

沉积锰矿成矿过程中铁锰分离与富锰矿形成机制*

张连昌¹, 李文君¹, 董志国¹, 李文^{1,2}, 徐一帆¹, 高炳宇¹, 王长乐¹, 朱明田¹

(1 中国科学院地质与地球物理研究所, 岩石圈演化与环境演变全国重点实验室, 北京 100029;

2 中国地质大学, 北京 100083)

摘要 沉积型锰矿和沉积(变质)型铁矿在地球历史上具有明显的时控特征, 前者集中形成于古元古代、新元古代和显生宙, 后者主要形成于古元古代大氧化事件之前和新元古代; 在空间上可表现为数百公里至上千公里的铁、锰分离。铁、锰分离的控制因素主要包括: ① 锰与铁元素的地球化学行为不同, 如在 $\text{pH}>7.78$ 时锰单独沉积, pH 值在 6.5~8.0 之间铁、锰可同时沉淀, $\text{pH}<7.78$ 铁则单独沉淀; ② 原始含铁、锰物质溶解度的差异引起铁、锰浸出率的不同; ③ 海洋氧化还原环境的变化; ④ 早期黄铁矿在缺氧还原条件下的优先沉淀; ⑤ 来自陆源的可溶性 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 在海水介质中, 由于胶体或有机颗粒吸附和自身氧化作用能力的不同。综合研究表明铁锰分离是锰沉积成矿的必经过程, 不同沉积锰矿床的铁、锰分离程度(Mn/Fe 值)差异较大, 海洋环境中的铁、锰分离和富锰成矿过程主要受控于次氧化条件下铁的优先氧化或缺氧硫化条件下黄铁矿的大量沉淀。

关键词 Mn/Fe 比值; 铁锰分离; 富锰矿床; 沉积成矿机制; 沉积锰矿床

中图分类号: P611.2²; P618.32

文献标志码: A

Iron-manganese separation and formation mechanism of manganese-rich ore during ore-forming processes of sedimentary manganese deposit

ZHANG LianChang¹, LI WenJun¹, DONG ZhiGuo¹, LI Wen^{1,2}, XU YiFan¹, GAO BingYu¹,

WANG ChangLe¹ and ZHU MingTian¹

(1 State Key Laboratory of Lithospheric and Environmental Coevolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2 China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract

Sedimentary manganese deposits and sedimentary (metamorphic) iron deposits show significant time-controlled characteristics in earth history, the former mainly concentrated in the Paleoproterozoic, Neoproterozoic and Phanerozoic, while the latter mainly formed before the Great Oxidation Event in the Paleoproterozoic and Neoproterozoic. In space, the separation of iron and manganese can be hundreds to thousands of kilometers. The control factors of iron and manganese separation mainly include: ① The geochemical behavior of manganese and iron is different, such as manganese deposition alone when $\text{pH}>7.78$, iron and manganese can be precipitated simultaneously between pH 6.5 and 8, and iron can be precipitated separately when $\text{pH}<7.78$; ② The difference in solubility of the original Fe-Mn substance leads to the difference in the leaching rate of Fe-Mn; ③ Changes of marine redox environment; ④ Preferentially precipitation of early pyrite under hypoxic reduction conditions; ⑤ Soluble Fe^{2+} and Mn^{2+} from terrestrial sources are different in the seawater medium due to the adsorption and self-oxidation of colloidal or organic particles. Comprehensive studies show that Fe-Mn separation is a necessary

* 本文得到国家重点研发计划项目(编号:2022YFC2903502)和国家自然科学基金项目(编号:U1703242,42302081)联合资助

第一作者简介 张连昌,男,1959年生,研究员,博士生导师,主要从事矿床地质和成矿规律研究。Email: lc Zhang@mail.iggcas.ac.cn

收稿日期 2024-11-23;改回日期 2025-01-20。孟秋熠编辑。

process for manganese deposition and mineralization, and the degree of Fe-Mn separation (Mn/Fe value) varies greatly among different sedimentary manganese deposits. Fe-Mn separation and manganese-rich mineralization processes in marine environment are mainly controlled by preferential oxidation of iron under secondary oxidation conditions or mass precipitation of pyrite under anoxic vulcanization conditions.

Key words: Mn/Fe ratio, separation of iron and manganese, manganese-rich deposit, sedimentary metallogenic mechanism, sedimentary manganese deposit

矿床学家在研究沉积型锰矿床中,除了关注锰品位外,铁、磷和硫的含量也是需要重视的问题,因为优质富锰矿首先需要高锰而低铁。对大量沉积锰矿床资料的统计,发现大部分沉积锰矿具有低铁富锰的特征,而少部分锰矿铁的含量较高,其中有什么规律性,其形成条件和原因又如何,是迫切需要研究的问题。

在地质过程中,由于铁和锰的地球化学行为具有一定相似性,经常见到二者密切共生。在中国已查明的主要锰矿床中,高铁锰矿($Mn/Fe < 3$)占35%,另有含铁锰矿($Mn/Fe < 1$)数千万吨(姚敬劬,1995)。针对这种情况,除在加工技术上综合利用高铁锰矿外,应积极寻找优质的低铁富锰矿。因此研究锰矿床成矿过程中铁、锰的分离条件是重要课题之一。

由于沉积型锰矿的形成与古海洋环境关系密切,而古海洋化学环境与地球气候、板块构造活动和生物演化等具有紧密的联系,因此针对富锰矿层开展沉积学、年代学、地球化学和生物地质学等多学科交叉研究,不但可以深入认识优质锰矿床的形成过程,还为深入探索地球板块活动、海洋环境演化、生命过程等一系列重大基础地质问题提供难得的机遇。

最早研究铁、锰分离的是著名地球化学家 Krauskopf,他发表的《次生过程中锰从铁分离》一文认为除去地区性的特殊因素以外,铁锰分离是由于不同的氧化作用和溶解作用所致(Krauskopf, 1957)。中国学者关广岳等(1987)较早注意到铁、锰分离与锰的富集这个问题,他们认为铁、锰分离是锰矿床形成的一个先决条件,其 Fe/Mn 比值的高低主要取决于沉积时的地球化学环境。之后,王成厚(1986)、任志民(1987)、鲍根德(1989)、姚敬劬(1995)、骆华宝(2002)、吴承泉等(2015)和董志国等(2021)从海洋环境、热力学、实验分析、生物学、选矿与冶金学等不同角度分析了铁、锰分离程度对沉积锰矿形成过程的重要性。

本文从地球宏观演化、铁锰矿体(床)共存和铁

锰矿石伴生等不同角度,列举了不同条件下沉积锰矿的地质特征,综合分析了分离对沉积锰矿,尤其是富锰矿的影响,揭示了铁、锰分离的内因和外因条件及其主要的控制因素。

1 宏观尺度的铁锰集中分布与分离特征

沉积型锰矿和沉积变质型铁矿(也称条带状铁建造或BIF型铁矿)具有明显的时控性。全球范围内大规模BIF型铁矿主要形成于古元古代大氧化事件(GOE)之前(2.85~2.45 Ga)和新元古代2个峰期。统计表明,铁建造形成高潮(2.80~2.45 Ga)与新太古代整体缺氧与局部的“氧气微风(whiffs)”(Lyons et al., 2014)相关,而古元古代大氧化事件(GOE, 2.45~2.20 Ga)期间则是BIF型铁矿的低潮(图1, Bekker et al., 2010; 2014; Lyons et al., 2014)。而在1.80 Ga之后基本消失,但在新元古代氧化事件(NOE)之前及之后又有2次小规模出现。

大规模沉积锰矿主要在GOE和NOE期间发生,但近期研究发现中元古代锰矿也有较大规模的沉积锰矿出现(图1),这可能主要与大气和海洋氧气的幕式提升有关。

BIF型铁矿占世界铁矿总资源的80%以上(Bekker et al., 2010),主要分布于古老克拉通新太古代—古元古代分布区,例如北美Superior、南非Transvaal、澳大利亚Hamersley和中国华北克拉通等地区。新元古代BIF型铁矿主要分布于少数几个克拉通和造山带地区。中国BIF型铁矿广泛分布于华北克拉通地区,例如鞍山-本溪、冀东、鲁西、五台-吕梁、固阳、舞阳-霍邱等(张连昌等,2012),该类铁矿占中国铁矿资源量的55%(Li et al., 2014)。中国鞍山-本溪和冀东地区BIF型铁矿主要形成于2.60~2.50 Ga、鲁西含铁变质沉积岩形成于2.80~2.50 Ga左右(Zhang et al., 2012),山西吕梁地区BIF型铁矿主要形成于2.30~2.20 Ga(Wang et al., 2015)。1.80 Ga之后大规模的BIF型铁矿消失,新元古代晚期BIF型

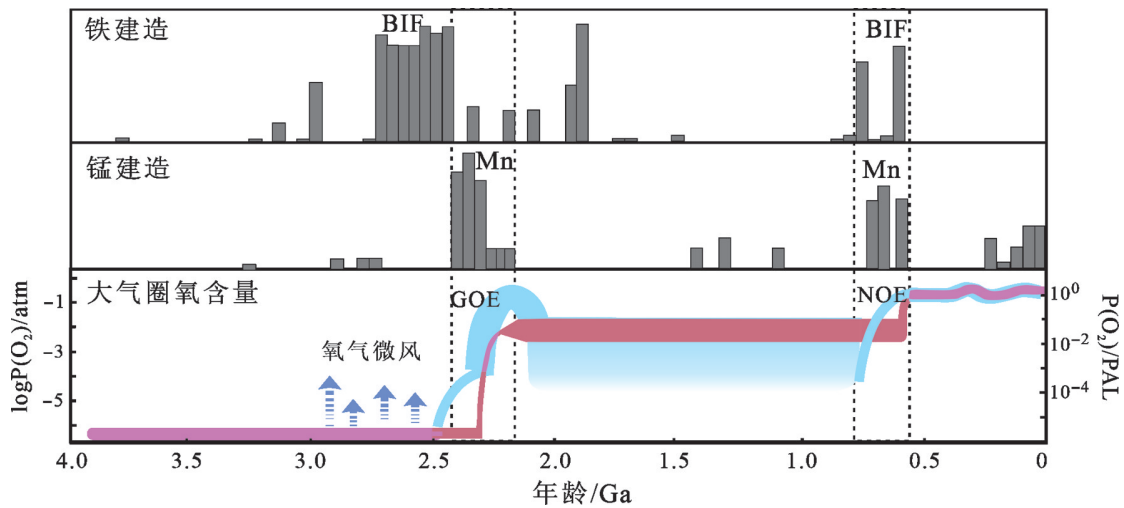


图1 地球历史时期铁、锰建造与2次大氧化事件(GOE与NOE)的关系示意图

紫红色为经典的大气氧化的“两阶段模式”,蓝色为可能新的替代模式(据 Bekker et al., 2010; 2014; Lyons et al., 2014)

Fig. 1 Schematic diagram of the relationship between iron and manganese Formations and two great oxidation events (GOE and NOE) in earth history

Burgundy represents the classic "two-stage model" of atmospheric oxidation, while blue represents a possible new alternative model(after Bekker et al., 2010; 2014; Lyons et al., 2014)

铁矿在全球再次出现(Klein, 2004),例如加拿大Rapitan、巴西Urucum和中国新余和富禄地区也有分布。新元古代BIF型铁矿多形成于海平面下降的成冰期,如加拿大维多利亚岛的铁矿(Macdonald et al., 2010)和中国南方的新余式铁矿(Wei et al., 2018)。

沉积型锰矿虽然在太古代也有零星发育,但首次大规模出现是在第一次大氧化事件期间,在时间上与含铁建造的高峰互为替补。全球锰矿主要分布在南非、乌克兰、巴西、澳大利亚、印度、中国和加蓬等地区(表1),其中全球最大的南非卡拉哈里(Kalahari)锰矿田大规模出现是在第一次大氧化事件期间,该锰矿田可采锰矿石量高达80亿吨,平均品位为20%~48%(Tsikos et al., 2003)。研究表明,该锰矿田赋存于古元古界Hotazel组,其形成年龄大约为2.40 Ga(Beukes et al., 2016);锰矿层与BIF型铁矿互层产出,反映了周期性的海进-海退过程(图2)。锰矿石中Ce的负异常和低 $\delta^{57}\text{Fe}$ 同位素特征反映了锰矿形成时古海洋浅层海水处于氧化状态(Bau et al., 1998)。新元古代是全球范围内第二次海相沉积型锰矿床集中发育期,该期锰矿多形成在冰期之后的温室环境,较少在冰期形成,如中国的大塘坡式锰矿(Yu et al., 2016)。虽然新元古代沉积型锰矿在巴西、纳米比亚、中国、印度、摩洛哥均有发育(Roy, 2006),但以中国大塘坡式锰矿和巴西Urucum锰矿

规模最大。Maynard(2014)通过系统总结,认为全球80%以上沉积型锰矿形成于古元古代(2.40~1.80 Ga)和新元古代(800~600 Ma)。

新太古代时,植物光合作用促使表层海水形成少量氧气并在局部沉积盆地中形成氧化还原分层的海水,在这种环境下,由于铁比锰更易于氧化,因此,首先发育富铁沉积,但无沉积型锰矿形成。古元古代大气中氧含量的增加使古海洋表层海水氧化,并形成大规模氧化还原分层的古海洋结构,这一时期大规模锰矿的形成即被认为与这种分层的海水结构密切相关(Bekker et al., 2014)。

统计表明(表1),中国锰矿中含铁量与成矿时代有关,并出现一定的周期性。蓟县系、泥盆系与二叠系中的锰矿多为高铁锰矿,如辽西瓦房子锰矿 $w(\text{Fe})$ 达为5.50%~24.60%,平均为10.1%,Mn/Fe比值介于1~2,平均1.5,表现出高铁的特征(Fan et al., 1992);与其相间的等时代形成的锰矿一般为高铁锰矿,如南华系、奥陶系、石炭系的锰矿一般为高铁锰矿(姚敬劬, 1995)。在南华纪锰矿中发现, $w(\text{Fe})$ 的仅为1.150%~7.189%,平均为2.80%,Mn/Fe比值介于1.90~26.40,平均8.90,表现出高铁的特征,表明此时段锰矿形成过程中存在强烈的铁、锰分异(吴承泉等,2015)。

区别于沉积型铁矿,沉积型锰矿在显生宙也广泛发育,锰矿的形成一方面与沉积型铁矿类似受控

表1 全球不同时期典型沉积碳酸锰矿床的 $w(\text{Mn})$ 与 Mn/Fe 比值统计表Table1 Statistical table of $w(\text{Mn})$ and Mn/Fe ratio of typical sedimentary manganese carbonate deposits in different periods worldwide

时代	矿床名称	位置	主要矿石矿物	$w(\text{Mn})/\%$	Mn/Fe	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}(\text{PDB})$	参考文献
第四纪以来	Gotland	波罗的海	锰白云石、硫锰矿	nr	nr	-9.53	Burke et al., 2002
	Landsort	波罗的海	钙菱锰矿、硫锰矿、磷酸锰	nr	nr	-25.2~-14	Suess, 1979
	法恩湾	苏格兰	氧化物结核	5~10	nr	-5.8	Calvert et al., 1996
早渐新世	Nikopol	乌克兰	菱锰矿、锰方解石	26	4.5	-24.6~-4.9	Kuleshov, 2017
晚侏罗世	Molango	墨西哥	菱锰矿、锰白云石	28	5	-15	Okita et al., 1992
早侏罗世	Úrkút	匈牙利	菱锰矿	26~42	3~4	-16.8	Polgári et al., 2012
侏罗纪	Buckeye	美国加州	菱锰矿	27	50	-54~-16.6	Hein et al., 1987
中二叠世	南茶	中国贵州	菱锰矿	26	nr	-12.5~-6.1	江冉等, 2016
石炭纪	玛尔坎苏	中国新疆	菱锰矿	42	58	-23.3~-13.2	张连昌等, 2022
石炭纪	昭苏	中国新疆	菱锰矿	25	30		Dong et al., 2022
晚奥陶世	三通沟北	中国青海	含钴菱锰矿	20	10	-20~-5.0	李文等, 2024
晚奥陶世	轿顶山	中国四川	含钴菱锰矿	32	8	-14~-7.8	Fan et al., 1999
中奥陶世	桃江	中国湖南	菱锰矿、钙菱锰矿	21	10	-9~-22	饶雪峰等, 1990
早寒武世	天台山	中国陕西	菱锰矿	18	11.4	平均-7	Hein et al., 1999
成冰纪~650 Ma	高燕	中国四川	菱锰矿	26	14	-4.9	Fan et al., 1999
成冰纪~660 Ma	民乐	中国湖南	菱锰矿	20	8	-11.3~-8.6	Xiao et al., 2017
成冰纪~660 Ma	大塘坡式	中国贵州	菱锰矿, 有机碳平均为2.81%	10~28	4~5	-7~-10	周琦等, 2016
新元古代	Adilabad	印度	菱锰矿	40	>10	-6.86~-4.44	Gutzmer et al., 1998
中元古代~1.2 Ga	瓦房子	中国辽宁	菱锰矿、锰白云石	16~33	1~2	-3.9~-10.5平均-6.5	Fan et al., 1999
中元古代	青砂沟	中国甘肃	菱锰矿	10~20	2~3		张连昌等, 2024
1.8~2.0 Ga	Morro da Mina	巴西	菱锰矿	15~33	3~16	-20.8~-14.5	Cabra et al., 2019
2.3 Ga	Moanda	加蓬	菱锰矿、锰白云石	<15	2.2~15	-16	Beukes et al., 2016
~2.2 Ga	Serra do Navio	巴西	菱锰矿、锰白云石	40	28	-9.4~-4.3	Chisonga et al., 2012
~2.2 Ga	Nsuta	加纳	菱锰矿、锰白云石	36	36	-5±2	Nyame et al., 2002
~2.4 Ga	Kalahari	南非	褐锰矿、黑锰矿、锰白云石	30~38	8~10	-12~-8	Beukes et al., 2016
~2.95 Ga	Sinqeni组	南非	富锰碳酸盐、BIF型铁矿	1.8~5.9	0.05~0.5	nr	Planavsky et al., 2014

注: nr表示未报道; $w(\text{Mn})$ 和 Mn/Fe 值取参考文献的平均值。

于全球范围的古海洋-古气候环境,另外一方面也受到区域性沉积盆地水体化学性质等因素的影响(徐林刚, 2020)。一般地,显生宙BIF型铁矿消失,取而代之的鲕粒状含铁建造以奥陶系—泥盆系和侏罗系—古近系为主,与沉积型锰矿床、VMS型多金属矿床以及黑色页岩在形成时代上具有某些一致性,反映了铁和锰的成矿过程受海洋缺氧事件、温室环境、火山作用等综合因素影响(Bekker et al., 2014)。

统计表明,显生宙海洋缺氧事件与锰矿沉积可同时发生,如摩洛哥Imini-Tasdremt锰矿与该时期缺氧事件都发生在93 Ma左右(Force et al., 1986; Jenkyns, 2010),说明局部受限制的沉积盆地因氧化还原分层同样能导致大型沉积型锰矿的形成。有的由于海水化学性质变化会形成矿物相分带,如乌克兰的Nikopol超大型锰矿床,从近海岸到远海岸,可划分为

氧化物相、氧化物和碳酸盐混合相,以及碳酸盐相,这种矿物相分带现象反映了沉积环境从近岸的氧化环境向远岸的还原环境过渡的特征(Kuleshov, 2017)。

2 矿带(矿区)尺度锰的富集与铁锰分离特征

在大致同一时代,铁、锰大规模空间上的分离可表现为数百至上千公里的铁、锰成矿分带(姚敬劬, 1995),推测可能是海底热液系统经过长距离迁移后的远端沉积效应(Maynard, 2010)。例如,桂西大新和桂平一带上泥盆统为海相硅质碳酸盐建造,产有大型碳酸盐型沉积锰矿,向北到湘南道县和郴县一带出现了含锰的铁矿床,至邵阳-茶陵一线及以北地区,包括湘西鄂西一带,为宁乡式铁矿的主要产区(姚敬劬, 1995)。上泥盆统下雷式锰矿、兰山式铁锰

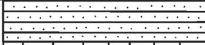



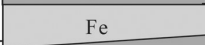



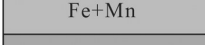
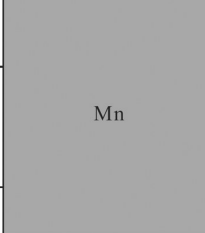
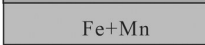
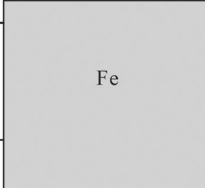


组	深度/ m	柱状图	岩性及主要特征
Kalahari 组	0		主要由砂岩、钙质砾岩、含黏土钙质砾岩
			灰岩
Hotazel 组 (2.4 Ga)	20		条带状铁建造
			上部锰矿体一般几米厚, 矿石特征与同下矿体
	40		铁建造
			中部锰矿体一般几米厚, 矿石特征同下矿体
	60		铁建造
			岩墙
	60		富锰铁建造
	80		下部锰矿体, 下层矿最厚可达45 m 锰矿层内微晶褐锰矿(含w(Mn) 50%~58%)为主, 另含锰白云石、锰方解石、黑锰矿等矿物的含量在垂向上具有韵律性变化
100		富锰铁建造	
120		条带状铁建造, 主要由条带状含铁(锰)建造组成, 主要岩性条带为状磁铁矿-石英岩或赤铁矿-石英岩	
140		燧石和铁建造互层	
Ongeluk 火山岩	160 180		主要由玄武质、安山质火山熔岩组成, 厚度大于1000 m

图2 南非卡拉哈里锰矿与BIF型铁矿关系柱状图(据 Beukes et al., 2016 修编)

Fig.2 Comprehensive bar chart of the relationship between Kalahari manganese ore and BIF in South Africa (modified from Beukes et al., 2016)

矿与宁乡式铁矿也表现为空间上的分带性。西昆仑玛尔坎苏沉积型锰矿可能与昆盖山一带的块状硫化物矿床为同一成矿系统, 海底热液喷出的大量铁质以硫化物形式富集在昆盖山一带, 而锰元素继续向西迁移至适宜环境独立沉积成矿。西天山昭苏沉积型锰矿的物质来源为式可布台一带, 喷出的热液流体在逐步氧化的环境中先沉淀形成式可布台赤铁矿型铁矿床, 而锰元素则继续向西迁移至昭苏一带独立沉积形成锰矿(董志国等, 2021)。

在一个矿田或矿床范围内, 若同时有铁矿和锰矿生成, 则往往是铁矿在下、锰矿在上。矿田范围内铁、

锰分离在遵义锰矿表现得较为突出。该区上二叠世泻湖盆地中同时有锰矿、铁锰矿和铁矿产出, 并自盆地中心向边缘依次出现菱锰矿相带, 铜锣井和冯家湾为铁锰矿混合相带, 源村和龙坪为含锰铁黏土相带(图3)。矿床中铁、锰分离以乐平花亭锰矿为代表, 该矿区锰矿体、铁锰矿体和铁矿体呈似层状、透镜状产于黄灰岩的底部, 直接覆盖在双桥山群变质岩的不整合面上, 由浅部向深部分别出现锰矿体、铁锰矿体和铁矿体, 其中, 铁锰矿体和铁矿体直接相连(图4)。

新疆西天山莫托萨拉沉积型铁锰矿, 产于石炭系阿克苏依组含矿亚组中, 上部是锰矿层, 夹赤铁矿

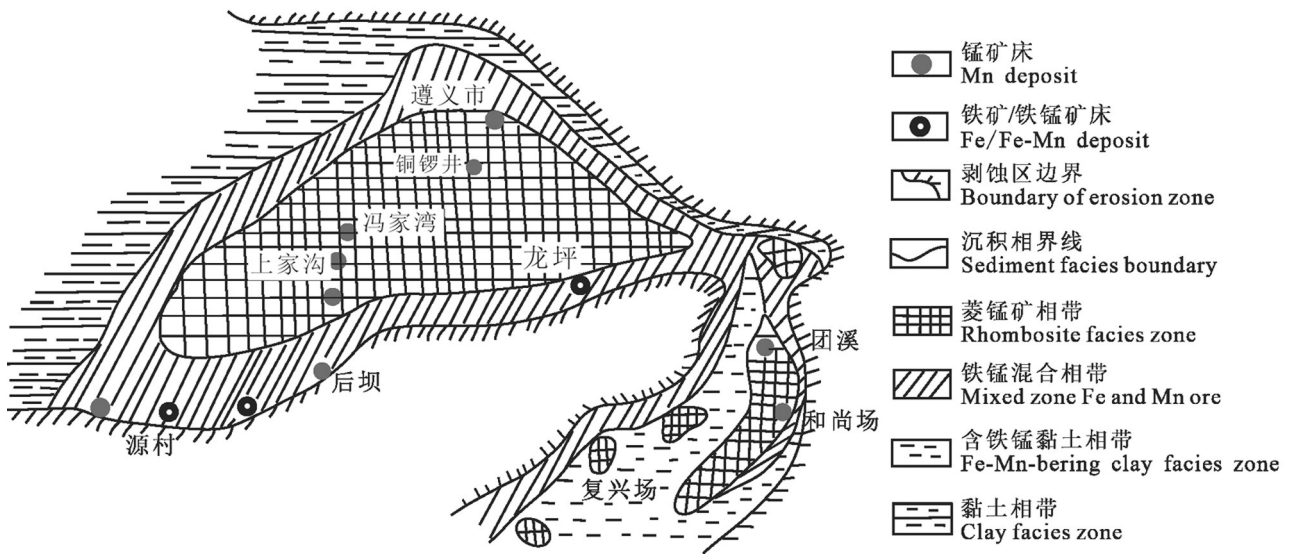


图3 遵义锰矿田铁锰矿体分布示意图(据姚敬劬,1995)

Fig. 3 Distribution of iron-manganese orebody in the Zunyi Manganese field (according to Yao, 1995)

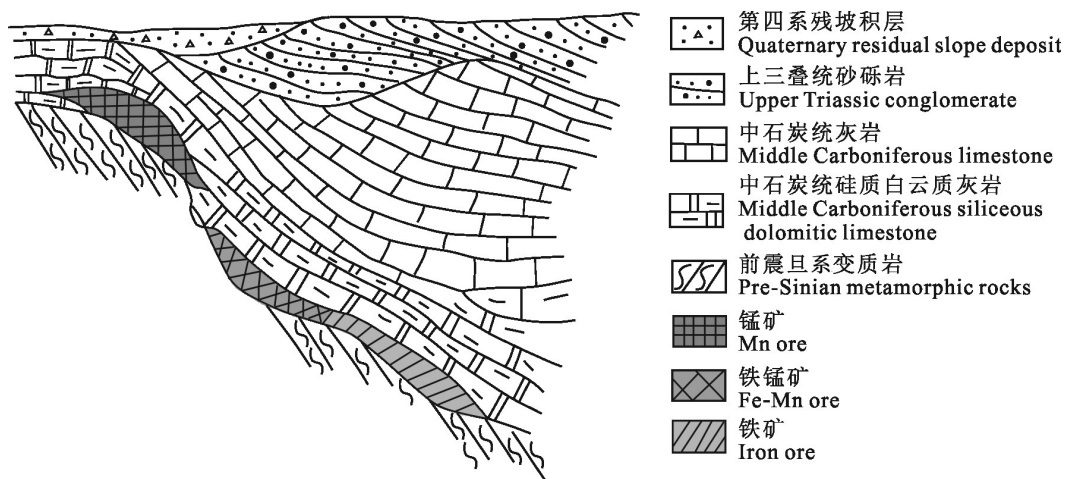


图4 乐平地区花亭锰矿剖面示意图(据姚敬劬,1995)

Fig. 4 Section diagram of the Huating manganese deposit in Leping area (according to Yao, 1995)

及碧玉岩层,下部由赤铁矿夹硅质岩、砂岩、粉砂岩组成,上下之间夹有数米含铁砂岩、细砂岩,代表了较短的时间间隔(图5)。

3 铁锰分离的主要控制因素

3.1 锰与铁元素地球化学特性

铁、锰在化学元素周期表上是2个毗邻的过渡金属,一个电子之差造成了铁、锰共性中存在若干差异,显示出各自的特性。铁、锰元素的共性是变价

性,在不同的氧化还原环境中可以出现不同价态的铁(Fe^{2+} 、 Fe^{3+})、锰(Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+})化合物。这是在自然界铁锰矿物无所不在的主要原因,铁尤其明显。铁与氧、硫具有很强的亲和力,这就造成了“无铁不成矿”的普遍规律。锰与氧的亲和力远远超过硫,据初步统计,锰的氧化物(含氢氧化物)数量约为锰的硫化物数量的15倍(Force et al., 1991)。所以,锰矿物的分布范围比铁窄得多,这说明铁、锰的地球化学属性是有差别的,其结果有利于铁、锰分离。

锰是在地壳中丰度较高的元素,在主要造岩矿

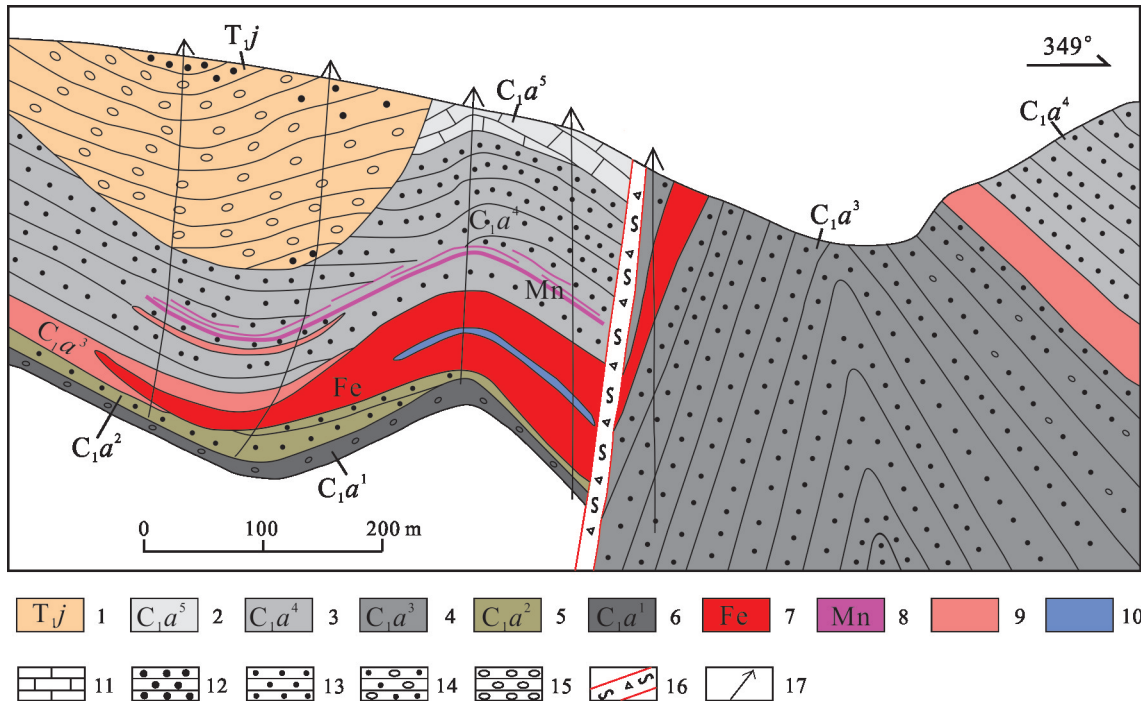


图5 西天山莫托萨拉铁锰矿地质剖面图(据董志国等,2021)

1—下三叠统尖山沟组;2—下石炭统阿克沙克组第五岩性段;3—下石炭统阿克沙克组第四岩性段;4—下石炭统阿克沙克组第三岩性段;5—下石炭统阿克沙克组第二岩性段;6—下石炭统阿克沙克组第一岩性段;7—铁矿;8—锰矿;9—铁碧玉;10—硅质岩;11—结晶灰岩;12—粗砂岩;13—细砂岩;14—含砾砂岩;15—砾岩;16—断裂破碎带;17—钻孔

Fig. 5 Geological profile of the Motosala Iron-manganese deposit in the West Tianshan Mountains (according to Dong et al., 2021)

1—Lower Triassic Jianshanguo Formation; 2—The fifth lithologic member of the Lower Carboniferous Akshake Formation; 3—The fourth lithologic member of the Lower Carboniferous Akshake Formation; 4—The third lithologic member of the Lower Carboniferous Akshake Formation; 5—The second lithologic member of the Lower Carboniferous Akshake Formation; 6—The first lithologic member of the Lower Carboniferous Akshake Formation; 7—Iron ore body; 8—Manganese ore body; 9—Iron jasper; 10—Siliceous rock; 11—Crystalline limestone; 12—Coarse sandstone; 13—Fine sandstone; 14—Pebbled sandstone; 15—Conglomerate; 16—Fracture zone; 17—Drill hole

物中主要以 Mn^{2+} 形式存在, 经过风化和水解, 通过河流搬运至海洋。同时, 锰还可来源于海底热液 (Maynard, 2010)。只有在强氧化弱碱性的海水条件下, Mn^{2+} 向 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 转化, 并形成锰的氧化物和氢氧化物沉淀。锰也是一种重要的氧化还原敏感元素, 表生环境下锰的存在形式主要受控于体系的 E_h -pH 条件(图6), 在自然界的氧化水体中锰主要以氧化物形式发生沉淀, 在还原水体中一般会以 Mn^{2+} 形式溶解迁移 (Krauskopf, 1957; Hem, 1972)。现代氧化的大洋中锰以铁锰结核、水钠锰矿等形式赋存于深海盆地。古元古代时期锰建造主要以菱锰矿形式出现, 形成于弱碱性还原、富 CO_3^{2-} 环境。与铁相比, 锰具有更高的氧化还原电位, 因此铁比锰更易于氧化 (Calvert et al., 1996; Roy, 2006)。锰与铁相似而又不完全相同的地球化学行为决定了二者在地球第一次氧化事件前后可形成共同的 Fe-Mn 建造, 也可以

分别成矿, 且锰建造以菱锰矿为主。

铁是地球上丰度最高的变价元素, 以不同的价态(0,+2,+3)赋存于各类岩石矿物和海洋环境中, 并广泛参与多种地球化学和生物化学过程。BIF 型铁矿中的含铁矿物由磁铁矿、菱铁矿及少量含铁硅酸盐矿物组成。在现代氧化条件下, 水溶液中的 Fe^{2+} 很容易被氧化形成 $Fe(OH)_3$ 而沉淀。锰的地壳丰度值为 950×10^{-6} , 铁的地壳丰度值为 56.3×10^{-3} , 铁的丰度是锰的 60 倍, 或者说地壳的 $Mn/Fe=0.0869$, 锰要从充满铁的环境中分离富集形成锰矿, 锰至少需要富集 157 倍, 锰铁比至少要提高 177.5 倍 (姚敬勃, 1995)。

在海相锰矿沉积环境, 锰与铁的地球化学行为总体上呈现分异的趋势。在 $pH > 7.78$ 时, 锰单独沉积, pH 值在 6.5~8.0 之间, 铁锰可同时沉淀, $pH < 7.78$ 时, 铁可单独沉淀。

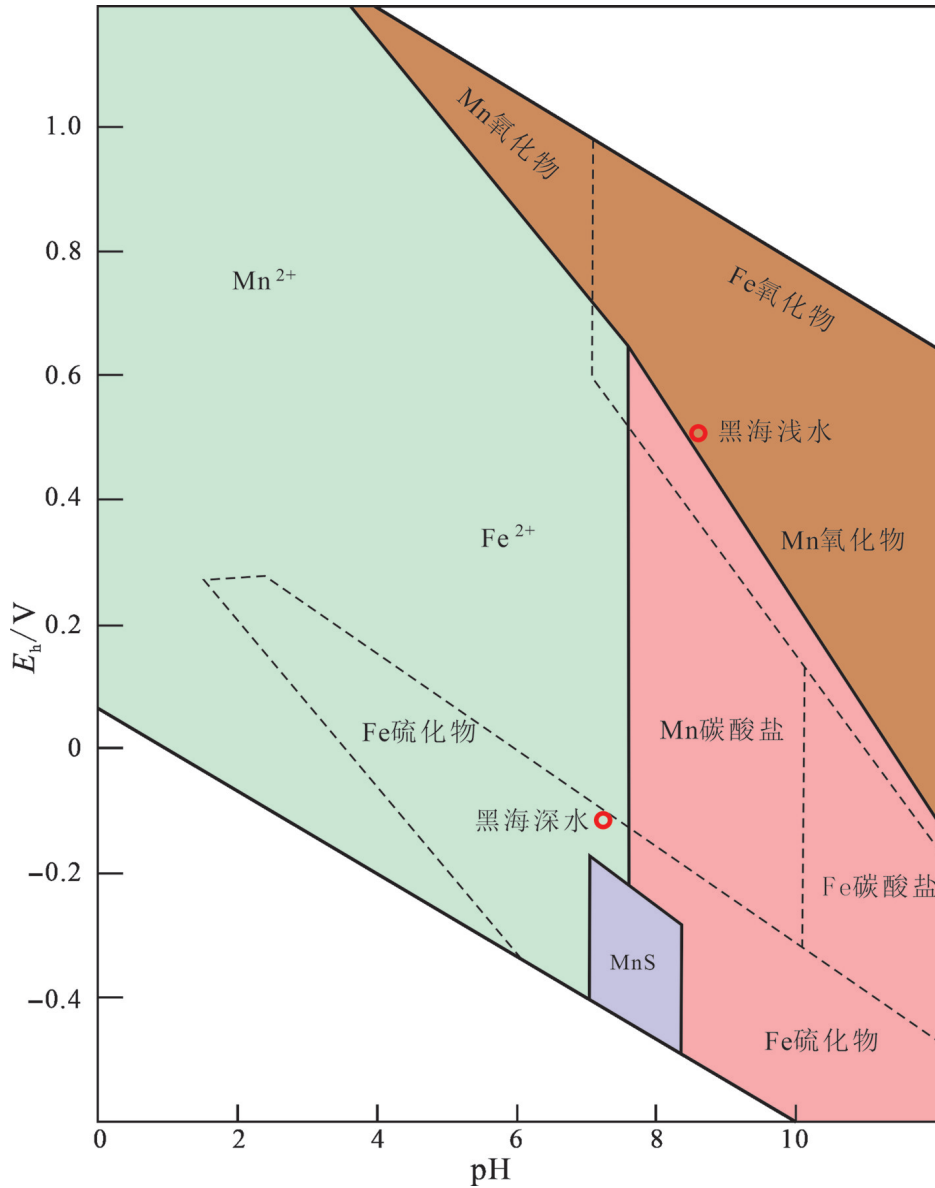


图6 自然条件下H₂O-Fe-Mn-CO₂-S体系综合相图

各组份浓度为现代黑海的实际浓度,虚线为铁各矿物相稳定域,红圈标注了黑海浅水和深水的E_h-pH条件,改自Hem, 1972; Force et al., 1991

Fig.6 Comprehensive phase diagram for H₂O-Fe-Mn-CO₂-S system in natural water

assuming elemental concentrations of the modern Black Sea. The dotted line enclose the stable region of iron mineral phases, the red circle indicates E_h-pH conditions in shallow and deep waters of the Black Sea, modified after Hem, 1972; Force et al., 1991

铁、锰的分离是形成沉积锰矿床的重要前提 (Roy, 2006; Maynard, 2010)。除 Fe 元素外, Cu、Co 和 Ni 元素在热液系统中能与硫化物发生强烈配位形成相应的硫化物相矿物; 与 Fe 不同, Mn 不易形成硫化物相矿物。因此, 在硫化物相矿物沉淀过程中, Mn²⁺ 仍存留在溶液体系中。结果造成一些金属元素在硫化物沉淀过程中发生了分离。例如, 在西昆仑奥尔托喀纳什锰矿床除锰外, 其他金属元素含量均

较低, 其原因可能是 Mn 元素沉积之前, 其他金属元素分离过程就已经发生。在玛尔坎苏锰矿带东南部下石炭统火山岩中发育的大量 VMS 矿床 (如阿克塔什和萨洛依铜矿含 22.06%±9.21% 铁和 2.52%±1.82% 铜) 就是佐证 (张连昌等, 2020)。因此, 在西昆仑奥尔托喀纳什矿区, 释放到海水中的热液流出可能具有 Fe、Cu、Co 和 Ni 浓度显著降低, 而 Mn 浓度显著升高之特征。这可以解释从海水中沉淀的原始 Mn³⁺、

Mn⁴⁺氧化物相前驱体中,为什么这些金属元素含量很低的原因。

3.2 溶解度与铁、锰分离

最早系统研究铁、锰分离的是著名地球化学家 Krauskopf(1957)提出的“次生过程中锰从铁的分 离”观点,他认为除去地区性的特殊因素以外,铁、锰 分离是由于不同的氧化作用和溶解作用所致。Hem (1972)曾对 H₂O-Mn-Fe-CO₂-S 系统中铁、锰的溶解度 进行过比较研究,获得与 Krauskopf(1957)同样的认识。关广岳等(1987)等认为锰矿石原生的或次生的 锰铁比值主要取决于成矿时的区域地球化学特征,诸 如锰和铁元素的丰度、成矿环境,而不象 Krauskopf (1957)所讲的那样单纯由于氧化作用造成的。当然,氧化作用是不可忽视的重要因素,它不但对提高 矿石质量起作用,而且对清除杂质(P、S)是有利的。

姚敬劬(1995)选择石英闪长岩、硅质岩、片岩、 碳酸盐岩 4 种岩性做铁、锰浸出试验,结果铁、锰浸 出试验有 2 种情况,片岩和硅质岩锰的浸出率分别 为 17.23% 和 20.41%,铁的浸出率只有 2.30% 和 5.58%。同时 Mn/Fe 比值从 pH=3 开始明显增大,到 pH=5 时达到最高值(图 7a、b)。而碳酸盐岩和石英 闪长岩不论何种 pH 值浸液中锰、铁分离都很差,Mn/ Fe 比是一条低值平缓的直线(图 7c、d)。浸出温度试 验表明铁、锰的浸出量随温度升高而同步增大,Mn/ Fe 比值保持稳定(图 8)。

上述结果表明,铁、锰从物源区被溶解浸出的过 程中铁、锰分离主要受物源区岩石类型及溶解 pH 值 的控制,片岩与硅质岩源区锰比铁优先浸出,铁、锰 出现明显的分离,浸出液中 Mn/Fe 比值大,有利于低 铁锰矿的形成,碳酸盐岩石与石英闪长岩,铁、锰以

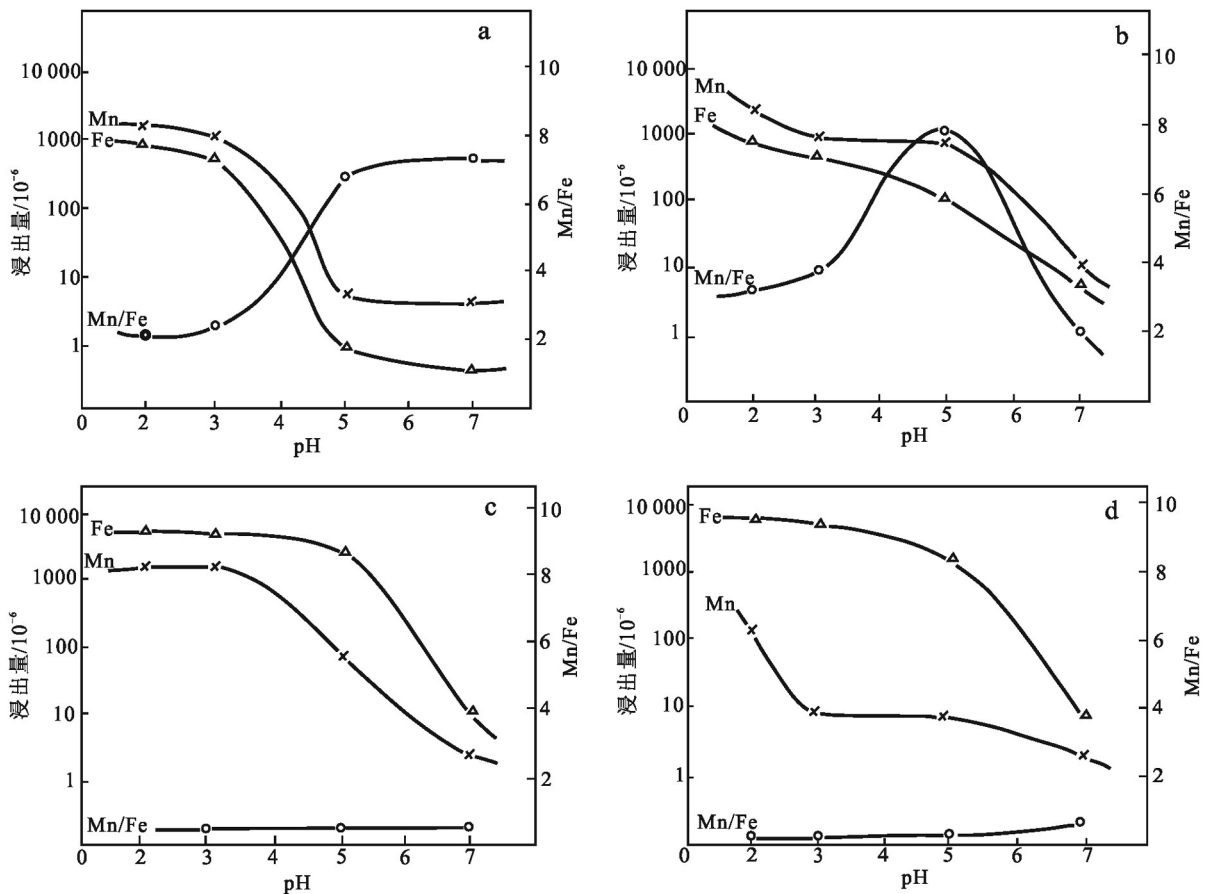


图 7 不同岩石在 T=30°C 时浸出液 pH 值、浸出量与 Mn/Fe 的关系图解(据姚敬劬,1995)

a. 片岩;b. 硅质岩;c. 碳酸盐岩;d. 石英闪长岩

Fig. 7 Diagram of the relationship between Mn/Fe and pH of leaching solution and leaching amount of different rocks at T=30°C (according to Yao, 1995)

a. Schist; b. Siliceous rock; c. Carbonate rock; d. Quartz diorite

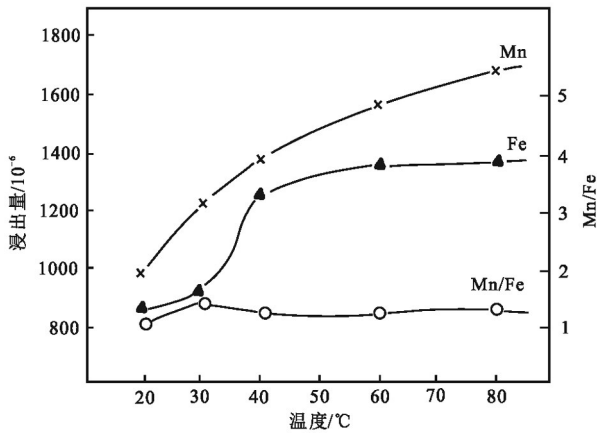


图8 pH=2时片岩铁、锰浸出量、Mn/Fe与浸出温度的关系
(据姚敬劬, 1995)

Fig. 8 The relationship between Fe and Mn leaching amount, Mn/Fe and leaching temperature of schist when pH=2
(according to Yao, 1995)

相同的浸出率浸出,不出现明显分离,浸出液中Mn/Fe比值小,不利于低锰铁矿的形成。同一种类石, pH=5左右时浸出量最大,因此,弱酸性环境是铁、锰分离的有利条件。同时发现, pH=7~9是铁、锰沉淀分离的最佳范围,在这一范围内,铁优先并很充分地沉淀,造成铁、锰的明显分离,可使溶液中的Mn/Fe比高达60~211(姚敬劬, 1995)。

3.3 海洋物理化学条件的变化

铁锰物质被带入沉积盆地后,由于各处沉积环境的差异或水体物理化学条件(E_h -pH)随时间改变而引起的铁、锰分离。铁、锰沉积分离的形式大致有时间和空间上的2种形式:当海水的氧化过程逐步缓慢推进时,Fe首先以 Fe^{3+} 氢氧化物和部分 $FeCO_3$ 的形式沉淀,之后才是 Mn^{2+} 在氧逸度升高的过程中被氧化沉淀,因而在一些矿区(或区域)的地层剖面中出现铁矿层在下锰矿层在上的沉积层序,如西天山莫托萨拉铁锰矿,就是锰矿在上铁矿在下的情况。当海水 E_h 值呈脉动变化时,铁与锰矿的沉积分异形式在地层剖面上表现为Fe-Mn-Fe-Mn薄层交替互层,典型的例子有南非卡拉哈里铁锰矿床;当海水快速氧化时, Mn^{2+} 的 E_h -pH稳定区范围变得不明显,铁、锰难以稳步分离,只能形成铁锰氧化物或铁锰碳酸盐相矿床,如贵州遵义锰矿等。

有的由于区域环境随时间演化而发生变化形成空间上的分带,如遵义锰矿区铁锰围绕盆地中心的分带主要是由于沉积区的铁、锰分离造成的富含铁、

锰的流水进入盆地,在其边缘部分,进入中性或弱碱性环境、铁质先全部沉淀,使水体中铁质降低而锰质大部分保留,当运移到盆地中心变成碱性环境,这时锰质大量沉淀形成菱锰矿层(图3、图4)。

3.4 早期黄铁矿沉淀分离

早期黄铁矿的沉淀是锰矿成矿过程中铁、锰分离的一种重要形式,它发生在缺氧或富含有机质的还原性介质条件下,可以形成薄层黄铁矿黑色软泥、条带、条纹和结核、浸染状颗粒等。例如西昆仑玛尔坎苏、东昆仑三通沟北、阿尔金青砂沟、四川轿顶山和贵州石阡中坝等具有黑色岩系特征的锰矿床,它们的底板围岩均具有强烈黄铁矿化的特征(张连昌等, 2022; 2024; Dong et al., 2023),这可能反映菱锰矿(原始沉积为氧化锰)沉淀前的水体环境为缺氧还原条件,有利于 Mn^{2+} 在缺氧硫化深水环境积累,而水体中的 Fe^{2+} 离子在硫化水体中会快速以黄铁矿的形式沉淀,优先形成了富黄铁矿的黑色页岩,这为之后的锰矿沉淀提供了铁、锰分离的条件。

3.5 沉积-成岩转换中微生物或有机质大量参与

在许多矿床中,碳酸锰的富集程度与 ^{13}C 亏损程度还具有明显的正相关关系(图9),这是沉积物中原始沉淀 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 氧化物还原过程与有机物质氧化过程之耦合作用的结果, Mn^{2+} 碳酸盐被解释为早期成岩作用过程中,在有机质存在的情况下,异养微生物诱导的 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 氧化物还原作用的产物(Okita et al., 1988; Gutzmer et al., 1998; Beukes et al., 2016; Yu et al., 2019)。

对于现代海洋环境,鲍根德(1989)在研究长江口、东海陆架沉积物中有机物降解,铁、锰和自生硫化铁的地球化学时,发现来自陆源的可溶性 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 在海水介质中,由于胶体或有机颗粒(包括黏土矿物)吸附和自身氧化作用沉降后,在早期的成岩过程中发生了分离。其分离的程度由河口向大洋减少,垂直方向上则由表层向深层增加。导致这种分离的原因是沉积物中铁、锰氧化物在细菌的媒介下,参与了沉积物中某些有机物的降解反应,接收了这些有机物的电子后进入到间隙水中。而 Mn^{2+} 具有比 Fe^{2+} 大得多的稳定性, Fe^{2+} 则呈硫化物固定下来。由于 Mn^{2+} 扩散和沉积物中 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 还原主要受控于细菌,而细菌又受上覆水盐度的影响,导致表层沉积物中Mn/Fe比明显的由河口向大洋增加,垂直方向上由表向下递减。上述生物地球化学机制部分解释了海洋中锰为什么能较铁在海水介质中相对稳定

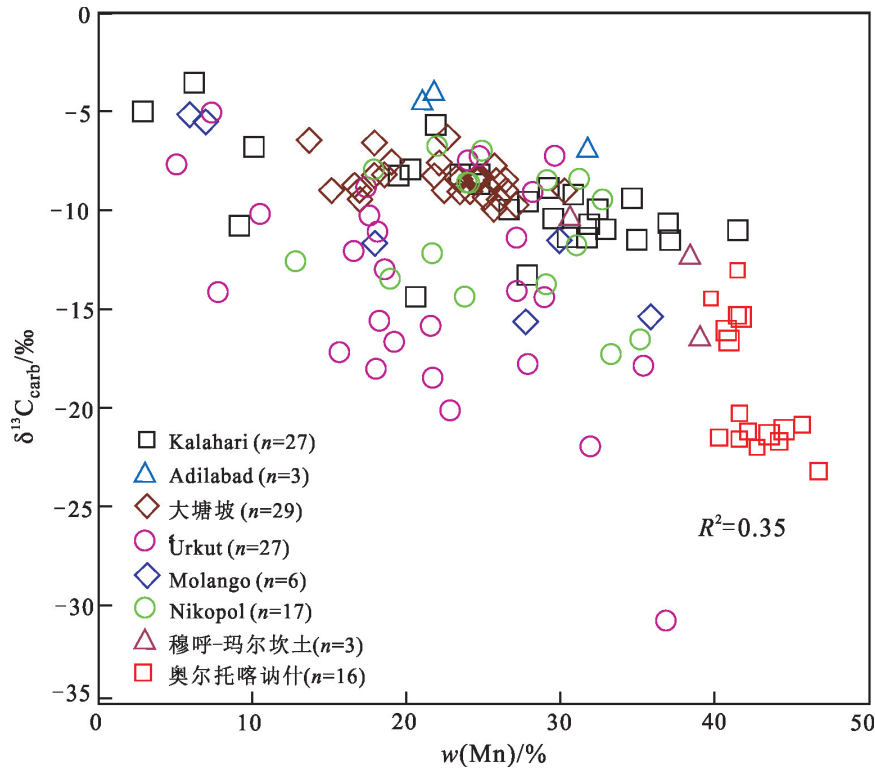


图 9 世界各地不同碳酸锰矿床无机碳同位素组成和锰含量之间的协变图(数值来源据表 1)

Fig. 9 Scatter plot of $\delta^{13}\text{C}$ values versus Mn contents for the manganese carbonate deposits worldwide (all data from Table 1)

存在,并聚集到离岸较远的地方,甚至分布到大陆棚深处,致使大洋自生沉积物中 Mn/Fe 比河口、陆架高得多及大洋锰结核富集区沉积物中锰富集。

吴承泉等(2015)研究表明,南华纪锰矿在还原形成锰碳酸盐的过程中还存在铁、锰二次分离。对锰矿中黄铁矿硫同位素的研究显示,含锰岩系中黄

铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值具有异常高的特征,峰值在+46‰~+59‰之间(图 10a),并且黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值和铁平均含量呈强负相关关系,相关系数达-0.83(图 10b)。局限沉积盆地中硫酸盐的输入被限制,硫酸盐还原细菌不断还原硫酸盐,使得海水中硫酸盐含量急剧降低并富集重硫同位素,最终使黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 达到

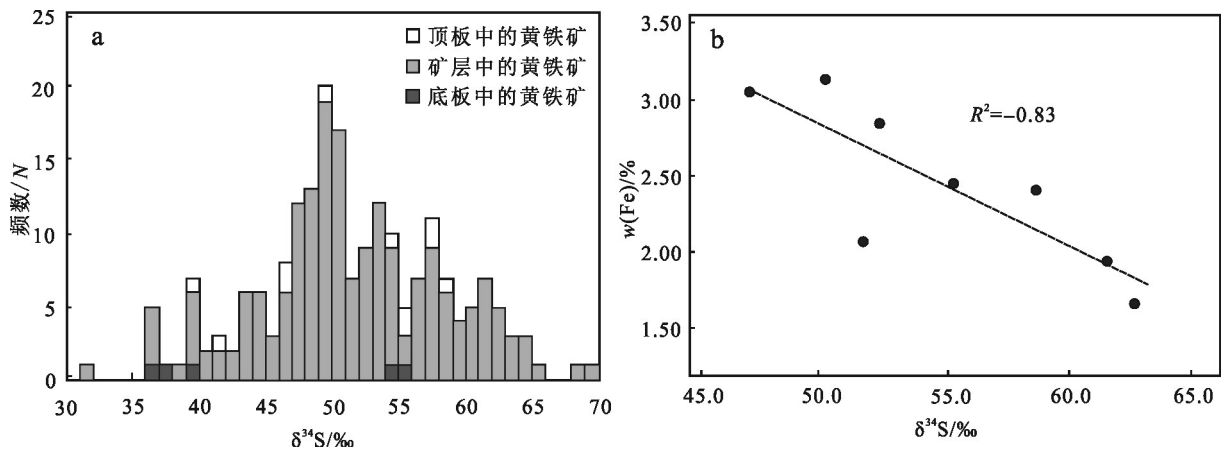


图 10 南华纪锰矿中黄铁矿 S 同位素直方图(a)和黄铁矿 S 同位素平均值与矿石中 Fe 含量相关图(b)(据吴承泉等,2015)

Fig. 10 Histogram of pyrite S isotope(a) in the Nanhua manganese deposits and correlation graph (b) of average S isotope of pyrite with Fe content in ores (after Wu et al., 2015)

异常高值(吴承泉等,2015)。这一过程也使得锰矿中铁、锰发生二次分离。

锰矿中Fe在黄铁矿和碳酸盐中多以类质同象存在。Fe在碳酸盐中的量相对恒定,因此Fe在矿石中存在的量主要取决于黄铁矿的量。沉积盆地中硫酸盐含量极低,这使得水体中还原生成的 H_2S 的量也非常低。于是成岩过程中还原生成的 Fe^{2+} 由于缺少 H_2S 而重新释放到上层水体中,从而使得Mn、Fe发生分离。锰矿中黄铁矿 $\delta^{34}S$ 平均值和铁的平均含量呈强负相关性(图10a),进一步表明锰矿的Mn、Fe分离是由于水体中硫酸盐含量极低造成的。海水硫酸盐浓度越低, SO_4^{2-} 和 H_2S 之间的硫同位素分馏越小,黄铁矿中 $\delta^{34}S$ 值就越高,而还原生成的 H_2S 就越少,锰矿中Fe含量就越低。

4 富锰矿形成条件及可能的机制

研究表明,沉积锰矿成矿及其时空演化规律受控于古大陆边缘构造演化过程,并受大陆边缘海域性质和成锰盆地环境的支配。含锰建造多出现在低速率、欠补偿的拉张断陷盆地中;多数具有工业意义的锰矿床分布在离散型成锰盆地中。中国优质锰矿受时代制约明显,主要发育在中元古代—新元古代、中奥陶世—晚奥陶世、晚石炭世、中三叠世—晚三叠世等含锰层位中;优质锰矿主要赋存在含锰泥质岩系、含锰硅质或硅泥岩系、含锰碳酸盐岩系、含锰火山-沉积岩系中;偏酸性和偏碱性环境是铁、锰分离、沉淀的有利条件,而 E_h 值对矿物共生组合具有一定的控制作用。

丰富的原生沉积锰矿层为优质氧化锰矿层的形成提供了丰富的物源。同生走滑断裂在形成过程中产生一系列拉断盆地,从而形成了重要的控矿盆地,有利于锰的大量沉积。在台沟相沉积硅质-灰质-泥质的岩石组合中,以杂色的泥质、硅质灰岩最有利于优质锰矿的沉积条件,它以紫红色、灰绿色的毫米级条带状硅质、泥质灰岩与碳酸锰矿交互成层为特征(张连昌等,2022)。

前面讲过,中国新疆发现的西昆仑玛尔坎苏锰矿带,具有低铁富锰的特征。西昆仑玛尔坎苏锰矿带是中国北方近年来最重要的锰矿找矿突破,初步查明锰矿石资源量超5000万吨,平均品位达35%以上,被认为是中国品位最富的锰矿床(高永宝等,2017;张连昌等,2022)。Dong等(2023)新近提出了

一种新的优质富锰矿沉积成矿模式(图11a~c),该模式认为西昆仑玛尔坎苏锰矿带的形成经历了盆地的伸展断陷、锰质积累和巨量沉淀3个阶段:第一阶段,由于受到与古特提斯洋俯冲有关的弧后拉张作用(张连昌等,2020),在玛尔坎苏碳酸盐台地上出现具有伸展性质的次级凹陷(图11a);第二阶段,次级凹陷逐步演变为闭塞深水盆地,由于与广海沟通受阻,盆地水体具有上部氧化-下部硫化的分层结构,由于间歇性的海底热液活动,通过伸展断层淋滤下伏石炭系火山岩和志留系富锰岩系中的大量锰质(张连昌等,2022),并以溶解 Mn^{2+} 离子形式将它们注入到缺氧硫化深水中。由于 Mn^{2+} 离子与 H_2S 的亲合力很弱,很难形成硫化物沉淀下来(Krauskopf, 1957),所以只能暂时在缺氧硫化深水环境积累浓集。而热液流体中的 Fe^{2+} 离子在硫化水体中会快速以黄铁矿的形式沉淀,优先形成了富黄铁矿的黑色页岩,促进了铁、锰之间的彻底分离(图11b);第三阶段,与晚古生代冰期事件有关的海平面大幅度升高使含氧海水越过“障壁”,“侵入”到玛尔坎苏局限盆地底部,打破了原本氧化还原分层的水体结构,诱发原来硫化深水中积累的大量 Mn^{2+} 离子发生氧化沉淀。巨量埋藏的锰氧化物在早期成岩过程中与有机质发生氧化还原反应,转变为优质碳酸锰矿层(图11c, Dong et al., 2023)。

5 结论及有待研究的问题

沉积型锰矿和BIF型铁矿具有明显的时控性。全球范围内大规模BIF型铁矿主要形成于古元古代大氧化事件(GOE)之前(2.85~2.45 Ga)和新元古代带2个峰期。在大致同一时代,铁、锰大规模空间上的分离可表现为数百至上千公里的铁锰成矿分带(姚敬劬,1995),推测可能是海底热液系统经过长距离迁移后的铁锰远端分离沉积效应。

铁、锰分离的控制因素主要包括锰与铁元素地球化学特性。在海相锰矿沉积环境,锰与铁的地球化学行为总体上呈现分异的趋势,在 $pH > 7.78$ 时锰单独沉积, pH 值在6.5~8.0之间铁锰可同时沉淀, $pH < 7.78$ 铁则单独沉淀。原始含铁锰物质因溶解度的差异,引起铁、锰浸出率的不同,铁锰物质被带入沉积盆地后由于各处沉积环境的差异或水体物化条件(E_h - pH)随时间而改变所引起的铁、锰分离。早期黄铁矿在缺氧还原条件下的沉淀是锰矿成矿过程中

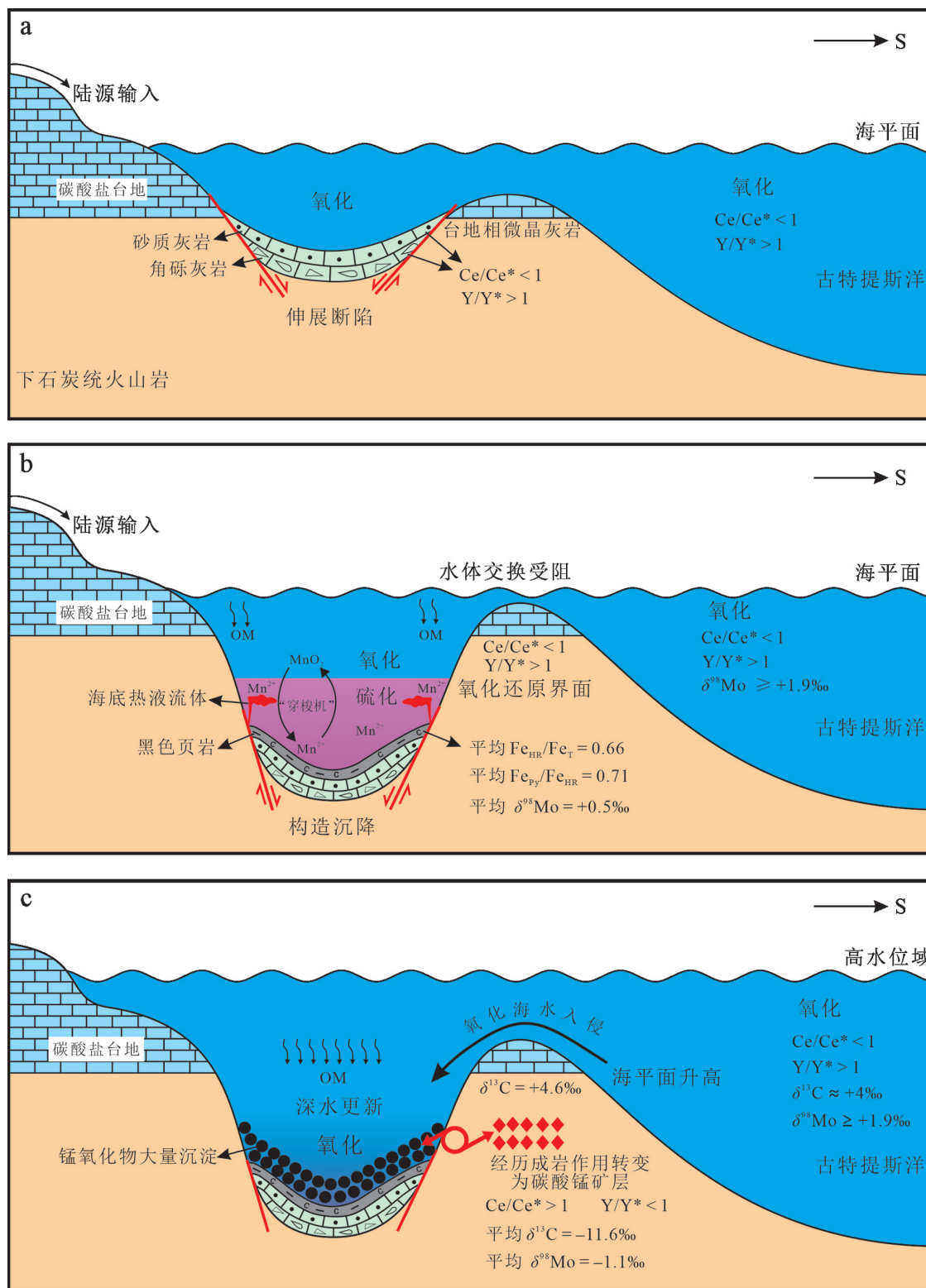


图 11 西昆仑玛尔坎苏富锰矿床的成矿模式(据 Dong et al., 2023)

Fig. 11 Metallogenic model of manganese-rich deposits in the Malkansu area of west Kunlun(according to Dong et al., 2023)

Fe、Mn 分离的一种重要形式。来自陆源的可溶性 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 在海水介质中,由于胶体或有机颗粒(包括

黏土矿物)吸附和自身氧化作用沉降后,在早期的成岩过程中发生了分离。

铁、锰分离是锰沉积成矿的必由之路,不同沉积锰矿床的铁、锰分离程度(Mn/Fe值)差异较大。表生环境中存在2种有效的铁、锰分离机制,一是溶解度差异,硫化条件下铁易形成硫化物沉淀,而锰硫化物的稳定域很小,趋向于以离子形式迁移;二是被氧化的难易程度,相对氧化条件下 Fe^{2+} 更易沉淀,而 Mn^{2+} 会继续溶解迁移。可见,海洋环境中的铁、锰分离和富锰成矿过程主要受控于次氧化条件下铁的优先氧化或缺氧硫化条件下黄铁矿的大量沉淀(Dong et al., 2023)。

早前寒武纪的碳酸锰矿床一般与BIF型铁矿共生,铁同位素研究表明前期铁的大量沉淀促进了铁、锰分离和锰矿层的形成,但是新元古代和显生宙的沉积碳酸锰矿床大都单独产出,对于其中某一矿床而言,其铁、锰分离由哪种机制主导?铁质又去了哪里?目前还缺少有效手段来回答这些问题。

近年来很多学者开始强调,微生物(如铁细菌、锰细菌等)可以选择性沉淀铁、锰矿物,在铁、锰海洋循环和铁、锰分离过程中扮演着重要角色。微生物活动可能在莫托萨拉矿区的铁、锰分离过程中发挥着重要作用,这有助于解释该矿区铁锰共存但独立成矿的独特现象,值得开展深入研究(董志国等, 2021)。

致谢 在本文完成之际,惊悉中国工程院院士裴荣富先生于2025年1月25日不幸逝世,我们倍感惋惜,不由得回忆起裴先生对晚辈在工作和学习方法的淳淳教诲和知识启迪。谨以此文作为献礼,表达我们对裴荣富院士的十分怀念和敬仰之情,并颂扬他在矿床地质和地质找矿领域的卓越贡献。同时,感谢与叶锦华和梅燕雄研究员的科研合作,以及对本专辑的约稿;感谢审稿专家宝贵的修改意见和建议。本文为综述文章,引用了大量前人公开发表的论文,但由于篇幅所限,部分文献未能一一列出。在此一并致以衷心的感谢!

References

- Bao G D. 1989. Separation of iron and manganese in early diagenetic processes and their biogeochemical mechanisms[J]. *Science in China (Series B)*, (1): 93-102.
- Bau M, Beukes N J and Romer R L. 1998. Increase of oxygen in the Earth's atmosphere between 2.5 and 2.4 Ga[J]. *Mineralogical Magazine*, 62A: 127-128.
- Bau M and Dulski P. 1999. Comparing yttrium and rare-earth in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behavior during near vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater[J]. *Chemical Geology*, 155: 77-90.
- Bekker A, Slack J F and Planavsky N. 2010. Iron formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes[J]. *Economic Geology*, 105: 467-508.
- Bekker A, Planavsky N J, Krapež B, Rasmussen B, Hofmann A, Slack J F, Rouxel O J and Konhauser K O. 2014. Iron formations: Their origins and implications for ancient seawater chemistry[A]. In: Holland H D and Turekian K K, eds. *Treatise on geochemistry*[C]. 2th edition. Elsevier Science. 561-628.
- Beukes N J, Swindell E P W and Wabo H. 2016. Manganese deposits of Africa[J]. *Episodes*, 39: 285-317.
- Burke I T and Kemp A E S. 2002. Microfabric analysis of Mn-carbonate Laminae deposition and Mn-sulfide formation in the Gotland Deep, Baltic Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9): 1589-1600.
- Cabral A R, Zeh A and Viana N C D. 2019. Alabandite (MnS) in metamorphosed manganese rocks at Morro da Mina, Brazil: Palaeoenvironmental significance[J]. *European Journal of Mineralogy*, 31(5-6): 973-982.
- Calvert S E and Pedersen T F. 1996. Sedimentary geochemistry of manganese: Implications for the environment of formation of manganese black shales[J]. *Economic Geology*, 91: 36-47.
- Chisonga B C, Gutzmer J and Beukes N J. 2012. Nature and origin of the protolith succession to the Paleoproterozoic Serra do Navio manganese deposit, Amapa Province, Brazil[J]. *Ore Geology Reviews*, 47(3): 59-76.
- Dong Z, Peng Z, Wang C and Zhang L C. 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, Zhang L C, Wang C L, Zhang B L, Peng Z D, Zhu M T, Feng J and Xie Y Q. 2020. Progress and problems in understanding sedimentary manganese carbonate metallogenesis[J]. *Mineral Deposits*, 39(2): 237-255 (in Chinese with English abstract)
- Dong Z G, Zhang B L, Shi F P, Zhang L C, Gao B Y, Zhang X, Peng Z D and Wang C L. 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(in Chinese with English abstract).
- Dong Z G, Peng Z D, Robbins L J, Konhauser, K O, Zhang B L, Li J, Li, W J, Zhang L C and Wang C L. 2023. Episodic ventilation of euxinic bottom waters triggers the formation of black shale-hosted Mn carbonate deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 341: 132-149.
- Fan D L, Dasgupta S and Bolton B R. 1992. Mineralogy and geochemis-

- try of the Proterozoic Wafangzi ferromanganese deposit, China[J]. *Economic Geology*, 87: 1430-1440.
- Force E R, Back W, Spiker E C and Knauth L P. 1986. A groundwater mixing model for the origin of the Imini manganese deposit (Cretaceous) of Morocco[J]. *Economic Geology*, 181: 65-79.
- Force E R and Maynard J B. 1991. Manganese: Syngenetic deposits on the margins of anoxic basins[A]. In: Force E R, Eidel J J, Maynard J B, eds. *Sedimentary and diagenetic mineral deposits: A basin analysis approach to exploration*[M]. Littleton: Society of Economic Geologists. 147-159.
- Guan G Y and Wu X H. 1987. Separation of iron-manganese and enrichment of manganese[J]. *Geology and Exploration*, (9): 14-17 (in Chinese with English abstract).
- Gutzmer J and Beukes N J. 1998. The manganese formation of the Neoproterozoic Penganga Group, India: revision of an enigma[J]. *Economic Geology*, 93: 1091-1102.
- Hein J R and Koski R A. 1987. Bacterially mediated diagenetic origin for chert-hosted manganese deposits in the Franciscan complex, California coast ranges[J]. *Geology*, 15(8): 722-726.
- Hein J R, Fan D L and Ye J. 1999. Composition and origin of Early Cambrian Tiantaishan phosphorite-Mn carbonate ores, Shaanxi Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 15(1-3): 95-134.
- Hem J D. 1972. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 83(2): 443-450.
- Jenkyns H C. 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11: Q03004.
- Jiang R, Fu Y and Xu Z G. 2016. Geochemical constraints on mineralization of Maokou Late Permian manganese deposit: A case study of Nancha Manganese deposit in Zunyi City[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 34(6): 1032-1043(in Chinese with English abstract).
- Klein C and Beukes N. J. 1993. Sedimentology and geochemistry of the glaciogenic Late Proterozoic rapitan iron-formation in Canada[J]. *Economic Geology*, 88: 542-565.
- Klein C and Ladeira E A. 2004. Geochemistry and mineralogy of Neoproterozoic banded iron-formations and some selected siliceous manganese formations from the Urucum District, Mato Grosso do Sul, Brazil[J]. *Economic Geology*, 99: 1233-1244.
- Krauskopf K B. 1957. Separation of manganese from iron in sedimentary processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12(1): 61-84.
- Kuleshov V. 2017. Isotope geochemistry: The origin and formation of manganese rocks and ores[A]. In: Maynard B, ed. *Isotope geochemistry*[C]. 1st edition. Elsevier. 67-94.
- Li H M, Zhang Z J, Li L L, Zhang Z C, Chen J and Yao T. 2014. Types and general characteristics of the BIF-related iron deposits in China[J]. *Ore Geology Reviews*, 57: 264-287.
- Li W, Liu Y L, Li W J, Gao B Y, Dong Z G, Zhu M T and Zhang L C. 2024. Metallogenic age and material origin of the Sandonggou North Manganese deposit in East Kunlun, Qinghai Province: From Re-Os isotope chronology and geochemistry[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 40(4): 1231-1248(in Chinese with English abstract).
- Luo H B. 2002. Exploration direction of high quality manganese ores in China[J]. *Geology and Exploration*, 38(4): 8-11(in Chinese with English abstract).
- Lyons T W, Reinhard C T and Planavsky N J. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere[J]. *Nature*, 506: 307-315.
- Macdonald F A, Schmitz M D, Crowley J L, Roots C F, Jones D S, Maloof A C, Strauss J V, Cohen P A, Johnson D T and Schrag D P. 2010. Calibrating the Cryogenian[J]. *Science*, 327(5970): 1241-1243.
- Maynard J B. 2010. The chemistry of manganese ores through time: A signal of increasing diversity of earth-surface environments[J]. *Economic Geology*, 105: 535-552.
- Maynard J B. 2014. *Manganiferous sediments, rocks, and ores*[M]. Oxford, Elsevier: Treatise of geochemistry, 2nd ed. 327-349.
- Nyame F K, Beukes N J and Kase K. 2002. Compositional variations in manganese carbonate micronodules from the Lower Proterozoic Nsuta deposit, Ghana: Product of authigenic precipitation or post-formational diagenesis[J]? *Sedimentary Geology*, 154(3-4): 159-175.
- Okita P M, Maynard J B, Spiker E C and Force E R. 1988. Isotopic evidence for organic matter oxidation by manganese reduction in the formation of stratiform manganese carbonate ore[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 2679-2685.
- Okita P M and Shanks W C. 1992. Origin of stratiform sediment-hosted manganese carbonate ore deposits: Examples from Molango, Mexico and Taojiang, China[J]. *Chemical Geology*, 99: 139-164.
- Polgári M, Hein J R and Tóth A L. 2012. Microbial action formed Jurassic Mn-carbonate ore deposit in only a few hundred years (Úrkút, Hungary)[J]. *Geology*, 40(10): 903-90.
- Rao X F and Van D L. 1990. Petrological geochemistry and genesis of Middle Ordovician black rock series in Taojiang, Central Hunan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 6(3): 78-86(in Chinese with English abstract).
- Ren Z M. 1987. Separation of ferromanganese from manganese carbonate ore[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, (3): 1-10(in Chinese with English abstract).
- Roy S. 2006. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system[J]. *Earth-Science Reviews*, 77: 273-305.
- Suess E. 1979. Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(3): 339-352.
- Tsikos H, Beukes N J, Moore J M and Harris C. 2003. Deposition, diagenesis, and secondary enrichment of metals in the Paleoproterozoic Hotazel iron formation, Kalahari Manganese field, South Africa[J]. *Economic Geology*, 98: 1449-1462.
- Wang C H. 1986. Separation, aggregation of manganese-iron and formation of manganese nodules[J]. *Science in China (Series B)*, 10: 1100-1108(in Chinese with English abstract).
- Wang C L, Konhauser K O and Zhang L C. 2015. Depositional envi-

- ronment of the Paleoproterozoic Yuanjiaocun banded iron Formation in Shanxi Province, China[J]. *Economic Geology*, 110: 1515-1539.
- Wei W, Frei R, Kläbe R, Li D, Wei G and Ling H. 2018. Redox condition in the Nanhua Basin during the waning of the Sturtian glaciation: A chromium-isotope perspective[J]. *Precambrian Research*, <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2018.02.009>.
- Wu C Q, Zhang Z W, Zeng C F, Yao J H, Xiao C Y and Xu J H. 2015. Iron and manganese separation mechanism of Nanhua manganese ore in eastern Guizhou and its adjacent areas[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, (Supp.): 553-554.
- Xiao J F, He J Y and Yang H Y. 2017. Comparison between Datangpo-type manganese ores and modern marine ferromanganese oxyhydroxide precipitates based on rare earth elements[J]. *Ore Geology Reviews*, 89: 290-308.
- Xu L G. 2020. Sedimentary Manganese Formation and its Link with Paleo-Oceanic Environment[J]. *Mineral Deposits*, 39(6): 959-973 (in Chinese with English abstract).
- Yao J Q. 1995. Thermodynamic analysis and experimental study on separation of iron and manganese from sedimentary manganese deposit[J]. *China Manganese Industry*, 13(3): 3-9(in Chinese with English abstract).
- Yu W C, Algeo T J and Du Y S. 2016. Geogenesis of Cryogenian Datangpo manganese deposits: Hydrothermal influence and episodic post-glacial ventilation of Nanhua Basin, South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 459: 321-337.
- Yu W C, Polgári M and Gyollai I. 2019. Microbial metallogenesis of Cryogenian manganese ore deposits in South China[J]. *Precambrian Research*, 322: 122-135.
- Zhang B L, Wang C L, Robbins L J, Zhang L C, Konhauser K O, Dong Z G, Li W J, Peng Z D and Zheng M T. 2020. Petrography and geochemistry of the Carboniferous Ortokarnash manganese deposit in western Kunlun mountains of Xinjiang Province, China: Implications for the depositional environment and manganese carbonate mineralization[J]. *Economic Geology*, 115(7): 1559-1588.
- Zhang L C, Zhai M G, Wan Y S, Guo J H, Dai Y P, Wang C L and Liu L. 2012. Study of the Precambrian BIF-iron deposits in the North China Craton: Progresses and question[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(11): 3431-3445(in Chinese with English abstract).
- Zhang L C, Zhai M G, Zhang X J, Xiang P, Dai Y P, Wang C L and Pirajno F. 2012. Formation age and tectonic setting of the Shirengou Neoproterozoic banded iron deposit in eastern Hebei Province: Constraints from geochemistry and SIMS zircon U-Pb dating[J]. *Precambrian Research*, 222-223: 325-338.
- Zhang L C, Zhang B L and Dong Z G. 2020. Tectonic setting and metallogenetic conditions of the Carboniferous Malkansu giant manganese belt in the West Kunlun Orogen[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 50(5): 1340-1357(in Chinese with English abstract).
- Zhang L C, Dong Z G and Zhang B L. 2022. Main controlling factors and metallogenic model of "Malkansu type" manganese rich deposit in West Kunlun[J]. *Acta Geologica Sinica*, 96(9): 3195-3210 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Q, Du Y S and Yuan L J. 2016. The structure of the wuling rift basin and its control on the manganese deposit during the Nanhua period in Guizhou-Hunan-Chongqing border area, South China[J]. *Earth Science*, 41(2): 177-188(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 鲍根德. 1989. 铁、锰在早期成岩过程中分离及其生物地球化学机制[J]. *中国科学(B)*, (1): 93-102
- 董志国, 张连昌, 张帮禄, 彭自栋, 朱明田, 冯京, 谢月桥. 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): 97-110.
- 董志国, 张帮禄, 石方平, 张连昌, 高炳宇, 张新, 彭自栋, 王长乐. 2021. 新疆西天山莫托萨拉热水沉积型锰矿床矿物学与地球化学特征[J]. *岩石学报*, 37 (4): 1099-1121
- 关广岳, 吴兴华. 1987. 铁锰分离与锰的富集[J]. *地质与勘探*, (9): 14-17
- 江冉, 付勇, 徐志刚. 2016. 二叠纪茅口晚期锰矿成矿作用的地球化学约束—以遵义市南茶锰矿为例[J]. *沉积学报*, 34(6): 1032-1043.
- 李文, 刘永乐, 李文君, 高炳宇, 董志国, 朱明田, 张连昌. 2024. 岩石学报青海东昆仑三通沟北锰矿成矿时代与物质来源: 来自 Re-Os 同位素年代学与地球化学的制约[J]. *岩石学报*, 40 (4): 1231-1248
- 骆华宝. 2002. 我国优质锰矿的勘查方向[J]. *地质与勘探*, 38(4): 8-11.
- 饶雪峰, 范德廉. 1990. 湘中桃江中奥陶统黑色岩系岩石学地球化学及成因[J]. *岩石学报*, 6(3): 78-86.
- 任志民. 1987. 碳酸锰矿石中锰铁分离研究[J]. *矿冶工程*, 3: 1-10
- 王成厚. 1986. 锰、铁分离、聚集和锰结核的形成[J]. *中国科学(B辑)*, (10): 1100-1108
- 吴承泉, 张正伟, 郑超飞, 姚俊华, 肖朝益, 徐进鸿. 2015. 贵州东部及邻区南华纪锰矿铁锰分离机制[J]. *矿物学报*, 增刊: 553-554
- 徐林刚. 2020. 沉积型锰矿床的形成及其与古海洋环境的协同演化[J]. *矿床地质*, 39(6): 959-973.
- 姚敬劬. 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
- 张连昌, 翟明国, 万渝生, 郭敬辉, 代堰铭, 王长乐, 刘利. 2012. 华北克拉通前寒武纪 BIF 铁矿研究: 进展与问题[J]. *岩石学报*, 28 (11): 3431-3445.
- 张连昌, 张帮禄, 董志国. 2020. 西昆仑玛尔坎苏石炭纪大型锰矿带构造背景与成矿条件[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 50 (5): 1340-1357.
- 张连昌, 董志国, 张帮禄. 2022. 西昆仑“玛尔坎苏式”富锰矿主控因素及成矿模式[J]. *地质学报*, 96(9): 3195-3210.
- 周琦, 杜远生, 袁良军. 2016. 黔湘渝邻区南华纪武陵裂谷盆地结构及其对锰矿的控制作用[J]. *地球科学*, 41(2): 177-188.