手标本；(d) 硬锰矿呈胶状结构；(e, f) 黄铁矿层和硫锰矿层夹棕黑的碳酸锰矿层；(g) 草莓状黄铁矿镜下特征；(h) 球状结构特征明显的含锰白云石，缝隙中充填有机质和草莓状黄铁矿；(i) 有机质颗粒，局部可见有机质包裹草莓状黄铁矿；(j) 呈脉状的石英，沿着含锰碳酸盐矿物的边缘向内部生长；(k) 锰白云石呈球状，内部隐约有丝状物质，旁边黑色矿物为有机质和草莓状黄铁矿；(l) 透射光下硫锰矿整体呈褐黄色，在边缘较薄处可见绿色调的硫锰矿；(m) 蓝色调硬锰矿和黄色—白色调软锰矿；(n) 反射光下照片K的镜下特征；(o) 反射光下硫锰矿呈灰白色与锰白云石共生；(p) 硬锰矿和软锰矿扫描电镜照片，两种矿物的反射率相似度较高；(q) 锰白云石扫描电镜下呈浅灰白色，草莓状黄铁矿的亮度高于含锰白云石，图中较暗矿物为石英；(r) 扫描电镜下硫锰矿呈较亮白色，反射色高于锰白云石和石英；Alb.硫锰矿；Kut.锰白云石；OM.有机质；Ps.硬锰矿；Pyt.软锰矿；Py.黄铁矿；Qtz.石英

Fig.3 Photographs of hand specimens and microscopic characteristics of the Magong manganese deposit

(a) hand specimen of oxidized manganese ore; (b) hand specimen of manganese carbonate ore; (c) hand specimen of pyrite ore; (d) psilomelane with a gelatinous structure; (e, f) pyrite layers and rhodochrosite layers intercalated with brown-black manganese carbonate layers; (g) microscopic characteristics of framboidal pyrite; (h) kutnohorite with distinct spherical structures, with organic matter and framboidal pyrite filling the pores; (i) organic matter particles, with framboidal pyrite locally enclosed within the organic matter; (j) quartz veins, growing inward from the edges of manganese carbonate minerals; (k) spherical manganese dolomite with faint fibrous material inside, and adjacent dark minerals being organic matter and framboidal pyrite; (l) alabandite appears brownish-yellow under transmitted light, with a greenish hue visible in the thinner edge; (m) blue-toned psilomelane and yellow-white toned pyrolusite; (n) microscopic characteristics of sample K under reflected light; (o) alabandite appears greyish-white under reflected light, coexisting with kutnohorite; (p) scanning electron microscope (SEM) image of psilomelane and pyrolusite, with similar reflectance; (q) kutnohorite appears light grey under SEM, with framboidal pyrite brighter than kutnohorite, and the darker minerals being quartz; (r) alabandite appears bright white under SEM, with higher reflectance than manganese dolomite and quartz; Alb. alabandite; Kut. kutnohorite; OM. organic matter; Ps. psilomelane; Pyt. pyrolusite; Py. pyrite; Qtz. quartz

2 样品采集与测试分析方法

2.1 样品采集

本次研究在马公锰矿床的老硐（Ⅱ号矿体）及地表进行样品采集工作（图 2b），老硐内采集样品 7 件，地表采集样品 2 件。洞内采集新鲜面上样品包括碳酸锰矿石 4 件、黄铁矿矿石 1 件，含锰白云质硅质板岩 2 件。地表采集硅质岩和锰氧化物矿石各 1 件。将采集到的样品编号后送往南京宏创地质勘查服务有限公司磨制成探针片、薄片、粉末进行观察和后续实验分析。探针片和薄片尺寸为 $2.4\text{ cm} \times 3.2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ ，抛光过程中需要将探针片上样品抛光至 $0.04\sim 0.05\text{ mm}$ ，薄片样品抛光至 0.03 mm ，粉末样磨至 200 目。

2.2 分析测试方法

2.2.1 电子显微镜及粒径统计

探针片和薄片分别在反射光和透射光下进行观察，利用日本 Nikon LV100POL 显微镜及搭载的 NiKon Ds-Ri2 成像系统，对矿物组合和组构特征进行观察与拍照记录。在统计草莓状黄铁矿粒径时，需要先对探针片区域进行划分，沿着一定的轨迹和路线对片中出现的草莓状黄铁矿进行拍照和粒径测量分析。此项实验在成都理工大学地球与行星科学学院矿相实验室完成。

2.2.2 扫描电镜和电子探针

电子探针微区分析（EPMA）前，样品需经喷碳处理（型号：日立 MC 1000），20 分钟。随后使用日本岛津公司 EPMA-1720H 型电子探针仪，在 20.0 kV 加速电压、 10 nA 电流和 $5\text{ }\mu\text{m}$ 束斑条件下进行分析。样品测试精度 $>5\%$ ，二次电子像空间分辨率 $\leq 6\text{ nm}$ ，背散射电子像空间分辨率 $\leq 20\text{ nm}$ 。元素峰位处计数 20 秒，上下背景各计数 10 秒。本实验在成都理工大学油气藏地质开发工程国家重点实验室完成。实验主要针对矿床含锰碳酸盐矿物、锰氧化物

和硫化物进行。含锰碳酸盐矿物单点分析选择 MgO、CaO、MnO、SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅、FeO、SO₃ 和 BaO 元素进行测试；锰氧化物选择 MgO、CaO、MnO、SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅ 和 FeO 进行测试；黄铁矿和硫锰矿选择 As、S、Mn、Zn、Mo、Cu 和 Fe 等元素进行测试。碳酸盐矿物和锰氧化物分析使用标样：MgO（铬透辉石）、CaO（方解石）、MnO（蔷薇辉石）、SiO₂（铬透辉石）、Al₂O₃（钠长石）、P₂O₅（磷灰石）、FeO（铁铝榴石）、SO₃（白铁矿）和 BaO（重晶石）。硫化物分析使用标样：S（黄铁矿）、Mn（软锰矿）、Fe（黄铁矿）、Cu（黄铜矿）、Zn（闪锌矿）、As（砷黄铁矿）、Mo（钼铅矿）。所有数据均采用 ZAF 法进行基体校正。在测定含锰碳酸盐矿物的过程中，由于对待测样品进行了喷碳处理，因此未使用 Mn(CO₃) 标样，而是使用 MnO 标样通过换算得到锰碳酸盐矿物中的 Mn 元素含量。

2.2.3 全岩主、微量元素测试

全岩主、微量测试分析在南京宏创地质勘查技术服务有限公司完成。主要元素分析之前，采用预加热方法测定灼烧损失（LOI），再利用电感耦合等离子体光谱仪（ICP-OES）分析完成，所有元素均重复扫描五次，误差小于 3%。微量元素采用外标和内标铑（Rh）进行定量分析，使用安捷伦 7900 电感耦合等离子体质谱仪（Agilent 7900 ICP-MS）分析完成。为了监控化学预处理和质谱测量过程，每一批样品都与相同基质的标准样品（如玄武岩 BCR-2、玄武岩 BHVO-2、安山岩 AGV-2 等）一起分析，误差小于 10%。采用 Al 标准化值（即 X/Al，X 代表某元素）消除陆源碎屑输入对主、微量元素的影响（Calvert *et al.*, 1993；程文斌等，2008），并使用 $EF \text{ 元素} = (\text{元素}/Al)_{\text{样品}} \div (\text{元素}/Al)_{\text{PAAS}}$ 计算每种矿物中元素的富集程度， $1 < EF \text{ 元素} < 3$ 为弱富集， $3 < EF \text{ 元素} < 10$ 为明显富集， $EF \text{ 元素} > 10$ 为强烈富集。

3 结果

3.1 岩相学结果

3.1.1 矿物组合与组构特征

通过镜下观察，马公锰矿床中的矿石矿物为含锰碳酸盐、硫锰矿、硬锰矿和软锰矿；脉石矿物为黄铁矿、石英和有机质。含锰碳酸盐在镜下主要呈淡粉色的球状，表现出微生物组构的特征（图 3h, k），放大后可隐约见到内部有丝状物质（图 3k），含锰碳酸盐内部或周围缝隙中可见草莓状黄铁矿（图 3k, n）。硫锰矿在反射光下略带棕灰白色（图 3o），类似于闪锌矿的颜色，但比闪锌矿更白，表面常有麻点，放置一段时间后因表面产生一层薄膜而变色，透射光下放大至 50 倍可见硫锰矿呈褐黄色或者绿色（图 3l）。硬锰矿在镜下呈半自形—他形具灰白色带蓝色调，显强非均质性（图 3m）。软锰矿呈土黄色，或者奶油黄色—灰白色（图

3m), 硬锰矿和软锰矿仅在锰氧化物矿石中可见, 在碳酸锰矿石中未见。黄铁矿在反射光下为黄色草莓状结构 (图 3g), 粒径分布范围为 1.34~12.69 μm , 平均值为 5.11 μm 。石英在镜下呈无色或乳白色, 以柱粒状为主, 常以碳酸锰矿物为附着点生长 (图 3j)。有机质在反射光下呈棕色, 半自形—他形结构 (图 3i), 主要分布在草莓状黄铁矿和碳酸锰矿物间隙中 (图 3n), 或包裹草莓状黄铁矿 (图 3i)。含锰碳酸盐层、黄铁矿层和硫锰矿层互层产出 (图 3e, f), 硬锰矿呈胶状构造 (图 3d)。

3.1.2 草莓状黄铁矿粒径特征

马公锰矿床中矿石/岩石样品的草莓状黄铁矿统计结果见表 1。锰氧化物矿石和硅质岩样品中未见明显草莓状黄铁矿, 仅在碳酸锰矿石、含锰白云质硅质板岩和黄铁矿矿石中可见。共统计 2 041 个草莓状黄铁矿, 碳酸锰矿石 ($n=4$) 中的草莓状黄铁矿粒径分布介于 2.10~11.94 μm , 平均值为 4.90 μm ; 含锰白云质硅质板岩 ($n=2$) 样品中的草莓状黄铁矿粒径分布介于 2.13~12.69 μm , 平均值为 5.45 μm ; 黄铁矿矿石 ($n=1$) 中的草莓状黄铁矿粒径分布介于 1.84~12.23 μm , 平均值为 5.27 μm 。小于 6 μm 的草莓状黄铁矿共有 1 570 个, 3~5 μm 有 988 个, 4~6 μm 有 962 个, 4~10 μm 有 451 个。

3.1.3 电子探针矿物分析特征

电子探针测试结果见表 2。本次测试主要针对马公锰矿床中的含锰碳酸盐矿物、硫锰矿、硬锰矿和黄铁矿进行分析。测试结果表明, 含锰碳酸盐矿物主要由 CaO (17.69%~25.14%, 平均为 22.78%)、MnO (22.89%~36.51%, 平均为 27.41%) 和 MgO (3.91%~13.24%, 平均为 9.75%) 组成。硫锰矿主要含有 Mn (61.54%~62.99%, 平均为 62.34%)、S (35.54%~36.28%, 平均为 35.86%), 并含少量 Fe (0.05%~0.14%, 平均为 0.11%) 和 Mo (0.19%~0.47%, 平均为 0.37%)。硬锰矿的主量成分为 MnO (55.63%~78.06%, 平均为 73.16%)。黄铁矿其主要成分为 Fe (45.05%~47.28%, 平均为 46.10%)、S (51.64%~53.44%, 平均为 52.61%), 并含少量 As (0.37%~0.48%, 平均为 0.42%) 和 Mo (0.44%~0.57%, 平均为 0.52%)。经计算, 含锰碳酸盐矿物的化学分子式 (基于阳离子数) 组成为: Mn: 0.29~0.53, Ca: 0.33~0.40, Mg: 0.10~0.29。该组成特征与刘正杲 (1984) 研究中锰白云石的分子式特征比值一致 (Mg: Mn<1: 1), 表明马公锰矿床中的含锰碳酸盐矿物可归属为锰白云石。锰氧化物矿石属于次生矿石, 其成因不在本文研究讨论之列。

表 1 马公锰矿床草莓状黄铁矿粒径统计结果 (μm)

Table 1 Statistical results of the grain size of framboidal pyrite (μm) from the Magong Deposit

样品编号	样品名称	统计数量 (n)	最小值	最大值	平均值 (MD)	标准差 (SD)	偏态系数 (Ske)	3μm~5μm	4μm~6μm	<6μm	6μm~10μm
马公 01	碳酸锰矿石	292	1.74	9.01	4.95	1.37	0.34	137	143	224	67
马公 02	锰氧化物矿石	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
马公 03	含锰白云质硅 质板岩	163	2.17	12.69	5.76	1.89	0.62	53	72	100	59
马公 04	碳酸锰矿石	404	1.62	11.94	5.04	1.75	0.92	190	174	298	98
马公 05	碳酸锰矿石	483	1.34	7.84	4.14	1.00	0.46	331	237	464	19
马公 06	含锰白云质硅 质板岩	148	2.13	10.37	5.14	1.63	0.56	57	73	109	38
马公 07	硅质岩	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
马公 08	碳酸锰矿石	312	2.10	9.88	5.45	1.51	0.33	118	146	199	112
马公 09	黄铁矿矿石	239	1.84	12.23	5.27	1.80	1.08	102	117	176	58

注：“—”表示未测量。

表 2 马公锰矿床主要矿物电子探针分析 (%)

Table 2 Electron microprobe data of chemical composition (%) of major minerals from the Magong Deposit

点号	测试矿物	MgO	CaO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	FeO	SO ₃	BaO	As	S	Mn	Zn	Mo	Cu	Fe
1	锰白云石	12.74	24.64	23.82	0.41	0.03	0.09	0.03	0.17	0.13	—	—	—	—	—	—	—
2	锰白云石	13.24	25.11	22.89	0.48	0.02	0.08	0.05	0.25	0.08	—	—	—	—	—	—	—
3	锰白云石	10.52	23.78	26.58	0.39	0.01	0.08	0.05	0.09	0.08	—	—	—	—	—	—	—
4	锰白云石	9.70	22.64	27.53	1.65	0.01	0.05	0.05	0.04	0.04	—	—	—	—	—	—	—
5	锰白云石	12.52	25.14	22.89	0.41	0.03	0.05	0.10	0.20	0.12	—	—	—	—	—	—	—
6	锰白云石	10.47	23.12	27.31	0.52	0.02	0.10	0.09	0.19	0.05	—	—	—	—	—	—	—
7	锰白云石	3.91	17.69	36.51	0.61	0.01	0.33	0.10	0.12	0.08	—	—	—	—	—	—	—
8	锰白云石	5.20	20.18	32.90	0.51	0	0.54	0.10	0.12	0.14	—	—	—	—	—	—	—
9	锰白云石	9.41	22.74	26.28	2.69	0.22	0.01	0.15	0.06	0.03	—	—	—	—	—	—	—
10	硬锰矿	1.76	1.68	67.97	0.43	0.13	0.06	1.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	硬锰矿	0.34	0.67	76.82	0.54	0.11	0.13	0.58	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	硬锰矿	0.40	0.64	77.03	0.42	0.25	0.18	0.28	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	硬锰矿	0.09	0.43	78.06	0.42	0.23	0.19	0.27	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	硬锰矿	0.06	0.36	78.06	0.49	0.24	0.22	0.28	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	硬锰矿	0.46	0.87	71.17	0.55	0.33	0.15	2.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	硬锰矿	0.14	0.46	77.43	0.40	0.08	0.02	0.85	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	硬锰矿	1.18	1.44	71.64	1.30	0.24	0.09	0.90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	硬锰矿	1.30	1.49	55.63	0.94	0.22	0.03	0.77	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	硬锰矿	0.28	0.76	77.56	0.62	0.09	0.10	0.18	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	硬锰矿	0.76	1.28	73.41	0.59	0.09	0.10	0.27	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	黄铁矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.37	53.09	0.30	0.02	0.56	0.02	46.09
22	黄铁矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.37	53.44	0.10	0.02	0.56	0.03	46.74
23	黄铁矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.46	52.09	0.73	0	0.48	0.02	45.09

24	黄铁矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.39	51.64	0.60	0	0.45	0.05	45.12
25	黄铁矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.48	51.97	0.62	0	0.50	0.03	45.05
26	黄铁矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.45	53.17	0.14	0	0.44	0	47.25
27	黄铁矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.41	53.20	0.20	0.02	0.55	0.02	47.28
28	黄铁矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.37	53.03	0.15	0.01	0.57	0.05	46.67
29	黄铁矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.43	51.88	0.53	0.01	0.56	0.02	45.65
30	硫锰矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	36.28	62.36	0.01	0.25	0.02	0.05
31	硫锰矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	35.95	62.54	0.01	0.31	0	0.12
32	硫锰矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	35.64	62.46	0	0.47	0	0.14
33	硫锰矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	35.99	62.99	0	0.19	0.01	0.14
34	硫锰矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	35.54	62.54	0.01	0.42	0	0.11
35	硫锰矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	35.75	62.40	0	0.39	0	0.09
36	硫锰矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	35.98	62.27	0.01	0.44	0.02	0.11
37	硫锰矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	35.98	61.92	0.01	0.37	0.02	0.09
38	硫锰矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	35.62	61.54	0	0.46	0.04	0.14

注：“—”表示未检测。

3.2 地球化学结果

3.2.1 主量元素

主量元素测试结果见表 3。测试结果显示马公锰矿床中 TFe_2O_3 、 MnO 和 P_2O_5 在锰氧化物矿石（平均值分别为 6.02%、72.20%、0.29%）和碳酸锰矿石（平均值分别为 7.75%、17.67%、0.23%）中含量较高， CaO 和 MgO 在碳酸锰矿石（平均值分别为 10.12%、2.70%）、含锰白云质硅质板岩（平均值分别为 12.51%、6.15%）和黄铁矿矿石（平均值分别为 9.15%、4.33%）中含量较高。 SiO_2 在硅质岩中含量最高，达到 70.84%。

主量元素相关性分析表明 MnO 与代表陆源输入的 Al_2O_3 呈负相关关系（ $R^2=-0.44$ ），与锰白云石中的主要组分 CaO （ $R^2=-0.62$ ）、 MgO （ $R^2=-0.56$ ）呈负相关关系。 Al_2O_3 与 TiO_2 （ $R^2=0.99$ ）、 K_2O （ $R^2=0.94$ ）、 Na_2O （ $R^2=0.96$ ）和 Zr （ $R^2=0.80$ ）呈明显的正相关关系。 CaO 与 MgO 呈明显的正相关关系，相关系数为 0.81（图 4）。富集系数计算结果显示，所有样品中亏损或者弱富集 Ti、K、Na 元素（图 5）。

表 3 马公锰矿床主量元素分析 (%)

Table 3 Major element analysis (%) of the Magong Deposit

样品编号	样品名称	MnO	TFe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Mn	Fe	Al	Ti
马公 01	碳酸锰矿石	15.51	3.20	51.36	0.46	0.02	8.71	2.39	0.08	0.04	0.14	12.01	2.24	0.24	0.01
马公 02	锰氧化物矿石	72.20	6.02	4.80	0.52	0.01	0.58	0.15	0.12	0.07	0.29	55.93	4.21	0.28	0.01
马公 03	含锰白云质硅质板岩	6.67	8.22	43.81	0.97	0.04	12.42	5.10	0.23	0.04	0.11	5.16	5.75	0.51	0.03
马公 04	碳酸锰矿石	20.63	11.46	18.61	1.06	0.04	12.01	3.05	0.29	0.04	0.22	15.98	8.02	0.56	0.03
马公 05	碳酸锰矿石	19.45	9.59	17.20	0.87	0.03	14.08	3.88	0.21	0.05	0.42	15.07	6.71	0.46	0.02
马公 06	含锰白云质硅质板岩	2.96	7.74	44.28	1.73	0.08	12.59	7.20	0.44	0.11	0.10	2.29	5.42	0.91	0.05
马公 07	硅质岩	0.12	2.93	70.84	6.15	0.22	6.11	1.02	0.84	2.18	0.21	0.09	2.05	3.26	0.13
马公 08	碳酸锰矿石	15.08	6.74	54.20	0.65	0.03	5.68	1.48	0.14	0.05	0.14	11.68	4.72	0.34	0.02
马公 09	黄铁矿矿石	3.21	18.02	39.26	1.93	0.09	9.15	4.33	0.50	0.03	0.48	2.48	12.61	1.02	0.06

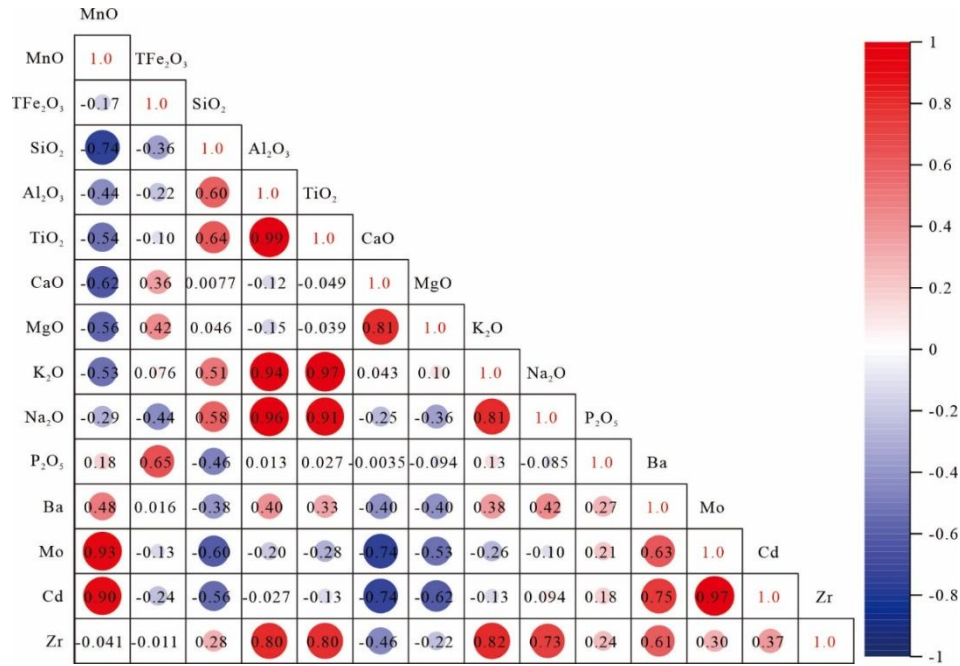


图4 马公锰矿床主、微量相关性热力图

Fig.4 Heatmap of the correlation between major and trace elements in the Magong manganese deposit

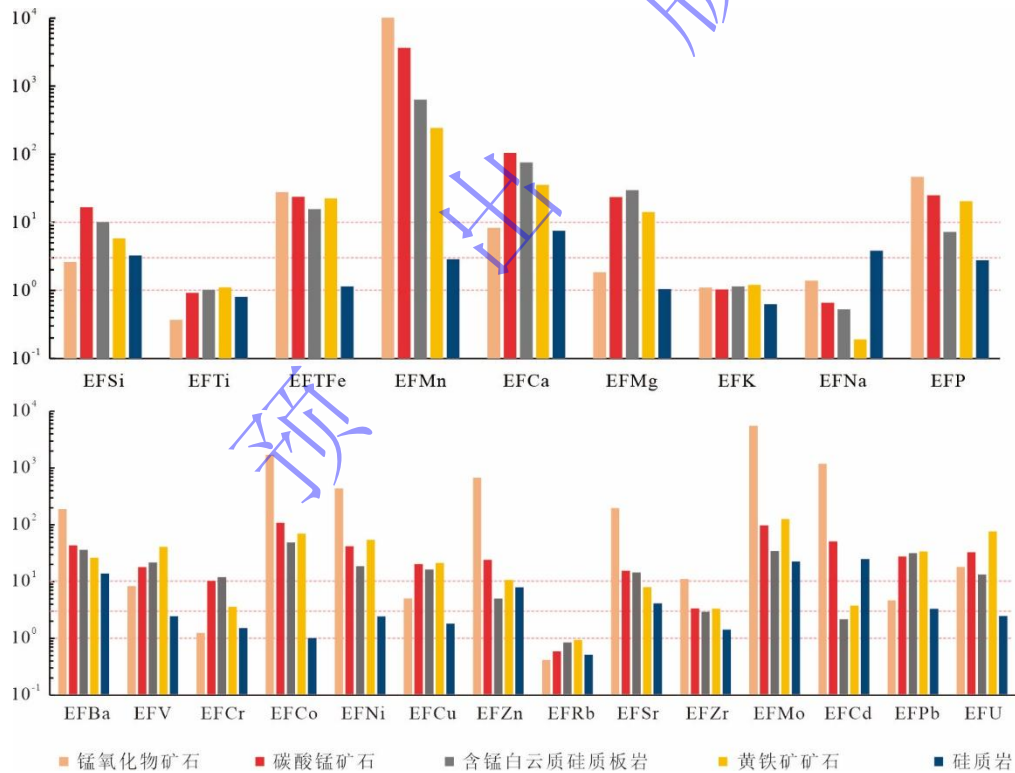


图5 马公锰矿床主、微量元素富集特征图

Fig.5 Enrichment characteristics of major and trace elements in the Magong manganese deposit

3.2.2 微量元素

微量元素测试结果见表 4。测试结果显示马公锰矿床的锰氧化物矿石中明显富集 Ba (3362.00×10^{-6})、Co (971.20×10^{-6})、Ni (909.40×10^{-6})、Zn (1996.00×10^{-6})、Sr (1970.00×10^{-6})、Mo (224.60×10^{-6}) 和 Cd (6.37×10^{-6}) 元素，碳酸锰矿石中仅有 V (平均值 105.51×10^{-6})、Cr (平均值 42.63×10^{-6})、Cu (平均值 42.24×10^{-6})、Rb (平均值 3.82×10^{-6})、Pb (平均值 28.84×10^{-6}) 和 U (平均值 5.85×10^{-6}) 元素的富集程度高于锰氧化物矿石，其余微量元素均低于锰氧化物矿石。含锰白云质硅质板岩中 V (平均值 199.75×10^{-6})、Cr (平均值 79.53×10^{-6})、Rb (平均值 9.76×10^{-6}) 和 Pb (平均值 49.32×10^{-6}) 元素高于氧化锰和碳酸锰矿石含量。黄铁矿矿石中的 V (610.00×10^{-6})、Pb (84.51×10^{-6})、U (31.91×10^{-6}) 含量最高，其余元素均低于氧化锰和碳酸锰矿石。硅质岩中的所有微量元素均低于氧化锰和碳酸锰矿石 (图 5)。

微量元素相关性分析显示，微量元素 Ba 与 MnO 存在相关关系，但是相关性较低 ($R^2=0.48$)，Mo 和 Cd 元素与 MnO 的相关性较高，分别为 0.93 和 0.90，并且微量元素 Cd 和 Ba ($R^2=0.75$) 与 Mo ($R^2=0.97$) 也呈明显的正相关关系 (图 4)。

3.2.3 稀土元素

稀土元素测试结果见表 5。测试结果显示马公锰矿床中所有矿石/岩石样品的 $\Sigma \text{REE} + \text{Y}$ 分布范围为 $74.53 \times 10^{-6} \sim 794.63 \times 10^{-6}$ ，平均值为 281.10×10^{-6} ，碳酸锰矿石中的 $\Sigma \text{REE} + \text{Y}$ 分布范围为 $116.74 \times 10^{-6} \sim 358.42 \times 10^{-6}$ ，平均值为 213.37×10^{-6} 。使用后太古代页岩标准化后 (McLennan, 1989)，稀土元素整体分布较为平坦 (图 6a)，利用公式 $3\text{Ce}_N / (2\text{La}_N + \text{Nd}_N)$ 、 $2\text{Eu}_N / (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N)$ 、 $2\text{Pr}_N / (\text{Ce}_N + \text{Nd}_N)$ 分别计算 Ce/Ce^* 、 Eu/Eu^* 和 Pr/Pr^* 的值 (de Baar *et al.*, 1991; Bau and Dulski, 1996)，得到 Ce/Ce^* 分布范围为 0.50~0.93，平均值为 0.61； Eu/Eu^* 分布范围为 1.13~3.66，平均值为 1.79； Pr/Pr^* 分布范围为 0.85~1.20，平均值为 1.79。分别利用 $\text{Ce}/\text{Ce}^* - \text{Pr}/\text{Pr}^*$ 排除 La 元素对 Ce 异常特征影响 (Bau and Dulski, 1996)， $\text{Eu}/\text{Eu}^* - \text{Ba}/\text{Nd}$ 排除 Ba 元素对 Eu 异常特征影响 (Guichard *et al.*, 1979; Alibo and Nozaki, 1999; Jiang *et al.*, 2007; Planavsky *et al.*, 2010)，所有样品表现出 Ce 元素轻微负异常特征是真实有效的 (图 6c)，Eu 的正异常可能受到高 Ba 含量的影响，因此其指示意义并不可靠 (图 6d)。

表4 马公锰矿床微量元素分析 ($\times 10^{-6}$)
Table4 Trace element analysis ($\times 10^{-6}$) of the Magong Deposit

样品编号	样品名称	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr	Nb	V/Cr	Ni/Co	V/(V+Ni)	V/Mo
马公 01	碳酸锰矿石	0.74	0.65	69.76	18.37	45.42	60.91	15.72	43.76	4.79	1.56	149.30	20.01	1.82	3.80	1.34	0.53	2.70
马公 02	锰氧化物矿石	0.90	0.44	33.42	3.40	971.20	909.40	6.92	1 96.00	13.96	1.78	1 790.00	53.68	0.13	9.83	0.94	0.04	224.60
马公 03	含锰白云质硅质板岩	1.58	1.54	225.40	74.31	56.68	89.11	55.81	31.19	5.01	5.57	295.80	28.65	4.21	3.03	1.57	0.72	3.69
马公 04	碳酸锰矿石	1.61	1.26	156.40	75.31	123.00	204.90	57.69	238.30	8.48	5.66	255.10	23.73	5.72	2.08	1.67	0.43	14.41
马公 05	碳酸锰矿石	1.24	0.86	117.50	40.61	123.50	175.10	55.72	79.24	6.72	4.95	292.30	20.48	1.84	2.89	1.42	0.40	2.76
马公 06	含锰白云质硅质板岩	2.55	3.27	174.10	84.75	80.68	94.98	48.38	42.24	4.93	13.95	347.00	42.63	4.85	2.05	1.18	0.65	2.62
马公 07	硅质岩	0.91	4.03	116.50	48.54	6.69	59.32	29.37	274.90	5.90	26.03	442.40	80.45	3.51	2.40	8.87	0.66	10.71
马公 08	碳酸锰矿石	1.16	1.01	78.37	36.23	73.44	88.84	39.81	85.74	5.74	3.11	116.50	22.23	2.34	2.16	1.21	0.47	4.91
马公 09	黄铁矿矿石	2.96	2.39	610.00	36.23	145.60	413.70	107.80	116.90	9.04	14.87	269.10	59.34	13.42	16.84	2.84	0.60	18.80
样品编号	样品名称	Mo	Sn	Cs	Ba	Cd	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U	EFMo	EFU	EFP	EFcd
马公 01	碳酸锰矿石	2.70	1.75	0.09	515.50	0.14	0.30	0.04	0.76	0.62	11.78	0.05	0.41	2.01	74.73	19.87	25.01	29.06
马公 02	锰氧化物矿石	224.60	7.40	0.40	3 362.00	6.37	0.84	0.15	1.70	8.98	3.12	0	0.14	2.04	5 418.31	17.58	46.45	1 152.54
马公 03	含锰白云质硅质板岩	3.69	0.76	0.24	1 751.00	0.02	0.61	0.14	1.15	1.02	53.47	0.23	1.34	3.16	48.00	14.68	9.46	1.46
马公 04	碳酸锰矿石	14.41	1.74	0.29	2 566.00	1.21	0.41	0.10	2.50	2.01	45.73	0.16	1.13	7.93	171.03	33.61	17.02	107.71
马公 05	碳酸锰矿石	2.76	2.81	0.25	1 386.00	0.49	0.43	0.07	1.12	1.14	39.89	0.15	1.03	11.29	40.13	58.63	40.28	53.44
马公 06	含锰白云质硅质板岩	2.62	1.27	0.50	1 121.00	0.05	1.08	0.15	1.61	0.90	45.16	0.19	2.07	4.30	19.12	11.20	4.97	2.74
马公 07	硅质岩	10.71	1.08	1.35	2 893.00	1.59	2.47	0.25	1.22	0.74	26.12	0.09	3.25	3.29	21.92	2.41	2.77	24.33
马公 08	碳酸锰矿石	4.91	3.34	0.15	502.40	0.06	0.38	0.05	2.30	0.82	17.97	0.09	0.60	2.17	94.98	14.99	17.48	7.98
马公 09	黄铁矿矿石	18.80	0.65	0.68	1 719.00	0.08	0.96	0.19	9.25	1.70	84.51	0.35	2.82	31.91	122.73	74.40	20.44	3.67

表 5 马公锰矿床稀土元素分析 ($\times 10^{-6}$)
Table 5 Rare earth element analysis ($\times 10^{-6}$) of the Magong Deposit

样品编号	样品名称	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma\text{REE}+\text{Y}$	Ce/Ce*	Eu/Eu*	Pr/Pr*	Ba/Nd
马公 01	碳酸锰矿石	20.03	23.86	4.54	20.87	4.16	1.35	4.50	0.82	4.48	25.36	0.94	2.73	0.38	2.38	0.34	116.74	0.54	1.46	1.12	24.70
马公 02	锰氧化物矿石 含锰白	11.86	25.15	2.66	13.32	2.86	1.98	2.27	0.52	1.75	8.03	0.52	1.90	0.17	1.04	0.50	74.53	0.93	3.66	0.85	252.40
马公 03	云质硅质板岩	53.84	57.87	11.50	51.55	8.78	2.76	9.15	1.07	10.19	58.19	2.17	6.15	1.02	5.36	0.81	280.41	0.50	1.44	1.16	33.97
马公 04	碳酸锰矿石	73.00	82.42	15.40	68.73	11.17	3.75	10.60	1.79	9.27	66.27	2.62	7.11	1.11	4.52	0.66	358.42	0.53	1.62	1.14	37.33
马公 05	碳酸锰矿石 含锰白	43.42	50.86	9.58	43.04	7.18	2.37	8.29	1.33	8.07	34.06	1.41	4.45	0.51	3.16	0.46	218.19	0.54	1.43	1.14	32.20
马公 06	云质硅质板岩	89.49	106.80	18.62	82.47	14.22	3.74	12.96	2.86	13.30	32.87	1.39	11.68	1.85	9.32	1.41	402.98	0.57	1.30	1.12	13.59
马公 07	硅质岩	17.11	27.88	4.17	18.55	3.81	2.61	4.73	0.57	5.32	31.76	1.10	2.97	0.48	2.39	0.36	123.81	0.73	2.84	1.05	155.96
马公 08	碳酸锰矿石	41.22	43.71	8.12	33.54	4.75	1.21	4.76	0.67	3.09	14.35	0.61	1.85	0.26	1.74	0.27	160.15	0.52	1.19	1.20	14.98
马公 09	黄铁矿矿石	160.80	229.20	37.41	167.60	30.30	8.09	36.16	4.96	31.73	53.88	6.29	16.25	2.73	8.55	0.68	794.63	0.65	1.13	1.08	10.26

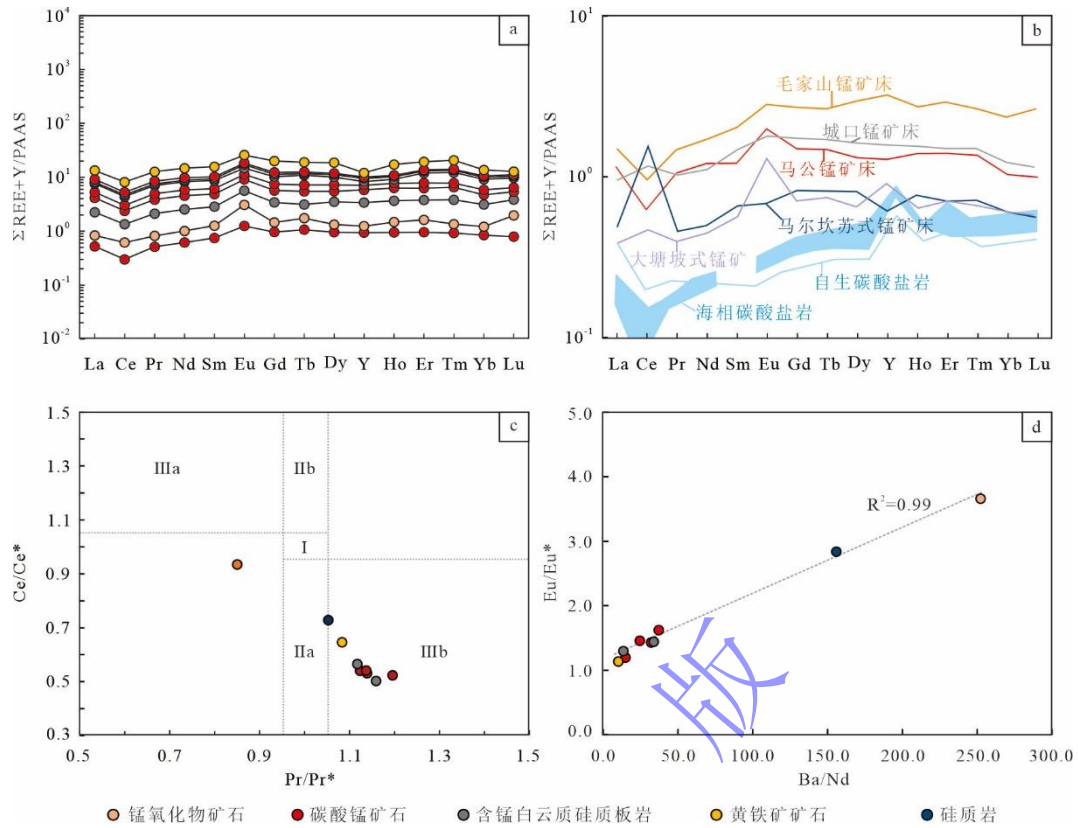


图6 马公锰矿床稀土元素富集特征图解

(a) 马公锰矿床矿石/岩石 REE+Y 标准化配分图; (b) 毛家山锰矿床、城口锰矿床、马公锰矿床、马尔坎苏式锰矿床、大塘坡式锰矿床的矿石稀土元素和自生碳酸盐和海相碳酸盐岩稀土元素特征对比图 (毛家山锰矿床数据来自万平益等, 2025a; 城口锰矿床数据来自 Zhang *et al.*, 2021; 马尔坎苏式锰矿床数据来自 Zhang *et al.*, 2020; 大塘坡式锰矿床数据来自 Wu *et al.*, 2016; 自生碳酸盐和海相碳酸盐数据来自 Debruyne *et al.*, 2016; Sylvestre *et al.*, 2017); (c) Ce/Ce^* - Pr/Pr^* 二元图解 (底图据 Bau and Dulski, 1996 修改); (d) Eu/Eu^* - Ba/Nd 相关性图解; I. La、Ce 无异常; IIa. La 正异常、Ce 无异常; IIb. La 负异常、Ce 无异常; IIIa. Ce 正异常; IIIb. Ce 负异常

Fig.6 Rare earth element (REE) enrichment characteristics in the Magong manganese deposit

(a) REE+Y normalized distribution pattern of ores/rocks from the Magong manganese deposit; (b) comparison of ore REE and authigenic carbonate and marine carbonate rock REE characteristics among the Maojia Mountain manganese deposit, Chengkou manganese deposit, Magong manganese deposit, Malkansu-type manganese deposit, and Datangpo-type manganese deposit (data for Maojiashan manganese deposit from Wan *et al.*, 2025a; Chengkou manganese deposit from Zhang *et al.*, 2021; Malkansu-type manganese deposit from Zhang *et al.*, 2020; Datangpo-type manganese deposit from Wu *et al.*, 2016; authigenic carbonate and marine carbonate data modified from Debruyne *et al.*, 2016; Sylvestre *et al.*, 2017); (c) Ce/Ce^* vs. Pr/Pr^* bivariate diagram (modified from Bau and Dulski, 1996); (d) correlation between Eu/Eu^* and Ba/Nd ; I. La and Ce without anomalies; IIa. La positive anomaly, Ce without anomaly; IIb. La negative anomaly, Ce without anomaly; IIIa. Ce positive anomaly; IIIb. Ce negative anomaly

4 讨论

4.1 成矿物质来源

锰矿床的成矿物质通常来源于陆源风化输入 (Tribovillard *et al.*, 2006) 和海底热液 (Tribovillard *et al.*, 2006; Polgári *et al.*, 2012)。不同来源的 Mn 表现出不同的地球化学特征, 这为 Mn 来源的识别提供了有效的判别手段。通常利用 MnO 与 Al_2O_3 的相关性、 SiO_2 - Al_2O_3 二元图解、

($\text{Co}+\text{Cu}+\text{Ni}$) $\times 10$ -Fe-Mn、($\text{Zr}+\text{Y}+\text{Ce}$) $\times 100$ -($\text{Cu}+\text{Ni}$) $\times 15$ -(Fe+Mn)/4、Fe/Ti、Al/(Al+Fe+Mn)、Eu 异常特征来判别碳酸锰矿床的成矿物质来源 (Yu *et al.*, 2016; Gao *et al.*, 2021; 董志国等, 2021; Dong *et al.*, 2022; 万平益等, 2025a, b)。

主量元素 Al 通常赋存于黏土矿物碎屑中, 是陆源输入的代表, 可用于评估陆源输入情况 (Crerar *et al.*, 1982; Calvert and Pedersen, 1993; Piper and Perkins, 2004), Ti 由于自身的化学性质导致其在海底热液中活动性较弱 (Crerar *et al.*, 1982; Sugisaki, 1984), 将两者结合可用于评估黏土矿物碎屑的相对贡献 (Sugisaki, 1984)。Boström (1973) 认为现代海底热液具有富 Fe、Mn, 贫 Al、Ti 的特征, 提出 Fe/Ti 与 Al/(Al+Fe+Mn) 指标参数用于指示成矿物质来源, 当海相沉积物的 Fe/Ti > 20, Al/(Al+Fe+Mn) < 0.35 指示热水沉积。现代观测表明, 火山岩中的 Si 可被海底热液淋滤出来, 并与其他金属元素一同迁移。因此, 当排除生物硅质因素的影响时, 热液中的 Si 含量远高于海水。Wonder *et al.* (1988) 提出可以使用 SiO₂-Al₂O₃ 二元图解对热液来源、水成来源和深海来源物质进行区分。

马公锰矿床中的 MnO 与陆源输入为代表的 Al₂O₃ 不存在正相关关系 (图 4; Calvert and Pedersen, 1993; Tribovillard *et al.*, 2006), 且化学蚀变指数 CIA 分布范围为 53.24~66.08 (平均值为 61.04), 属于弱化学风化程度 (Nesbit and Young, 1982; Wang *et al.*, 2020), 指示了较低的陆源输入, 因此排除了马公锰矿床的成矿物质为陆源输入的可能性。结果显示, 除了 1 件硅质岩样品 Fe/Ti 小于 20, Al/(Al+Fe+Mn) 大于 0.35; 其余样品 Fe/Ti 大于 20 (平均值为 317.34), Al/(Al+Fe+Mn) 小于 0.35 (平均值为 0.04), 在 Fe/Ti-Al/(Al+Fe+Mn) 二元图解上, 样品主要位于热液端元, 推测成矿物质主要 (> 90%) 来自海底热液 (图 7a), 指示了马公锰矿床的成矿物质来源于海底热液。在 SiO₂-Al₂O₃ 二元判别图解中, 马公锰矿床的矿石/岩石样品全部位于热液来源区域, 进一步说明海底热液流体在马公锰矿床形成过程中具有重要贡献 (图 7b)。

海底热液较高的沉积速率限制了微量元素在热液铁锰沉积物中的积累, 使得 Cu、Co、Ni 在海底热液铁锰沉积物中的含量较低, 基于以上原理, Bonatti (1975) 提出使用 ($\text{Co}+\text{Cu}+\text{Ni}$) $\times 10$ -Fe-Mn 三元图解对沉积物中的 Fe、Mn 物质来源进行判别, 三角图中将不同来源的 Fe、Mn 划分成热液来源和水成来源。除此之外, 由于热液成因的铁锰矿物中亏损高场强元素和稀土元素, 水成成因的铁锰矿物中富集以上两种元素, 基于上述原理 Josso *et al.* (2017) 提出使用 ($\text{Zr}+\text{Y}+\text{Ce}$) $\times 100$ -($\text{Cu}+\text{Ni}$) $\times 15$ -(Fe+Mn)/4 三元图解对沉积物中的 Fe、Mn 来源进行分析。以上两种微量元素的指示特征在西南太平洋富集微量金属元素的低温热液锰沉积物 (Josso *et al.*, 2017)、莫托萨拉铁锰矿床中 (董志国等, 2021)、中坝锰矿床 (纪冬平等, 2022)、毛家山锰矿床 (万平益等,

2025a) 得到了较好的应用, 指示了热液来源的 Fe、Mn 成矿物质。本研究中同样利用上述指标对马公锰矿床的成矿物质来源进行分析, 在 $(\text{Co}+\text{Cu}+\text{Ni})\times 10\text{-Fe-Mn}$ 三元图解中, 所有样品均位于热液成因区, 指示了马公锰矿床的成矿物质主要来源于热液 (图 7c)。在 $(\text{Zr}+\text{Y}+\text{Ce})\times 100\text{-(Cu}+\text{Ni})\times 15\text{-(Fe}+\text{Mn})/4$ 三元图解中, 除了 1 个硅质岩样品位于水成成因区, 大部分样品仍然位于热液成因区或热液成因/水成成因混合区 (图 7d), 再次表明马公锰矿床的成矿物质主要来源于海底热液。

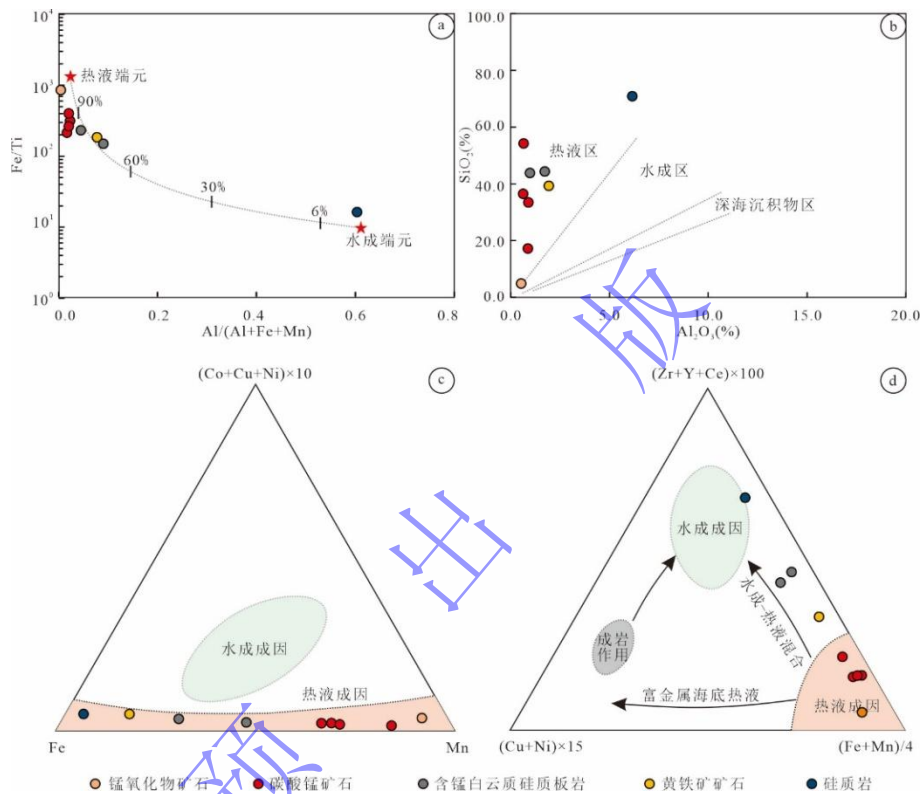


图 7 马公锰矿床热液来源判别图

(a) Fe/Ti-Al/(Al+Fe+Mn) 二元图解 (底图据 Boström, 1973); (b) SiO₂-Al₂O₃ 二元图解 (底图据 Wonder *et al.*, 1988); (c) (Co+Cu+Ni) $\times$ 10-Fe-Mn 三元图解 (底图据 Bonatti, 1975); (d) (Zr+Y+Ce) $\times$ 100-(Cu+Ni) $\times$ 15-(Fe+Mn)/4 三元图解 (底图据 Josso *et al.*, 2017)

Fig.7 Hydrothermal source discrimination diagram for the Magong manganese deposit

(a) Fe/Ti-Al/(Al+Fe+Mn) bivariate diagram (modified from Boström, 1973); (b) SiO₂-Al₂O₃ Bivariate diagram (modified from Wonder *et al.*, 1988); (c) (Co+Cu+Ni) $\times$ 10-Fe-Mn ternary diagram (modified from Bonatti, 1975); (d) (Zr+Y+Ce) $\times$ 100-(Cu+Ni) $\times$ 15-(Fe+Mn)/4 ternary diagram (modified from Josso *et al.*, 2017)

海底热液来源的 Eu 常表现出 Eu/Eu* 正异常的特征 (Bau *et al.*, 2010; Johannessen *et al.*, 2017)。“大塘坡式”锰矿床 (Wu *et al.*, 2016)、“高燕式”锰矿床 (Zhang *et al.*, 2021) 和“马尔坎苏式”锰矿床 (Zhang *et al.*, 2020) 中的正 Eu 异常均指示了成矿物质来源于热液。马公锰矿床所有样品均表现出 Eu/Eu* 正异常特征 (图 6a), 但 Eu/Eu* 与 Ba 却存在明显的相关关系 ($R^2=0.66$, 图 6d), 导致 Eu 异常的指示作用不准确, 因此, 我们在利用稀土元素对马公锰矿床的成矿物质研究中, 不将

Eu 的正异常特征作为指示物质来源的重要指标。

马公锰矿床位于龙门山构造带北缘中部，该地区具有诸多地块和不同类型的造山带，是一个复杂的汇聚构造带。李佐臣（2009）根据龙门山构造带的区域地质背景和物质组成特征认为龙门山构造带在 Rodinia 超大陆裂解的背景下，形成了一系列地堑地垒组合，并在南华纪—震旦纪裂解—稳定沉积和寒武纪初期伸展裂陷沉积。从而推测马公锰矿床的成矿热液可能来自于 Rodinia 超大陆裂解及边缘裂谷形成过程中含锰热液上涌，并在寒武纪初期由裂谷盆地边缘向浅海环境稳定沉积转换（李佐臣，2009；李佐臣等，2011）。寒武纪早期一系列锰、磷沉积矿床就在此环境中形成（曾良鏊等，1992；杨绍许和赵祥庭，1996；李会民和李智明，2005；钱赵伟等，2022；许骏等，2022；万平益等，2025a）。

4.2 沉积环境

4.2.1 古水文环境

曾良鏊等（1992）认为早寒武世后龙门山构造带北部的四川平武及甘肃文县附近以硅质岩及泥质岩类岩性组合为主，指示较深的水深特征，具有台地前缘陆棚斜坡的沉积环境。在之前的研究中，万平益等（2025a, b）认为同区域的毛家山锰矿床、毛湾里锰矿床主要的含矿岩系为早寒武世邱家河组，岩性组合为浅变质的碳硅质板岩、碳质泥质板岩硅质岩和白云岩，指示锰矿床沉积于台地边缘陆棚斜坡硅、锰、泥质岩区。本文在研究过程中发现马公锰矿床同样以一套硅质和泥质岩、黄铁矿层与硫锰矿层和碳酸锰矿层互层出现（图 3b, e, f），主要的含锰矿物为锰碳酸盐矿物（含锰白云石和含锰方解石）、硫锰矿和少量的硬锰矿，因此，推测马公锰矿床同样形成于陆棚斜坡环境。

U 和 Mo 元素可以有效地区分陆棚盆地环境，在弱限制—限制盆地环境中，Mo 的富集程度高于 U，表现为 $EF_{Mo}/EF_U > 0.3 \times SW$ ；在受限制的盆地中，Mo 的富集程度接近于 U，表现为 $EF_{Mo}/EF_U \leq 1 \times SW$ （Algeo and Tribovillard, 2009；Tribovillard *et al.*, 2012）。此外 U 和 Mo 的富集还会受到 Fe-Mn 颗粒传输机制的影响，Fe-Mn 的氧化物/氢氧化物吸附 U、Mo 元素并将其从氧化浅水环境带入缺氧深水环境（Tan *et al.*, 2023；Zhang *et al.*, 2025）。大部分马公锰矿床的样品的 EF_{Mo}/EF_U 比值大于 1，指示此时的沉积环境可能为弱限制至限制的盆地。结合马公锰矿床的黄铁矿层与碳酸锰矿层、硫锰矿层互层出现这一特征（图 3b, e, f），我们认为马公锰矿成矿的古水文环境较为波动，主要沉积于弱限制—限制盆地环境中，这与陆棚斜坡环境的特征相吻合。

4.2.2 氧化还原环境

前人利用硫锰矿形成的环境特征（Force and Maynard, 1991；Herndon *et al.*, 2018；万平益等，

2025b; Zhang *et al.*, 2025)、草莓状黄铁矿的粒径特征 (Wilkin *et al.*, 1996; Wilkin and Barnes, 1997; He *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2024a; 万平益等, 2025b) 和氧化还原敏感元素 U、Mo、V、Cr、Ni、Co、Ce 等元素对古海洋的氧化还原环境进行反演并取得了良好的结果, 本研究同样采用上述方法对马公锰矿床的氧化还原条件进行探究 (Tribovillard *et al.*, 2006; Algeo and Tribovillard, 2009; Algeo and Liu, 2020; 董志国等, 2020; 万平益等, 2025a; 王萍等, 2025)。

Frakes and Bolton (1984)、Hem (1972)、Force and Maynard (1991) 认为含锰碳酸盐矿物主要形成于碱性缺氧的环境中, 硫锰矿通常形成于硫化的环境中, 硬锰矿通常形成于氧化环境中。其中硫锰矿的形成条件较为局限, 对 Eh-pH 值的要求严格, Eh 范围为-0.5~-0.22, pH 值范围为 7.05~8.35, 因此可以有效评估古环境的氧化还原条件 (Force and Maynard, 1991; Herndon *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2024a; 万平益等, 2025b)。在毛湾里锰矿床 (万平益等, 2025b) 和田梁上锰矿床 (Zhang *et al.*, 2024b) 同样发现了大量的硫锰矿, 有效地指示了缺氧的沉积环境。马公锰矿床中同样发现大量与碳酸锰共生的灰白色的半自形—他形的硫锰矿, 指示了在碳酸锰沉积过程中, 普遍存在缺氧环境 (图 3l, o, r)。

Wilkin *et al.* (1996) 研究认为草莓状黄铁矿主要形成于硫化的同沉积阶段和氧化一次氧化的早成岩阶段 (Raiswell and Berner, 1985; Wilkin *et al.*, 1996; Wilkin and Barnes, 1997)。同沉积阶段草莓状黄铁矿在沉积物—水界面上的硫化环境中形成, 并在沉积物表面快速埋藏, 粒径通常较小 ($< 6 \mu\text{m}$), 早成岩阶段草莓状黄铁矿在沉积物—水界面下的氧化一次氧化环境中长时间生长, 通常粒径较大 ($> 10 \mu\text{m}$)。马公锰矿床中的草莓状黄铁矿粒径分布范围为 $1.34 \mu\text{m}$ ~ $12.69 \mu\text{m}$, 平均值为 $5.11 \mu\text{m}$, 符合硫化环境中同沉积阶段草莓状黄铁矿的粒径特征。Bond and Wignall (2010) 对草莓状黄铁矿粒径特征对沉积环境的指示作用进行了更为详细的划分。认为草莓状黄铁矿大量出现, 粒径分布范围在 $3 \mu\text{m}$ ~ $5 \mu\text{m}$ 指示硫化环境; $4 \mu\text{m}$ ~ $6 \mu\text{m}$ 指示缺氧环境; $6 \mu\text{m}$ ~ $10 \mu\text{m}$ 指示下部次氧化环境; 少量草莓状黄铁矿出现指示上部次氧化环境; 无/极少量草莓状黄铁矿出现指示氧化环境 (Wilkin *et al.*, 1996; Bond and Wignall, 2010)。马公锰矿床中碳酸锰矿石、含锰白云质硅质板岩和黄铁矿矿石中均出现了大量的草莓状黄铁矿, 并且大部分粒径 $< 6 \mu\text{m}$, 甚至平均粒径为 $5.11 \mu\text{m}$ (图 8), 因此推测马公锰矿床的碳酸锰矿石、含锰白云质硅质板岩和黄铁矿矿石主要沉积于下部次氧化—缺氧—硫化的沉积环境。

Wilkin *et al.* (1996)、常华进等 (2009)、常华进和储雪蕾 (2011) 以及 Wei *et al.* (2016) 进一步对草莓状黄铁矿粒径特征的指示作用进行研究, 优化了 Wilkin *et al.* (1996) 提出的平均粒径对标

准偏差和偏态系数的二元图解并得到了有效的应用 (He *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2024a; 万平益等, 2025b)。此方法在毛湾里锰矿床得到了有效的应用 (万平益等, 2025b), 毛湾里锰矿床的草莓状黄铁矿平均粒径对标准偏差和偏态系数二元图解中主要位于次氧化—缺氧—硫化的边界线附近 (图 8h, i), 指示了次氧化—硫化动荡的沉积环境 (万平益等, 2025b)。本文在研究过程中同样使用此二元图解对马公锰矿床中的草莓状黄铁矿粒径特征进行分析, 所有样品在二元图解上位于缺氧—硫化的区域内 (图 8h, i), 进一步表明马公锰矿床碳酸锰矿石、含锰白云质硅质板岩和黄铁矿矿石主要形成于缺氧—硫化的沉积环境中。

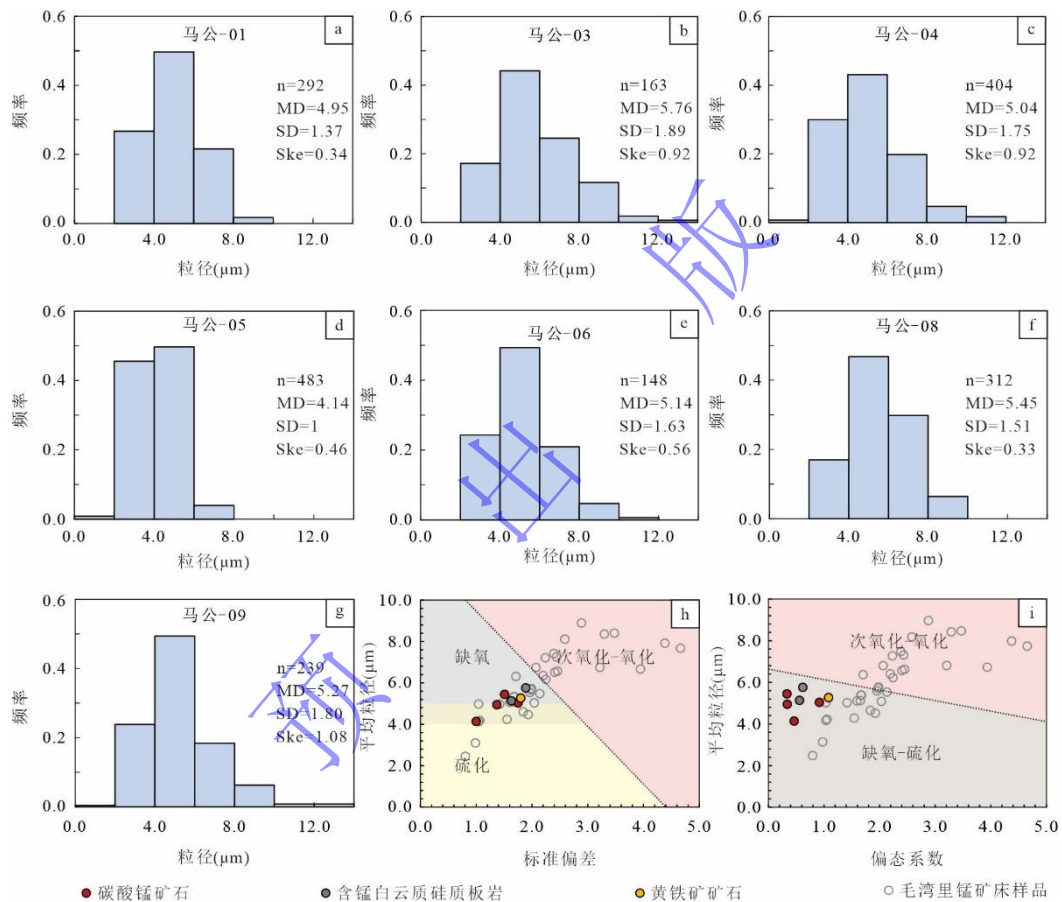


图8 马公锰矿床草莓状黄铁矿粒径分析图解

(a~g) 马公锰矿床矿石/岩石中草莓状黄铁矿粒径分布直方图; (h, i) 草莓状黄铁矿平均粒径对标准偏差和偏态系数二元图解 (底图据 Wilkin *et al.*, 1996; Bond and Wignall, 2010; 毛湾里锰矿床样品数据来自万平益等, 2025b)

Fig.8 Framboid pyrite size analysis in the Magong manganese deposit

(a~g) histogram of framboid pyrite size distribution in ores/rocks from the Magong manganese deposit; (h,i) average size of framboids pyrite versus standard deviation and skewness (modified from Wilkin *et al.*, 1996; Bond and Wignall, 2010; Maowanli data from Wan *et al.*, 2025b)

U、Mo、V、Cr、Ni、Co 等元素由于在不同氧化还原环境中的溶解度不同, 可以有效地指示水体的氧化还原条件 (Algeo and Tribovillard, 2009; Piper and Calvert, 2009)。U、Mo、V、Cr 这

些氧化还原敏感元素以高价态在氧化环境中溶解，低价态在还原环境中富集形成沉淀 (Wanty and Goldhaber, 1992; Calvert and Pedersen, 1993; Morford *et al.*, 2001; McManus *et al.*, 2005); Ni、Co 在氧化环境中溶解，在还原条件下富集形成沉淀 (Huerta-Diaz and Morse, 1992)，导致其在水体和沉积物中含量的不同，进而可用于反演古环境的氧化还原条件 (Algeo and Tribovillard, 2009; Piper and Calvert, 2009)。Mo 和 U 元素含量的变化不仅受到氧化还原条件的影响，还受 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物吸附的影响，Fe-Mn 的氧化物/氢氧化物在氧化条件下吸附 U 和 Mo 元素，在还原条件下释放，造成还原水体中 U 和 Mo 含量的增加 (Tribovillard *et al.*, 2006; Algeo and Tribovillard, 2009)。基于以上原理建立了 EFMo-EFU 和 V/Mo-Mo 二元判别图解，用于判别沉积环境 (Algeo and Tribovillard, 2009; Tribovillard *et al.*, 2012)。EFMo/EFU 值在 $0.1 \times SW \sim 0.3 \times SW$ 时，指示氧化环境；EFMo/EFU 值在 $0.3 \times SW \sim 1 \times SW$ 时，指示缺氧环境；EFMo/EFU 值在 $1 \times SW \sim 3 \times SW$ 时，指示硫化环境；EFMo/EFU 值在 $3 \times SW \sim 10 \times SW$ 时，指示 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物对 Mo 和 U 发生了吸附和传输作用。

前人研究认为当 $V/Cr < 2.00$ 时，指示氧化环境； $2.00 < V/Cr < 4.25$ 时，指示次氧化环境； $4.25 < V/Cr$ 时，指示缺氧—硫化环境。 $Ni/Co < 5.00$ 时，指示氧化环境； $5.00 < Ni/Co < 7.00$ 时，指示次氧化环境； $7.00 < Ni/Co$ 时，指示缺氧—硫化环境 (Jones and Manning, 1994)。 $V/(V+Ni) < 0.46$ 时，指示氧化环境； $0.46 < V/(V+Ni) < 0.60$ 时，指示次氧化环境； $0.60 < V/(V+Ni) < 0.82$ 时，指示缺氧环境； $0.84 < V/(V+Ni) < 0.89$ 时，指示硫化环境 (Hatch and Leventhal, 1992)。此方法在毛家山锰矿床中得到了有效的应用 (图 9c, d)，万平益等 (2025a) 利用 EFU/EFMo, V/Mo-Mo, V/Cr-V/(V+Ni), Ni/Co-V/(V+Ni) 二元图解对毛家山的沉积环境进行分析，认为岩石/矿石样品主要沉积于次氧化—缺氧—硫化的沉积环境中。本文在研究过程中同样利用上述判别方式对马公锰矿床的沉积环境进行研究，结果表明碳酸锰矿石、含锰白云质硅质板岩、黄铁矿矿石和硅质岩主要位于次氧化—缺氧—硫化的区域内，锰氧化物矿石主要位于氧化区域内。进一步证实了马公锰矿床沉积于一个次氧化—缺氧—硫化甚至是缺氧—硫化较为波动的沉积环境中。

Ce 元素在氧化环境中易被氧化成 Ce^{4+} 进而被 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物吸附，导致水体中 Ce 元素亏损，沉积物中的 Ce 呈负异常的特征；但在还原条件下，被 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物吸附的 Ce 被释放并还原呈 Ce^{3+} ，导致 Ce 元素的富集并呈正异常，因此，Ce 元素可以有效地判断古海洋环境信息 (Piper, 1974; Palmer and Elderfield, 1985; Bau and Koschinsky, 2009; Bau *et al.*, 2014; Pattan *et al.*, 2017)。排除 La 元素含量过高对 Ce 元素异常的影响后，Ce 元素可准确地指示古海水信息 (Bau

and Dulski, 1996)。马公锰矿床中的 Ce 整体呈现出轻微的负异常特征，除了一个锰氧化物矿石样品以外，大部分样品在 $Ce/Ce^*-Pr/Pr^*$ 二元图解的 IIIb 区域 (Ce 负异常区域)，验证了 Ce 异常的真实性。这一方式在“大塘坡式”锰矿床、“高燕式”锰矿床、“马尔坎苏式”锰矿床得到了良好的应用 (图 6b)，三种类型的锰矿床均表现为 Ce 的正异常特征，指示了碳酸锰是通过锰的氧化物或者氢氧化物转化而来，经历了氧化阶段 (朱祥坤等, 2013; Wu *et al.*, 2016; Yu *et al.*, 2016; 董志国等, 2020; Zhang *et al.*, 2021; Dong *et al.*, 2023)。然而，稀土元素 Ce 的异常则呈现出不同的指示意义。在本研究中，Ce 表现出轻微的负异常特征，指示了氧化的沉积环境，与上述几种矿床所指示的次氧化—缺氧—硫化的沉积环境结果相反。结合前文关于 Fe-Mn 颗粒传输机制对元素富集影响的讨论，推测 Ce 呈现出负异常的原因很可能是碳酸锰沉积过程中没有经历过氧化阶段，缺乏 Fe-Mn 颗粒传输机制，碳酸锰并不是由锰的氧化物或者氢氧化物转化而来。

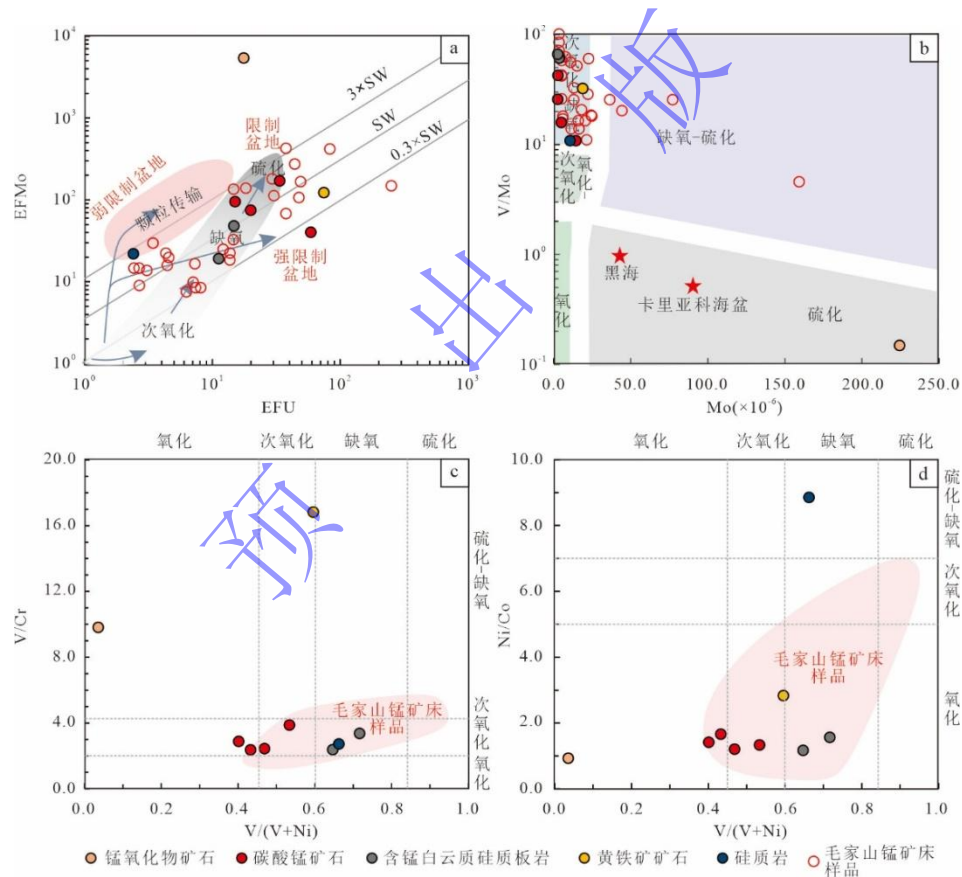


图9 马公锰矿床氧化还原沉积环境判别图解

(a) EFMo-EFU 二元图解 (底图据 Algeo and Tribovillard, 2009); (b) V/Mo-Mo 二元图解 (底图据 Piper and Calver, 2009); (c) V/Cr-V/(V+Ni) 二元图解; (d) Ni/Co-V/(V+Ni) 二元图解 (图 c、d 氧化、次氧化、缺氧、硫化界线据 Hatch and Leventhal, 1992; Jones and Manning, 1994; 毛家山锰矿床数据来自万平益等, 2025a)

Fig.9 Redox sedimentary environment discrimination diagram of the Magong manganese deposit

(a) EFMo vs. EFU (modified from Algeo and Tribovillard, 2009); (b) V/Mo vs. Mo (modified from Piper and Calver, 2009); (c) V/Cr vs. V/(V+Ni);

(d) Ni/Co vs. V(V+Ni); (c and d modified from Hatch and Leventhal, 1992; Jones and Manning, 1994; Data for Maojiashan are from Wan *et al.*, 2025a)

4.2.3 古海水分层

在上述研究中，我们通过多种分析方法对马公锰矿床的沉积环境进行了探究，认为碳酸锰矿石主要形成于缺氧的沉积环境，硫锰矿和草莓状黄铁矿主要形成于硫化的环境中（图 10）。这为在地质历史尺度上探究早寒武世马公锰矿床海水分层状态对碳酸锰成矿过程的影响提供了关键依据。Li *et al.*（2010，2020）、金承胜等（2014）、李超等（2015）认为在寒武世早期的海水分层模式不同于现代海水的分层模式，在寒武世早期及以前的地球海洋仍然以缺氧分层为主要特征，并且在扬子板块边缘存在“硫化楔”（Li *et al.*, 2010，2020；张子虎，2018）。在现代海洋中，缺氧环境主要形成于沉积物孔隙水中，随着沉积物埋藏深度增加，依次发生有氧呼吸作用、反硝化作用、锰还原作用、铁还原作用、硫酸盐还原作用和发酵作用（Libes，2009；张子虎，2018）。但在早寒武世古海洋中，海水呈氧化表层与缺氧深层的分层结构，硫化环境发育于缺氧层内，形成“三明治”模式（Li *et al.*, 2010，2020；张子虎，2018）。若此时的硫酸盐由近岸向远洋运输，并在局部地区含有高生产力环境，则会使水体由近岸向远洋发育楔状硫化水体，也就是“硫化楔”海水分层模式（Li *et al.*, 2010，2020；李超等，2015；张子虎，2018）。

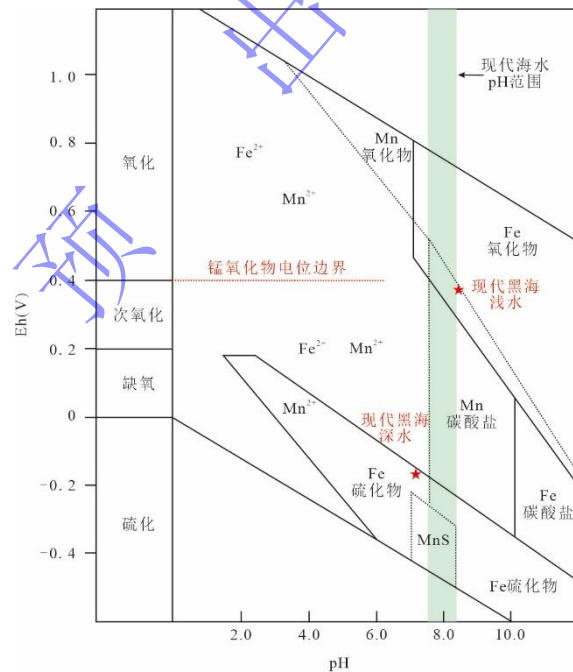


图 10 自然条件下 $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}-\text{Mn}-\text{CO}_2-\text{S}$ 体系综合相图（据 Hem, 1972; Force and Maynard, 1991; Zhang *et al.*, 2025 修改）

Fig.10 Comprehensive phase diagram for $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}-\text{Mn}-\text{CO}_2-\text{S}$ system in natural water(modified from Hem, 1972; Force and Maynard, 1991; Zhang *et al.*, 2025)

在探究马公锰矿床碳酸锰形成的氧化还原环境过程中，我们发现大量草莓状黄铁矿（平均粒径 $5.11\ \mu\text{m}$ ）形成于早成岩阶段的硫化水体环境中，指示硫化环境不在深部的沉积物孔隙水中发育，而是在沉积物—水界面之上的水体环境，因此我们认为马公锰矿床形成的环境不符合现代海水的分层模式，而与早寒武世广泛分布的缺氧海洋环境特征一致。早寒武世处于 Rodinia 超大陆裂解、Gondwana 大陆聚合、全球性雪球地球消亡的关键时期 (Eyles, 2008; Jiang *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2020)，该时期海水中的硫酸根含量升高 ($<2\ \text{mmol/kg}$; Brennan *et al.*, 2004; Kah *et al.*, 2004)，且黄铁矿埋藏比例增加 (Berner, 1970; Berner and Raiswell, 1983)，大量的硫酸盐为马公锰矿床古海水“硫化楔”分层结构的形成提供了物质来源 (Li *et al.*, 2010, 2020)。马公锰矿床的岩相古地理特征、岩性组合特征以及 EFU、EFMo 指标均指示马公锰矿床位于弱局限至局限的陆棚斜坡沉积环境，这为上升洋流作用运输的硫酸盐和有机质提供了良好的储集空间。同时镜下发现大量草莓状黄铁矿和硫锰矿，由于 Fe^{2+} 和 H_2S 的亲合力远大于 Mn^{2+} ，只有在 H_2S 过量的条件下才会形成硫锰矿。这一证据指示在缺氧含 Fe^{2+} 的沉积环境中 H_2S 过量，即在缺氧环境中发育硫化环境。极高的 EFMo（平均为 667.88）、EFP（平均为 20.43）、EFCd（平均为 153.66）值指示了较高的古生产力和有机质含量 (Föllmi, 1996; Piper and Perkins, 2004; Poulton *et al.*, 2010)，上述证据共同表明，斜坡的缺氧水体中发育了硫化环境，符合“硫化楔”的分层特征 (金承胜等, 2014; Conway and John, 2015; Schoepfer *et al.*, 2015)。

4.3 Mn 沉淀机制和成矿过程

4.3.1 细菌还原硫酸盐过程

碳酸锰的形成除了需要高浓度的 Mn^{2+} ，还需要高浓度的 HCO_3^- ，两者在碱性缺氧环境中形成碳酸锰沉淀 (Calvert and Pedersen, 1996; Maynard, 2014; Wu *et al.*, 2016; Wittkop *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2022)。在前述研究中，我们认为马公锰矿床中 Mn^{2+} 主要来源于海底热液，但是 HCO_3^- 的来源还需要进一步分析。Wu *et al.* (2016)、Dong *et al.* (2022)、Zhang *et al.* (2024b, 2025)、万平益等 (2025a) 认为 HCO_3^- 主要有两种来源，一种是海水来源，另一种有机来源。由于稀土元素可以通过类质同象置换方式进入碳酸盐岩矿物晶格（如替代 Ca^{2+} ），所以稀土元素也可以较好指示海水信息 (Zhong and Mucci, 1995; Schwinn and Markl, 2005)。马公锰矿床的稀土元素配分图整体表现出 Ce 负异常，Eu 正异常，Y 元素无明显异常、平均值 $\Sigma \text{REE} + \text{Y} > 200 \times 10^{-6}$ 的特征 (图 6a)，这与典型的海相碳酸盐的稀土元素特征不一致 (图 6b) (German and Elderfield, 1990)。因此认为马公锰矿床中的 HCO_3^- 为有机来源。

有机来源的 HCO_3^- 主要通过微生物在缺氧环境中厌氧还原作用产生 (万平益等, 2025a; Zhang *et al.*, 2025)。草莓状黄铁矿的形成过程很好地证明了微生物通过厌氧还原作用分解有机质产生 H_2S 和 HCO_3^- (常华进等, 2007; 常华进和储雪蕾, 2011; 周杰等, 2017; 王东升等, 2022)。草莓状黄铁矿在富有机质沉积物中的普遍发育, 以及草莓状黄铁矿裂缝中存在有机质等现象表明, 有机质控制了草莓状黄铁矿的形成, 而这一过程的完成需要硫酸盐还原菌的参与 (Berner and Raiswell, 1983; Berner, 1984; Sawlowicz, 1993)。“高燕式锰矿床” (Zhang *et al.*, 2025)、田梁上锰矿床 (罗绍强等, 2024)、毛家山锰矿床 (万平益等, 2025a)、毛湾里锰矿床 (万平益等, 2025b) 在研究中均认为细菌还原硫酸盐作用 (BSR) 为碳酸锰的沉淀提供了 HCO_3^- 。前述研究表明, 马公锰矿床中存在大量的硫酸盐和有机质 (图 3), 并且有机质呈半自形—他形分布于含锰碳酸盐矿物和草莓状黄铁矿缝隙之间, 结合缺氧环境中发育大量的草莓状黄铁矿这一特征, 表明微生物的厌氧呼吸作用对硫酸盐进行了还原, 还原过程中产生了大量的 H_2S 和 HCO_3^- , 即有机来源的细菌还原硫酸作用为碳酸锰的形成提供了 HCO_3^- (图 11)。此阶段发生反应化学方程式如下:

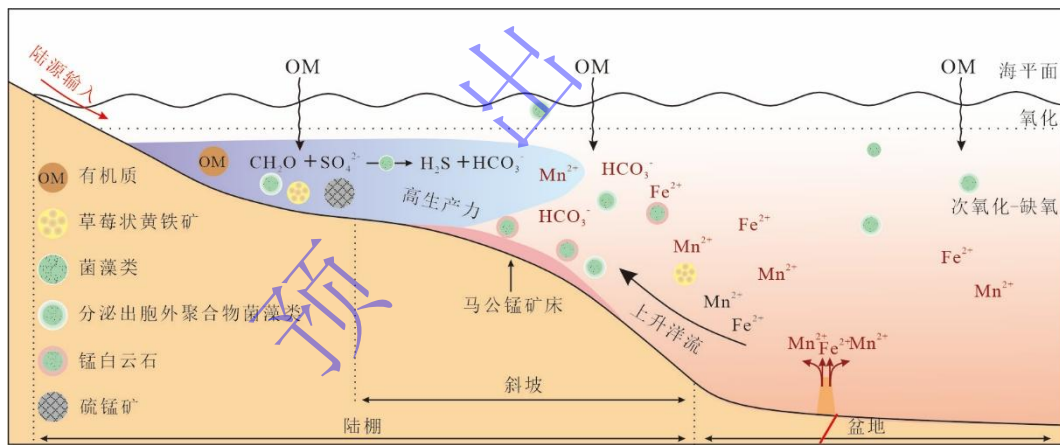
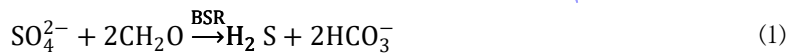


图 11 马公锰矿床成矿模式图 (据 Li *et al.*, 2010; 李超等, 2015; 万平益等, 2025b 修改)

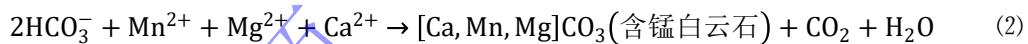
Fig.11 Ore-forming model of the Magong manganese deposit (modified from Li *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2015; Wan *et al.*, 2025b).

4.3.2 生物吸附 Mn^{2+} 过程

在前人的研究中认为碳酸锰的形成通常受控于氧化还原界面, 缺氧环境中对锰的氧化物/氢氧化物进行还原产生 Mn^{2+} , 后在埋藏过程中与沉积物中的 HCO_3^{2-} 结合形成锰碳酸盐矿物 (Maynard, 2010, 2014; Polgári *et al.*, 2012; Yu *et al.*, 2016, 2019; 董志国等, 2020)。或者是早些形成的方解石/白云石在沉淀过程中溶解, 水体中的 Mn^{2+} 置换了 Mg^{2+} 或者 Ca^{2+} , 从而促进了碳酸锰的沉淀 (Wilkin

et al., 1996; Hein *et al.*, 1999; Herndon *et al.*, 2018; Gao *et al.*, 2021; Ai *et al.*, 2023; 罗绍强等, 2024)。Berner and Raiswell (1983)、van Lith *et al.* (2003)、Liu *et al.* (2019)、Yu *et al.* (2019, 2021a, b)、Zhang *et al.* (2025)、万平益等 (2025a, b) 认为除了上述两种 Mn 的沉淀方式, 在还原环境中微生物胞外聚合物 (EPS) 也可以诱导含锰碳酸盐矿物的沉淀。

Van Lith *et al.* (2003)、李波等 (2010)、She *et al.* (2013)、王畅等 (2024) 认为硫酸盐还原菌在新陈代谢过程中分泌出胞外聚合物 (EPS) 并提供 HCO_3^- , 胞外聚合物 (EPS) 对金属阳离子 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 具有选择性吸附作用, 金属阳离子被吸附到细菌细胞壁周围与 HCO_3^- 结合, 形成一个对锰碳酸盐过饱和的微环境, 促使锰碳酸盐在 EPS 内部成核。Zhang *et al.* (2025) 在对高燕式锰矿床进行研究的过程中, 同样认为存在对 Mn^{2+} 具有吸附作用的微生物, 这种微生物组构呈球状或者哑铃状, 微生物胞外聚合物 (EPS) 促进了碳酸锰的成核沉淀。万平益等 (2025a) 在毛家山锰矿床也发现了类似于微生物组构特征的含锰白云石, 并认为含锰白云石的形成受到胞外聚合物 (EPS) 的影响。在我们的研究中, 马公锰矿床同样发现存在微生物组构特征的锰碳酸盐矿物 (图 3h, k), 推测微生物在厌氧呼吸作用过程中分泌出 EPS 并产生 H_2S 与 HCO_3^- , 为 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 等金属离子提供结合位点, 形成锰白云石沉淀 (图 11)。本研究中利用电子探针对微生物组构特征的锰白云石进行测试分析, 微生物组构白云石中含有 Mn、Mg 和 Ca 元素, Fe 元素含量较低或没有, 因此我们推测, 这种微生物可以选择性地吸附 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} , 但其具体微生物种属仍需进一步研究确定。此阶段发生的化学反应方程式如下:



4.3.3 Fe-Mn 分离过程

马公锰矿床的锰矿石中存在明显的黄铁矿、碳酸锰和硫锰矿互层出现的现象 (图 3e, f), Mn 含量分布范围为 0.09%~55.93%, Fe 含量分布范围为 2.05%~12.31%, Mn/Fe 比值的分布范围为 0.05~13.28, 平均值为 2.99, 表现出低铁的特征, 说明在成矿过程中经历了较为显著的 Fe、Mn 分离的过程。姚敬劬 (1995) 认为成矿过程中可能会导致铁锰经历两次分离, 包括源区铁锰分离和沉积区铁锰分离。源区分离表现为铁与锰的成矿物质来源不同, 沉积区分离表现为沉积环境或者物理化学条件引起的铁锰分离。马公锰矿床通过主微量元素对成矿物质来源进行研究, Al_2O_3 与 TFe_2O_3 和 MnO 均不存在明显的相关关系 (图 4), 且岩石/矿石样品在热液判别图解中主要位于热液来源的区域 (图 7), 因此排除了源区分离对铁锰分离作用的影响。

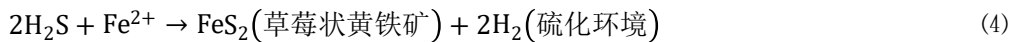
沉积区的铁锰分离通常由于沉积区水体环境变化而造成 (Hem, 1972; Force and Maynard, 1991;

姚敬劬, 1995; 吴承泉等, 2015; 董志国等, 2021)。在海相沉积型锰矿床中, 沉积环境的酸碱度、溶解度、氧化还原状态以及微生物作用均会对铁锰分离产生影响(吴承泉等, 2015; 董志国等, 2020)。酸碱度指示锰在 $\text{pH} > 7.78$ 时单独沉淀, $\text{pH} < 7.78$ 时, 铁可单独沉淀, pH 值在 6.5~8.0 时, 铁锰可以同时沉淀(Hem, 1972; Force and Maynard, 1991)。由于铁和锰的自身化学特征, 铁和锰的溶解度常与氧化还原电位相关联(图 10)。与铁相比, 锰具有更高的氧化还原电位, 因此铁比锰更容易氧化(Krauskopf, 1957; Calvert and Pedersen, 1996; Roy, 2006; Maynard, 2014)。还原环境下, H_2S 对于 Fe^{2+} 亲和力高于 Mn^{2+} , 所以易形成铁的硫化物沉淀, Mn^{2+} 只能在缺氧硫化环境中暂时累积, 待 Fe^{2+} 被消耗殆尽后, 过量的 H_2S 才会与 Mn^{2+} 结合, 并且锰的硫化物稳定域较小, 形成锰硫化物的条件比较苛刻(Hem, 1972; Force and Maynard, 1991; Herndon *et al.*, 2018)。在近些年的研究中发现, 微生物不仅对 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 具有吸附作用, 而且在有机质存在的情况下, 不同异养微生物会诱导锰和铁的氧化物/氢氧化物还原并进行沉淀, 从而造成铁锰的分离(Yu *et al.*, 2019, 2021a, b)。

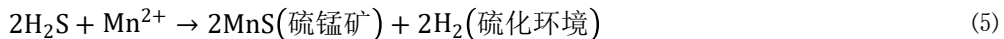
马公锰矿床的分离程度较高, 铁和锰在空间和时间分布的差异性不大, 具有明显的铁锰互层出现的特征。其中铁主要以草莓状黄铁矿的形式出现, 锰主要以含锰碳酸盐矿物和硫锰矿的形式出现, 含锰碳酸盐矿物表现出微生物组构的特点。因此我们认为造成马公锰矿床铁锰分离的原因主要是氧化还原环境的变化和微生物作用。首先细菌还原硫酸盐(BSR)作用将海水中的 SO_4^{2-} 进行了还原, 为成矿提供了 HCO_3^- 和 H_2S , Mn^{2+} 在碱性次氧化—缺氧的环境中通过微生物作用(EPS)与 HCO_3^{2-} 结合形成含锰碳酸盐矿物, 热液来源的 Fe^{2+} 在碱性硫化的环境中与 H_2S 结合, 形成草莓状黄铁矿。过量的 H_2S 在与 Fe^{2+} 结合后仍有剩余, 最后在硫化环境中与 Mn^{2+} 结合形成硫锰矿, 以上过程造成了马公锰矿床铁锰的有效分离(图 11)。此过程中发生的化学反应方程式如下:



H_2S 过量:



Mn^{2+} 过量:



5 结论

(1) 马公锰矿床主要矿石为碳酸锰矿石和表层锰氧化物矿石, 碳酸锰矿石中矿石矿物为锰白云石和硫锰矿, 其中锰白云石表现出微生物组构的特征。锰氧化物矿石中矿石矿物为硬锰矿和软锰

矿。主要的脉石矿物为广泛出现的草莓状黄铁矿和有机质以及沿碳酸锰矿物分布生长的石英。

(2) 地球化学特征指示马公锰矿床成矿物质来源于海底热液。古地理特征、岩相组合特征、草莓状黄铁矿粒径特征与硫锰矿矿物组合特征、EFMo-EFU、V/Cr、Ni/Co、V/(V+Ni)地球化学特征指示马公锰矿床主要沉积于次氧化—缺氧—硫化、弱局限—局限较为动荡的陆棚斜坡沉积环境，并且早寒武世的马公锰矿床拥有“硫化楔”古海水分层结构。

(3) 综合分析成矿物质来源、氧化还原环境、矿物组合特征和组构特征，认为马公锰矿床中Mn的沉淀过程主要包括三个部分：细菌还原硫酸盐、微生物及其胞外聚合物（EPS）的作用生成碳酸锰矿物、后期Fe-Mn共生分离三个过程。其中细菌还原硫酸盐作用（BSR）为碳酸锰（主要为锰白云石）提供 HCO_3^- 和 H_2S ，锰白云石先在碱性缺氧的环境中生成，草莓状黄铁矿后在硫化环境中生成，最后过量的 H_2S 与热液来源的 Mn^{2+} 形成硫锰矿。黄铁矿层、碳酸锰矿层与硫锰矿层在动荡的环境中交替出现，表现出层状构造，从而实现了铁锰元素的分离。

致谢 感谢审稿专家提出的宝贵意见，感谢编辑部老师对本稿件的细致处理和改进，也感谢四川省第五地质大队的各位专家对本文提出的宝贵意见。

参考文献 (References)

- 白新会, 王挽琼, 袁明强, 等. 2022. 四川省平武县箭竹垭锰矿地质特征及矿床成因探讨[J]. 中国锰业, 40(4): 18-22. [Bai Xinhui, Wang Wanqiong, Yuan Mingqiang, et al. 2022. Geological characteristics and genesis of Jianzhuya manganese deposit in Pingwu, Sichuan[J]. China Manganese Industry, 40(4): 18-22.]
- 常华进, 储雪蕾, 黄晶, 等. 2007. 沉积环境细菌作用下的硫同位素分馏[J]. 地质论评, 53(6): 807-813. [Chang Huajin, Chu Xuelei, Huang Jing, et al. 2007. Sulfur isotope fractionation accompanying bacterial action under sedimentary condition[J]. Geological Review, 53(6): 807-813.]
- 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 2009. 华南老堡组硅质岩中草莓状黄铁矿: 埃迪卡拉纪末期深海缺氧的证据[J]. 岩石学报, 25(4): 1001-1007. [Chang Huajin, Chu Xuelei, Feng Lianjun, et al. 2009. Framboidal pyrites in cherts of the Laobao Formation, South China: Evidence for anoxic deep ocean in the terminal Ediacaran[J]. Acta Petrologica Sinica, 25(4): 1001-1007.]
- 常华进, 储雪蕾. 2011. 草莓状黄铁矿与古海洋环境恢复[J]. 地球科学进展, 26(5): 475-481. [Chang Huajin, Chu Xuelei. 2011. Pyrite framboids and palaeo-ocean redox condition reconstruction[J]. Advances in Earth Science, 26(5): 475-481.]
- 程文斌, 顾雪祥, 胡修棉, 等. 2008. 现代大洋红色粘土与白垩纪大洋红层元素地球化学对比[J]. 地质学报, 82(1): 37-47. [Cheng Wenbin, Gu Xuexiang, Hu Xiumian, et al. 2008. Comparative element geochemistry of recent oceanic red clay and Cretaceous oceanic red bed[J]. Acta Geologica Sinica, 82(1): 37-47.]
- 程湘, 胡鹏, 张海坤, 等. 2021. 锰矿主要类型、分布特点及开发现状[J]. 中国地质, 48(1): 102-119. [Cheng Xiang, Hu Peng, Zhang Haikun, et al. 2021. The main types, distribution and current development of manganese ore deposits[J]. Geology in China, 48(1): 102-119.]
- 丛源, 董庆吉, 肖克炎, 等. 2018. 中国锰矿资源特征及潜力预测[J]. 地学前缘, 25(3): 118-137. [Cong Yuan, Dong Qingji, Xiao Keyan, et al. 2018. Characteristics and predicted potential of Mn resources in China[J]. Earth Science Frontiers, 25(3): 118-137.]
- 董志国, 张连昌, 王长乐, 等. 2020. 沉积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. [Dong Zhiguo, Zhang Lianchang, Wang Changle, et al. 2020. Progress and problems in understanding sedimentary manganese carbonate metallogenesis[J]. Mineral Deposits, 39(2): 237-255.]
- 董志国, 张帮禄, 石方平, 等. 2021. 新疆西天山莫托萨拉热水沉积型铁锰矿床矿物学与地球化学特征[J]. 岩石学报, 37(4): 1099-1121. [Dong

- Zhiguo, Zhang Banglu, Shi Fangping, et al. 2021. Mineralogical and geochemical characteristics of Motuosala exhalative sedimentary Fe-Mn deposit in the West Tianshan, Xinjiang, NW China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 37(4): 1099-1121.]
- 付勇, 徐志刚, 裴浩翔, 等. 2014. 中国锰矿成矿规律初探[J]. *地质学报*, 88(12): 2192-2207. [Fu Yong, Xu Zhigang, Pei Haoxiang, et al. 2014. Study on metallogenic regularity of manganese ore deposits in China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 88(12): 2192-2207.]
- 纪冬平, 王朋, 高政伟, 等. 2022. 陕西宁强县中坝锰矿床地球化学特征及成矿模式[J]. *矿床地质*, 41(3): 469-488. [Ji Dongping, Wang Peng, Gao Zhengwei, et al. 2022. Geochemical characteristics and metallogenic model of Zhongba manganese deposit in Ningqiang County, Shaanxi, China[J]. *Mineral Deposits*, 41(3): 469-488.]
- 金承胜, 李超, 彭兴芳, 等. 2014. 华南寒武纪早期海洋化学状态的时空波动[J]. *中国科学: 地球科学*, 44(5): 851-863. [Jin Chengsheng, Li Chao, Peng Xingfang, et al. 2014. Spatiotemporal variability of ocean chemistry in the Early Cambrian, South China[J]. *Science China Earth Sciences*, 44(5): 851-863.]
- 李波, 颜佳新, 刘喜停, 等. 2010. 白云岩有机成因模式: 机制、进展与意义[J]. *古地理学报*, 12(6): 699-710. [Li Bo, Yan Jiaxin, Liu Xiting, et al. 2010. The organogenic dolomite model: Mechanism, progress and significance[J]. *Journal of Palaeogeography*, 12(6): 699-710.]
- 李超, 程猛, Algeo T J, 等. 2015. 早期地球海洋水化学分带的理论预测[J]. *中国科学: 地球科学*, 45(12): 1829-1838. [Li Chao, Cheng Meng, Algeo T J, et al. 2015. A theoretical prediction of chemical zonation in Early oceans (>520 Ma)[J]. *Science China Earth Sciences*, 45(12): 1829-1838.]
- 李会民, 李智明. 2005. 扬子地台北缘锰矿成矿地质特征及找矿方向研究[J]. *地质与勘探*, 41(1): 18-21. [Li Huimin, Li Zhiming. 2005. Research on metallogenic geology characteristics and exploration indications of manganese, north edge of Yangzi platform[J]. *Geology and Prospecting*, 41(1): 18-21.]
- 李佐臣. 2009. 子地块西北缘后龙门山造山带(北段)物质组成、构造特征及其形成演化[D]. 西安: 长安大学, 156-158. [Li Zuochen. 2009. Composition, structural characteristics and evolution of back-Longmenshan Orogen (North Section) in the northwest margin of Yangtze Block[D]. Xi'an: Chang'an University, 156-158.]
- 李佐臣, 裴先治, 刘战庆, 等. 2011. 扬子地块西北缘后龙门山南华纪-早古生代沉积地层特征及其形成环境[J]. *地球科学与环境学报*, 33(2): 117-124. [Li Zuochen, Pei Xianzhi, Liu Zhanqing, et al. 2011. Characteristics of sedimentary strata and their forming environments of Nanhuan Period-Early Paleozoic of back-longmenshan in the northwest margin of Yangtze Block[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 33(2): 117-124.]
- 李佐臣, 裴先治, 李瑞保, 等. 2013. 扬子地块西北缘刘家坪地区大滩花岗岩体年代学、地球化学及其构造环境[J]. *地质论评*, 59(5): 869-884. [Li Zuochen, Pei Xianzhi, Li Ruibao, et al. 2013. Geochronological and geochemical study on Datan granite in Liujiaping area, northwest Yangtze block and its tectonic sitting[J]. *Geological Review*, 59(5): 869-884.]
- 李智武, 刘树根, 陈洪德, 等. 2008. 龙门山冲断带分段一带性构造格局及其差异变形特征[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, (4): 440-454. [Li Zhiwu, Liu Shugen, Chen Hongde, et al. 2008. Structural segmentation and zonation and differential deformation across and along the Longmen thrust belt West Sichuan China[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, (4): 440-454.]
- 刘正杲. 1984. 含锰碳酸盐矿物划分标准的探讨[J]. *中国锰业*, (3): 20-27. [Liu Zhenggao. 1984. A discussion on the classification criteria of manganese-bearing carbonate minerals[J]. *China Manganese Industry*, (3): 20-27.]
- 罗绍强, 张懿, 刘增达, 等. 2024. 扬子西缘“平溪式”锰矿锰碳酸盐岩沉积成因[J/OL]. *地质通报*. <https://link.cnki.net/urlid/11.4648.P.20240508.1812.006>. [Luo Shaoqiang, Zhang Yi, Liu Zengda, et al. 2024. Sedimentary genesis of Mn-carbonates of the "Pingxi type" Mn deposits in the western Yangtze margin[J/OL]. *Geological Bulletin of China*. <https://link.cnki.net/urlid/11.4648.P.20240508.1812.006>.]
- 钱赵伟, 李金旺, 李树雷. 2022. 陕南山台山磷锰矿地质特征及成因分析[J]. *中国锰业*, 40(1): 27-31, 36. [Qian Zhaowei, Li Jinwang, Li Shulei. 2022. Geological characteristics and genesis analysis of phosphorus-manganese ore in Tiantai Mountain, southern Shanxi[J]. *China Manganese Industry*, 40(1): 27-31, 36.]
- 万平益, 程文斌, 蔡姬敏, 等. 2025a. 龙门山构造带早寒武世毛家山锰矿床III号矿体含矿岩系沉积环境与锰成矿机制[J]. *沉积与特提斯地质*, 45(1): 134-151. [Wan Pingyi, Cheng Wenbin, Cai Jimin, et al. 2025a. The depositional environment and manganese mineralization mechanism

- of the ore-bearing rock series from the No. III ore body of the Early Cambrian Maojiashan manganese deposit, Longmenshan tectonic belt[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 45(1): 134-151.]
- 万平益, 蔡姬敏, 吴春章, 等. 2025b. 川西毛湾里锰矿床中黄铁矿特征对沉积环境及成矿机理的指示[J/OL]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4648.P.20250417.0928.002.html>. [Wan Pingyi, Cai Jimin, Wu Chunzhang, et al. 2025b. Characteristics of pyrite for implications of sedimentary environment and mineralization mechanism in the Maowanli manganese deposit, western Sichuan[J/OL]. *Geological Bulletin of China*. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4648.P.20250417.0928.002.html>.]
- 王畅, 程文斌, 张珂, 等. 2024. 川西南雷波小沟早寒武世磷矿床磷酸盐富集沉降机制探讨[J]. *地质论评*, 70(2): 563-576. [Wang Chang, Cheng Wenbin, Zhang Yu, et al. 2024. Discussion on the enrichment and sedimentation mechanisms of phosphates in the Early Cambrian Xiaogou phosphate deposit in Leibo, southwestern Sichuan[J]. *Geological Review*, 70(2): 563-576.]
- 王东升, 张金川, 李振, 等. 2022. 草莓状黄铁矿的形成机制探讨及其对古氧化—还原环境的反演[J]. *中国地质*, 49(1): 36-50. [Wang Dongsheng, Zhang Jinchuan, Li Zhen, et al. 2022. Formation mechanism of framboidal pyrite and its theory inversion of Paleo-redox conditions[J]. *Geology in China*, 49(1): 36-50.]
- 王萍, 崔旭, 赵海彤, 等. 2025. 扬子北缘埃迪卡拉纪锰矿层中的古氧化还原条件对锰矿成矿过程的影响[J]. *古地理学报*, 27(2): 338-350. [Wang Ping, Cui Xu, Zhao Haitong, et al. 2025. Redox conditions of the Ediacaran in northern margin of Yangtze Block and their implications for metallogenic processes[J]. *Journal of Palaeogeography (Chinese Edition)*, 27(2): 338-350.]
- 吴承泉, 张正伟, 郑超飞, 等. 2015. 贵州东部及邻区南华纪锰矿铁锰分离机制[J]. *矿物学报*, 35(增刊1): 553-554. [Wu Chengquan, Zhang Zhengwei, Zheng Chaoifei, et al. 2015. The mechanism of iron-manganese separation in the South China group manganese deposits in eastern Guizhou and neighboring areas[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 35(Suppl.1): 553-554.]
- 许骏, 周科宇, 熊宇轩, 等. 2022. 四川省青川县马公锰矿地质特征及找矿预测[J]. *地质找矿论丛*, 37(1): 38-43. [Xu Jun, Zhou Keyu, Xiong Yuxuan, et al. 2022. Geological characteristics and ore prediction of Magong Mn deposit in Qingchuan county, Sichuan province[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 37(1): 38-43.]
- 杨绍许, 赵祥庭. 1996. 天台山磷质岩系锰矿的成因及磷锰离析成矿的规律[J]. *中国锰业*, 14(3): 12-16, 26. [Yang Shaoxu, Zhao Xiangting. 1996. Genesis of manganese deposit in tiantaishan phosphatic rock Formation and principle of segregation forming of phosphor and manganese minerals[J]. *China's Manganese Industry*, 14(3): 12-16, 26.]
- 杨先光, 李仕荣, 杨永鹏, 等. 2016. 四川省锰矿成矿规律及资源评价[M]. 北京: 科学出版社, 105-122. [Yang Xianguang, Li Shirong, Yang Yongpeng, et al. 2016. Metallogenic regularity and resource assessment of manganese deposits in Sichuan province[M]. Beijing: Science Press, 105-122.]
- 姚敬勉. 1995. 沉积锰矿铁锰分离的热力学分析和实验研究[J]. *中国锰业*, 13(3): 3-9. [Yao Jingqu. 1995. Thermodynamic study and experiments of separation of iron and manganese in deposited manganese ore[J]. *China's Manganese Industry*, 13(3): 3-9.]
- 曾良铨, 吴荣森, 罗代锡, 等. 1992. 四川省寒武纪岩相古地理及沉积层控矿产[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 24-26. [Zeng Liangkui, Wu Rongsen, Luo Daixi, et al. 1992. Cambrian lithofacies paleogeography and stratabound deposits of sedimentary origin in Sichuan province[M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 24-26.]
- 张子虎. 2018. 华南寒武纪早期南华盆地东南缘深水区氧化还原状态时空波动及形成机制研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 54-67. [Zhang Zihu. 2018. Spatiotemporal variations and Formation mechanism of the marine redox conditions in the southeastern deep-water area of the Nanhua Basin (South China) in the Early Cambrian[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 54-67.]
- 郑辉. 2016. 四川观音梁子锰矿床地质特征及找矿意义[J]. *地质找矿论丛*, 31(3): 317-324. [Zheng Hui. 2016. Geological characteristics of Guanyinliangzi manganese deposit in Sichuan and significance of its prospecting[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 31(3): 317-324.]
- 周杰, 邱振, 王红岩, 等. 2017. 草莓状黄铁矿形成机制及其研究意义[J]. *地质科学*, 52(1): 242-253. [Zhou Jie, Qiu Zhen, Wang Hongyan, et al. 2017. Formation mechanism of pyrite framboid and its research significance[J]. *Chinese Journal of Geology*, 52(1): 242-253.]
- 朱祥坤, 彭乾云, 张仁彪, 等. 2013. 贵州省松桃县道坨超大型锰矿床地质地球化学特征[J]. *地质学报*, 87(9): 1335-1348. [Zhu Xiangkun, Peng Qianyun, Zhang Renbiao, et al. 2013. 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.]
- Ai J Y, Siljeström S, Zhong N N, et al. 2023. 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*, 393: 107091.
- Algeo T J, Tribouillard N. 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation[J]. *Chemical Geology*, 268(3/4): 211-225.
- Algeo T J, Liu J S. 2020. A re-assessment of elemental proxies for paleoredox analysis[J]. *Chemical Geology*, 540: 119549.
- Alibo D S, Nozaki Y. 1999. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3/4): 363-372.
- Bau M, Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-Formations, Transvaal supergroup, South Africa[J]. *Precambrian Research*, 79(1/2): 37-55.
- Bau M, Koschinsky A. 2009. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts[J]. *Geochemical Journal*, 43(1): 37-47.
- Bau M, Balan S, Schmidt K, et al. 2010. Rare earth elements in mussel shells of the *Mytilidae* family as tracers for hidden and fossil high-temperature hydrothermal systems[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 299(3/4): 310-316.
- Bau M, Schmidt K, Koschinsky A, et al. 2014. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium[J]. *Chemical Geology*, 381: 1-9.
- Berner R A. 1970. Sedimentary pyrite Formation[J]. *American Journal of Science*, 268(1): 1-23.
- Berner R A, Raiswell R. 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: A new theory[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(5): 855-862.
- Berner R A. 1984. Sedimentary pyrite Formation: An update[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4): 605-615.
- Bonatti E. 1975. Metallogenesis at oceanic spreading centers[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 3: 401-431.
- Bond D P G, Wignall P B. 2010. Pyrite framboid study of marine Permian-Triassic boundary sections: A complex anoxic event and its relationship to contemporaneous mass extinction[J]. *GSA Bulletin*, 122(7/8): 1265-1279.
- Boström K. 1973. The origin and fate of ferromanganese active ridge sediments[J]. *Stockholm Contribution of Geology*, 27: 149-243.
- Brennan S T, Lowenstein T K, Horita J. 2004. Seawater chemistry and the advent of biocalcification[J]. *Geology*, 32(6): 473-476.
- Calvert S E, Pedersen T F. 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record[J]. *Marine Geology*, 113(1/2): 67-88.
- Calvert S E, Pedersen T F. 1996. Sedimentary geochemistry of manganese: Implications for the environment of Formation of manganese black shales[J]. *Economic Geology*, 91(1): 36-47.
- Conway T M, John S G. 2015. Biogeochemical cycling of cadmium isotopes along a high-resolution section through the North Atlantic Ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 148: 269-283.
- Crerar D A, Namson J, Chyi M S, et al. 1982. Manganese cherts of the Franciscan assemblage: I. General geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convection at oceanic spreading centers[J]. *Economic Geology*, 77(3): 519-540.
- Dale N C. 1915. The Cambrian manganese deposits of Conception and Trinity bays, Newfoundland[J]. *American Philosophical Society*, 54(220): 371-456.
- de Baar H J W, Schijf J, Byrne R H. 1991. Solution chemistry of the rare earth elements in seawater[J]. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 28(Suppl.1): 357-373.
- Debruyne D, Hulsbosch N, Muchez P. 2016. Unraveling rare earth element signatures in hydrothermal carbonate minerals using a source-sink system[J]. *Ore Geology Reviews*, 72: 232-252.
- Dong Z G, Peng Z D, Wang C L, et al. 2022. Insight into the genesis of the Zhaosu Carboniferous Mn carbonate deposit (NW China): Constraints from petrography, geochemistry, and C-Mo isotopes[J]. *Mineralium Deposita*, 57(7): 1269-1289.
- Dong Z G, Peng Z D, Robbins L J, et al. 2023. Episodic ventilation of euxinic bottom waters triggers the Formation of black shale-hosted Mn

- carbonate deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 341: 132-149.
- Eyles N. 2008. Glacio-epochs and the supercontinent cycle after ~3.0 Ga: Tectonic boundary conditions for glaciation[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 258(1/2): 89-129.
- Föllmi K B. 1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits[J]. *Earth-Science Reviews*, 40(1/2): 55-124.
- Force E R, Maynard J B. 1991. Manganese: Syngenetic deposits on the margins of anoxic Basins[M]//Force E R, Eidel J J, Maynard J B, et al. *Sedimentary and diagenetic mineral deposits: A Basin analysis approach to exploration*. Chelsea: Society of Economic Geologists, Littleton, 147-159.
- Frakes L A, Bolton B R. 1984. Origin of manganese giants: Sea-level change and anoxic-oxic history[J]. *Geology*, 12(2): 83-86.
- Gao Z F, Zhu X K, Wang D, et al. 2021. 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*, 139: 104524.
- German C R, Elderfield H. 1990. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules[J]. *Paleoceanography*, 5(5): 823-833.
- Guichard F, Church T M, Treuil M, et al. 1979. Rare earths in barites: Distribution and effects on aqueous partitioning[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(7): 983-997.
- Hatch J R, Leventhal J S. 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A.[J]. *Chemical Geology*, 99(1/2/3): 65-82.
- He H X, Xiao J F, Yang H Y, et al. 2024. Redox conditions of Datangpo-type manganese ores constrained by statistical analysis of pyrite framboids and iron isotopes[J]. *Sedimentary Geology*, 463: 106606.
- Hein J R, Fan D L, Ye J, et al. 1999. Composition and origin of Early Cambrian Tiantaishan phosphorite-Mn carbonate ores, Shaanxi province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 15(1/2/3): 95-134.
- Hem J D. 1972. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems[J]. *GSA Bulletin*, 83(2): 443-450.
- Herndon E M, Havig J R, Singer D M, et al. 2018. Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redox-stratified Fayetteville Green Lake[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 231: 50-63.
- Huerta-Diaz M A, Morse J W. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7): 2681-2702.
- Jiang G Q, Shi X Y, Zhang S H, et al. 2011. Stratigraphy and paleogeography of the Ediacaran Doushantuo Formation (ca. 635-551 Ma) in South China[J]. *Gondwana Research*, 19(4): 831-849.
- Jiang S Y, Zhao H X, Chen Y Q, et al. 2007. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the Lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu province, China[J]. *Chemical Geology*, 244(3/4): 584-604.
- Johannessen K C, Vander Roost J, Dahle H, et al. 2017. Environmental controls on biomineralization and Fe-mound Formation in a low-temperature hydrothermal system at the Jan Mayen Vent Fields[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 202: 101-123.
- Jones B, Manning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 111(1/2/3/4): 111-129.
- Josso P, Pelleter E, Pourret O, et al. 2017. A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits using high field strength and rare earth elements[J]. *Ore Geology Reviews*, 87: 3-15.
- Kah L C, Lyons T W, Frank T D. 2004. Low marine sulphate and protracted oxygenation of the Proterozoic biosphere[J]. *Nature*, 431(7010): 834-838.
- Krauskopf K B. 1957. Separation of manganese from iron in sedimentary processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12(1/2): 61-84.
- Kuleshov V N, Bychkov A Y, Nikolaeva I Y, et al. 2024. Catagenetic type of manganese ores: REE and isotope ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) geochemical features (on the example of the Usa deposit, Russia)[J]. *Acta Geochimica*, 43(6): 1133-1152.
- Li C, Love G D, Lyons T W, et al. 2010. A stratified redox model for the Ediacaran ocean[J]. *Science*, 328(5974): 80-83.
- Li C, Shi W, Cheng M, et al. 2020. The redox structure of Ediacaran and Early Cambrian oceans and its controls[J]. *Science Bulletin*, 65(24): 2141-2149.

- Libes S M. 2009. Introduction to marine biogeochemistry[M]. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 169-324.
- Liu D, Na Y, Papineau D, et al. 2019. The catalytic role of planktonic aerobic heterotrophic bacteria in protodolomite Formation: Results from Lake Jibuhulangtu Nuur, Inner Mongolia, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 263: 31-49.
- Maghfouri S, Rastad E, Movahednia M, et al. 2019. Metallogeny and temporal-spatial distribution of manganese mineralizations in Iran: Implications for future exploration[J]. *Ore Geology Reviews*, 115: 103026.
- Maynard J B. 2010. The chemistry of manganese ores through time: A signal of increasing diversity of Earth-surface environments[J]. *Economic Geology*, 105(3): 535-552.
- Maynard J B. 2014. Manganiferous sediments, rocks, and ores[M]//Holland H D, Turekian K K. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Elsevier, Oxford, 327-349.
- McLennan S M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[C]//Lipin B R, McKay G A. *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*. Boston: De Gruyter, 169-200.
- McManus J, Berelson W M, Klinkhammer G P, et al. 2005. Authigenic uranium: Relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(1): 95-108.
- Mohr P A. 1964. Genesis of the Cambrian manganese carbonate rocks of north Wales[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 34(4): 819-829.
- Morford J L, Russell A D, Emerson S. 2001. Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediment, Saanich Inlet, BC[J]. *Marine Geology*, 174(1/2/3/4): 355-369.
- Nesbitt H W, Young G M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. *Nature*, 299(5885): 715-717.
- Palmer M R, Elderfield H. 1985. Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr[J]. *Nature*, 314(6011): 526-528.
- Pattan J N, Parthiban G, Amonkar A, et al. 2017. Trace elements in ferromanganese nodules from the central Indian ocean Basin[J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 35(8): 1147-1157.
- Piper D Z. 1974. Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary[J]. *Chemical Geology*, 14(4): 285-304.
- Piper D Z, Perkins R B. 2004. A modern vs. Permian black shale-the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition[J]. *Chemical Geology*, 206(3/4): 177-197.
- Piper D Z, Calvert S E. 2009. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition[J]. *Earth-Science Reviews*, 95(1/2): 63-96.
- Planavsky N, Bekker A, Rouxel O J, et al. 2010. Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe Formations revisited: New perspectives on the significance and mechanisms of deposition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(22): 6387-6405.
- Polgári M, Hein J R, Vigh T, et al. 2012. Microbial processes and the origin of the Úrkút manganese deposit, Hungary[J]. *Ore Geology Reviews*, 47: 87-109.
- Poulton S W, Fralick P W, Canfield D E. 2010. Spatial variability in oceanic redox structure 1.8 billion years ago[J]. *Nature Geoscience*, 3(7): 486-490.
- Raiswell R, Berner R A. 1985. Pyrite Formation in euxinic and semi-euxinic sediments[J]. *American Journal of Science*, 285(8): 710-724.
- Roy S. 2006. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system[J]. *Earth-Science Reviews*, 77(4): 273-305.
- Sawlowicz Z. 1993. Pyrite framboids and their development: A new conceptual mechanism[J]. *Geologische Rundschau*, 82(1): 148-156.
- Schoepfer S D, Shen J, Wei H Y, et al. 2015. Total organic carbon, organic phosphorus, and biogenic barium fluxes as proxies for paleomarine productivity[J]. *Earth-Science Reviews*, 149: 23-52.
- Schwinn G, Markl G. 2005. REE systematics in hydrothermal fluorite[J]. *Chemical Geology*, 216(3/4): 225-248.
- She Z B, Strother P, McMahon G, et al. 2013. Terminal Proterozoic cyanobacterial blooms and phosphogenesis documented by the Doushantuo granular phosphorites I: *In situ* micro-analysis of textures and composition[J]. *Precambrian Research*, 235: 20-35.
- Sugisaki R. 1984. Relation between chemical composition and sedimentation rate of pacific ocean-floor sediments deposited since the Middle Cretaceous: Basic evidence for chemical constraints on depositional environments of ancient sediments[J]. *The Journal of Geology*, 92(3): 235-259.

- Sylvestre G, Evine Laure N T, Gus Djibril K N, et al. 2017. A mixed seawater and hydrothermal origin of superior-type banded iron Formation (BIF)-hosted Kouambo iron deposit, Palaeoproterozoic Nyong series, Southwestern Cameroon: Constraints from petrography and geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 80: 860-875.
- Tan Z Z, Wu J X, Jia W L, et al. 2023. Molybdenum isotope evidence from restricted-Basin mudstones for an intermediate extent of oxygenation in the Late Ediacaran Ocean[J]. *Chemical Geology*, 623: 121410.
- Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. *Chemical Geology*, 232(1/2): 12-32.
- Tribovillard N, Algeo T J, Baudin F, et al. 2012. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation-Applications to Mesozoic paleoceanography[J]. *Chemical Geology*, 324-325: 46-58.
- Van Lith Y, Warthmann R, Vasconcelos C, et al. 2003. Microbial fossilization in carbonate sediments: A result of the bacterial surface involvement in dolomite precipitation[J]. *Sedimentology*, 50(2): 237-245.
- Wang P, Du Y S, Yu W C, et al. 2020. The chemical index of alteration (CIA) as a proxy for climate change during glacial-interglacial transitions in Earth history[J]. *Earth-Science Reviews*, 201: 103032.
- Wanty R B, Goldhaber M B. 1992. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: Accumulation of vanadium in sedimentary rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(4): 1471-1483.
- Wei H Y, Wei X M, Qiu Z, et al. 2016. Redox conditions across the G-L boundary in South China: Evidence from pyrite morphology and sulfur isotopic compositions[J]. *Chemical Geology*, 440: 1-14.
- Wilkin R T, Barnes H L, Brantley S L. 1996. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(20): 3897-3912.
- Wilkin R T, Barnes H L. 1997. Formation processes of framboidal pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(2): 323-339.
- Wittkop C, Swanner E D, Grengs A, et al. 2020. Evaluating a primary carbonate pathway for manganese enrichments in reducing environments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 538: 116201.
- Wonder J D, Spry P G, Windom K E. 1988. Geochemistry and origin of manganese-rich rocks related to iron-Formation and sulfide deposits, western Georgia[J]. *Economic Geology*, 83(5): 1070-1081.
- Wu C Q, Zhang Z W, Xiao J F, et al. 2016. Nanhuan manganese deposits within restricted Basins of the southeastern Yangtze Platform, China: Constraints from geological and geochemical evidence[J]. *Ore Geology Reviews*, 75: 76-99.
- Yu W C, Algeo T J, Du Y S, et al. 2016. Genesis of Cryogenian Datangpo manganese deposit: Hydrothermal influence and episodic post-glacial ventilation of Nanhua Basin, South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 459: 321-337.
- Yu W C, Polgári M, Gyollai I, et al. 2019. Microbial metallogenesis of Cryogenian manganese ore deposits in South China[J]. *Precambrian Research*, 322: 122-135.
- Yu W C, Polgári M, Fintor K, et al. 2021a. Contribution of microbial processes to the enrichment of Middle Permian manganese deposits in northern Guizhou, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 136: 104259.
- Yu W C, Polgári M, Gyollai I, et al. 2021b. Microbial metallogenesis of Early Carboniferous manganese deposit in central Guangxi, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 136: 104251.
- Zhang B, Cao J, Liao Z W, et al. 2021. Dynamic biogeochemical cycling and mineralization of manganese of hydrothermal origin after the Marinoan glaciation[J]. *Chemical Geology*, 584: 120502.
- Zhang B, Cao J, Hu K, et al. 2022. Microbially-mediated Mn redox cycling and Mn carbonate precipitation in the Marinoan glacial aftermath, South China[J]. *Global and Planetary Change*, 217: 103950.
- Zhang B, Cao J, Hu K, et al. 2024a. Manganese cycling driven by fluctuating redox chemocline in the Ediacaran ocean[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 129(12): e2024JB029914.
- Zhang B L, Wang C L, Robbins L J, et al. 2020. Petrography and geochemistry of the Carboniferous ortokarnash manganese deposit in the western Kunlun mountains, Xinjiang province, China: Implications for the depositional environment and the origin of mineralization[J]. *Economic*

Geology, 115(7): 1559-1588.

Zhang Y, Liao Z W, Huang Q, et al. 2024b. Extensive Oceanic Anoxia during the Early Cambrian: Evidence from Mn-carbonate and alabandite deposition in the northwestern Yangtze margin, South China[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 655: 112549.

Zhang Y, Liao Z W, Huang Q, et al. 2025. Microbe-forced Mn-carbonate direct precipitation in Ediacaran micro-stromatolites of South China[J]. Global and Planetary Change, 245: 104658.

Zhong S J, Mucci A. 1995. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(3): 443-453.

Study on the Genesis of the Magong Manganese Deposit on the Northwestern Margin of the Yangtze Platform

CAI JiMin¹, WU ChunZhang², CHENG WenBin¹, CHEN Hao², LANG XingHai¹, RAN Bo¹, ZHOU KeYu², PENG JianHua², WAN PingYi², WANG Chuan², XU WenLi¹, SONG ZiHang¹, JIN Shan¹, LI MengLin¹, ZHONG YanFei¹

1. College of Earth and Planetary Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

2. The 5th Geological Brigade of Sichuan, Chengdu 610081, China

Abstract: [Objective] The Early Cambrian Longmenshan tectonic belt hosts a series of sedimentary manganese deposits; however, their material sources, sedimentary environment, and precipitation mechanisms remain controversial. This study takes the Magong manganese deposit as an example, aiming to provide an in-depth discussion on the metallogenic model and precipitation mechanisms of this ore district and offering a theoretical basis for research on sedimentary manganese deposits within this tectonic belt. [Methods] Electron microscopy and electron probe microanalysis were employed to analyze the characteristics of mineral assemblages and the particle size distribution of framboidal pyrite. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were used to determine the whole-rock major and trace element contents. Based on these analyses, the material sources, sedimentary environment, manganese precipitation mechanisms, and metallogenic processes of the Early Cambrian Magong manganese deposit on the northern margin of the Longmenshan tectonic belt were systematically investigated. [Result] Petrographic and mineralogical studies reveal that the manganese carbonate ore layers, pyrite layers, and siliceous rocks in the Magong manganese deposit are rhythmically interbedded. The primary manganese-bearing minerals include kutnohorite with microbial textures and alabandite, followed by psilomelane and pyrolusite. The gangue minerals consist of framboidal pyrite, organic matter, quartz, and dolomite. Major and trace element analyses show no significant positive correlation between MnO and Al₂O₃. Samples fall into the hydrothermal end-member in discrimination diagrams such as SiO₂-Al₂O₃, (Co+Cu+Ni)×10-Fe-Mn, and (Zr+Y+Ce)×100-(Cu+Ni)×15-(Fe+Mn)/4. Most samples exhibit Fe/Ti>20 and Al/(Al+Fe+Mn)<0.35, further indicating that the ore-forming materials were primarily derived from submarine hydrothermal activity. Enriched EFU (Enrichment Factor U) and EFMo (Enrichment Factor Mo) values, along with EFMo/EFU>1, suggest a weakly restricted to restricted paleo-hydrodynamic environment. The stringent conditions required for the

Foundation: The 2025 Science and Technology Project of the Sichuan Provincial Bureau of Geological and Mineral Exploration and Development, No. SCDZ-KJXM202503; The Special Project of the Sichuan Provincial Bureau of Geological and Mineral Exploration and Development, No. SCDZ-KJXM202407; The Science and Technology Support Project for the New Round of Mineral Exploration Breakthrough Strategic Action of the Ministry of Natural Resources, No. ZKKJ202427; Natural Science Foundation of Sichuan Province, No. 2024NSFSC1954; The Government Investment Geological Exploration Project of Sichuan Province, No. DZ202312; The 2022 National Key Research and Development Plan of China's Ministry of Science and Technology, No. 2022YFC2905002-1. Corresponding author: WU ChunZhang, E-mail: 412213044@qq.com; CHENG WenBin, E-mail: haitianysu@126.com.

formation of alabandite, the presence of synsedimentary framboidal pyrite ($<6\ \mu\text{m}$), and multiple geochemical indicators (e.g., V/Mo-Mo, V/Cr, Ni/Co, and V/(V+Ni)) collectively reflect that the Magong manganese deposit was formed in a relatively dynamic dysoxic-suboxic-euxinic environment. Euhedral-to-subhedral organic matter and extremely high EFMo, EFP, and EFCd values indicate high paleoproductivity conditions. **[Conclusion]** The geochemical characteristics suggest that the ore-forming materials of the Magong manganese deposit were primarily derived from submarine hydrothermal activity. The manganese carbonate ores were enriched in a dynamic shelf-slope environment under dysoxic-suboxic-euxinic conditions. High paleoproductivity provided the material basis for the mineralization through water column stratification under the "sulfide wedge" model. The presence of microbial-textured kutnohorite, abundant organic matter, and framboidal pyrite indicates that the manganese precipitation process was significantly influenced by bacterial sulfate reduction (BSR) and extracellular polymeric substances (EPS): the BSR process provided HCO_3^- for the formation of manganese carbonates and H_2S for the generation of pyrite and alabandite; the EPS secreted by bacteria provided adsorption sites for Mn^{2+} , Mg^{2+} , and Ca^{2+} , promoting the precipitation of kutnohorite. During the mineralization process, iron and manganese were separated because of differences in their geochemical behaviors. This study provides new evidence for understanding the genesis of sedimentary manganese deposits in the Longmenshan tectonic belt and further refines the precipitation mechanism of sedimentary manganese ores within this metallogenic belt.

Keywords: Magong manganese deposit; early Cambrian; source of ore-forming minerals; sedimentary environment; Mn precipitation mechanism