第 59 卷 第 5 期
2026 年（总 249 期）

西 北 地 质
NORTHWESTERN GEOLOGY

Vol. 59 No. 5
2026(Sum249)



引文格式：刘洪，顾雪祥，董树义，等. 东昆仑洪水河锰矿床成矿过程：来自地层学、矿物学和地球化学的证据[J]. 西北地质，2026，59(5)：60−73. DOI：10.12401/j.nwg.2026071

Citation：LIU Hong，GU Xuexiang，DONG Shuyi，et al. Ore-Forming Processes of the Hongshuihe Manganese Deposit，East Kunlun Orogen：Constraints from Stratigraphy，Mineralogy，and Whole-Rock Geochemistry[J]. Northwestern Geology，2026，59(5)：60−73. DOI：10.12401/j.nwg.2026071

东昆仑洪水河锰矿床成矿过程：来自地层学、矿物学和地球化学的证据

刘洪[1]，顾雪祥[2,3]，董树义[1,*]，李有录[4]，付骏恒[1]，彭义伟[1]，章永梅[2,3]，张英帅[1]，肖学鹏[1]，原威龙[1]，盖虹宇[1]，马忠元[4]，逯登军[4]

（1. 成都理工大学地球与行星科学学院，四川 成都 610059；2. 中国地质大学（北京）地球科学与资源学院，北京 100083；3. 新疆维吾尔自治区人民政府国家三〇五项目办公室/新疆维吾尔自治区自然资源与生态环境研究中心，新疆 乌鲁木齐 830000；4. 青海省第三地质勘查院，青海 西宁 810029）

摘 要：洪水河锰矿床位于东昆仑造山带北缘与柴达木盆地南缘过渡部位，矿体赋存于狼牙山组浅变质碎屑岩–碳酸盐岩组合中，其沉积环境、锰质来源及成矿过程尚缺乏系统认识。笔者综合运用实测地层剖面、矿物学及全岩地球化学资料，对含锰岩系的沉积演化、成矿物质来源、水体氧化还原条件及矿床形成过程进行了系统研究。结果表明，矿石主要由菱锰矿、钙菱锰矿、锰方解石、蔷薇辉石及锰氧化物组成，记录了沉积–成岩阶段碳酸锰形成、构造–热液阶段硅酸锰重结晶以及近地表氧化的成矿–改造演化过程。洪水河含锰岩系形成于浅海台地–局限盆地沉积体系，主要由碳酸盐岩和碎屑岩–碳酸盐岩混积组合构成，锰矿层集中发育于碎屑沉积向碳酸盐沉积转换的关键层位，沉积相带迁移及沉积期水体环境转换对矿层定位具有重要控制作用。V/Cr、Ni/Co、V/(V+Ni)、Ce 异常及 Mo-U 富集特征共同表明，锰沉积期水体总体处于氧化–次氧化状态，而非持续强还原或稳定硫化环境。MnO 与 Al_2O_3、TiO_2 相关性较弱，结合(Fe+Mn)/Ti 和 Al/(Al+Fe+Mn)等图解，指示火山–热液活动为盆地提供了重要的 Mn、Si 等成矿组分，伴有一定程度的陆源碎屑输入和海水再分配。综合研究，洪水河锰矿床的形成经历了沉积–早成岩成矿、后期构造–热液和表生氧化阶段连续演化过程。矿床应属受火山–热液活动影响的沉积变质型锰矿床。

关键词：青海东昆仑；洪水河锰矿床；成矿物质来源；成锰环境；锰的迁移与富集

中图分类号：P612 **文献标志码**：A **文章编号**：1009-6248(2026)05-0060-14

Ore-Forming Processes of the Hongshuihe Manganese Deposit, East Kunlun Orogen: Constraints from Stratigraphy, Mineralogy, and Whole-Rock Geochemistry

LIU Hong[1], GU Xuexiang[2,3], DONG Shuyi[1,*], LI Youlu[4], FU Junheng[1], PENG Yiwei1[1], ZHANG Yongmei[2,3], ZHANG Yingshuai[1], XIAO Xuepeng[1], YUAN Weilong[1], GAI Hongyu[1], MA Zhongyuan[4], LU Dengjun[4]

收稿日期：2026-09-07；**修回日期**：2026-09-13；**责任编辑**：吕鹏瑞

基金项目：深地国家科技重大专项（2024ZD1001806）资助。

作者简介：刘洪（1997−），女，博士研究生，矿物学、岩石学、矿床学专业。E−mail：3324570260@qq.com。

*通讯作者：董树义（1973−），男，博士，教授，硕士生导师，从事矿床学教学与科研。E−mail：32678751@qq.com。

© Editorial Office of *Northwestern Geology*. OA under CC BY-NC-ND

（1. College of Earth and Planetary Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China；2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China；3. National 305 Project Office of Xinjiang Uygur Autonomous Region /Xinjiang Natural Resources and Ecological Environment Research Center, Urumqi 830000, Xinjiang, China；4. The Third Institute of Qinghai Geological Prospecting, Xining 810029, Qinghai, China）

Abstract：The Hongshuihe manganese deposit is located in the transitional zone between the northern margin of the East Kunlun Orogen and the southern margin of the Qaidam Basin. The orebodies are hosted in a weakly metamorphosed siliciclastic-carbonate succession of the Langyashan Formation, yet the depositional environment, sources of manganese, and ore-forming processes remain poorly constrained. This study integrates measured stratigraphic sections, mineralogical observations, and whole-rock geochemical data to investigate the depositional evolution of the Mn-bearing succession, the sources of ore-forming materials, the redox conditions of the water column, and the processes of Mn mineralization. The ores consist mainly of rhodochrosite, calcian rhodochrosite, manganoan calcite, rhodonite, and Mn oxides, recording three principal stages: formation of Mn carbonates during sedimentation and diagenesis, tectono-hydrothermal recrystallization of Mn silicates, and near-surface oxidation. The Mn-bearing succession was deposited in a shallow-marine platform-restricted basin system and is composed mainly of carbonate rocks and mixed siliciclastic–carbonate assemblages. Mn mineralization is concentrated at key stratigraphic intervals marking the transition from siliciclastic-dominated to carbonate-dominated sedimentation, indicating that facies migration and reorganization of the depositional system exerted an important control on the localization of the Mn-rich horizons. V/Cr, Ni/Co, V/(V+Ni), Ce anomalies, and Mo-U enrichment patterns collectively indicate that the water column during Mn deposition was generally oxic to suboxic rather than persistently strongly reducing or euxinic. The weak correlations of MnO with Al_2O_3 and TiO_2, together with the (Fe+Mn)/Ti and Al/(Al+Fe+Mn) discrimination diagrams, suggest a significant volcanic-hydrothermal contribution of Mn- and Si-bearing components to the basin, with additional terrigenous detrital input and subsequent redistribution within seawater. Overall, the Hongshuihe manganese deposit records a multistage evolutionary history comprising sedimentary-early diagenetic mineralization, subsequent tectono-hydrothermal modification, and supergene oxidation. The deposit is therefore interpreted as a sedimentary manganese deposit influenced by volcanic–hydrothermal input and subsequently modified by tectono-hydrothermal and supergene processes.

Keywords：East Kunlun, Qinghai；Hongshuihe manganese deposit；sources of ore-forming materials；depositional environment of Mn mineralization；Manganese transport and enrichment

沉积型锰矿床是全球最重要的锰矿床类型之一，其形成与分布往往受盆地构造演化、海洋氧化还原状态和物质供给方式等因素共同控制（Calvert et al., 1996; Johnson et al., 2016; Liu et al., 2025）。因此，沉积型锰矿床不仅具有重要的资源意义，也是认识地球表层氧化还原演化、海洋化学变化及构造−沉积环境耦合过程的重要地质载体（Calvert et al., 1996; Mücke et al., 1999; Chisonga et al., 2012; Johnson et al., 2016; Liu et al., 2025）。然而，对于经历长期埋藏、成岩和构造演化的古老沉积型锰矿床，其原始沉积矿物组合和地球化学记录常受到成岩矿物转化、变质重结晶、构造−流体作用及表生氧化等不同程度的叠加改造，部分元素还可能发生迁移和再分配。仅依据矿物组合、元素比值或同位素中的单一指标，往往难以有效区分原生沉积信号与后期改造效应（Dasgupta et al., 1990, 1992; Brusnitsyn et al., 2017; Xu et al., 2025）。如何在识别后期改造的基础上恢复原始沉积环境、厘定锰质来源并重建锰质迁移−富集−固定过程，对于构建古老沉积型锰矿床的成矿模式具有重要意义（Roy, 2006; Johnson et al., 2016; Wittkop et al., 2020; Chen et al., 2023; Xu et al., 2024, 2025）。

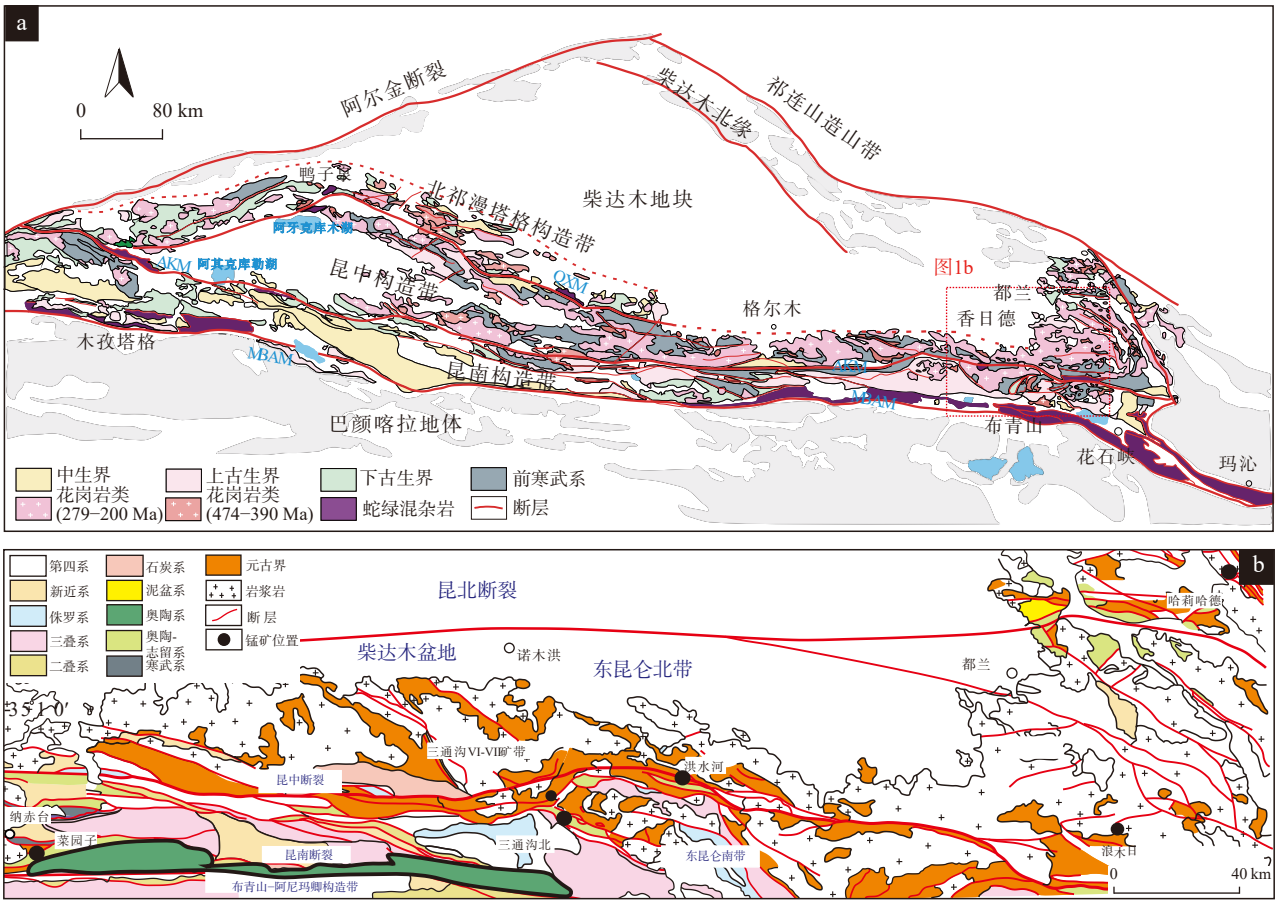
近年来，青海东昆仑地区相继发现哈莉哈德、三通沟北和洪水河等层控锰矿床，显示出良好的沉积型锰成矿潜力（赵保青等, 2013a, 2013b; 刘世宝等, 2016; 李杰等, 2023; 刘永乐等, 2023）。其中，洪水河锰矿床位于东昆仑造山带北缘与柴达木地块南缘的构造过

渡部位，其含锰岩系经历了较为复杂的沉积-成岩及后期构造改造过程，为研究古老层控锰矿床的形成与后期演化提供了良好的研究对象。前人对洪水河锰矿床的研究主要集中于矿床地质特征、控矿因素、成因类型及找矿标志。刘世宝等(2016)认为矿体主要赋存于狼牙山组变质碎屑岩中，呈层状-板状产出，明显受地层和岩性控制。王生明等(2018)进一步总结了矿体展布、矿石组成及地球物理特征，确认狼牙山组为主要含矿层位，并建立了相应的地质-地球物理找矿模型。郭桂兰(2018)强调了地层-岩性控矿。刘永乐等(2024)从东昆仑区域沉积锰矿的构造背景和成矿规律出发，认为洪水河锰矿的形成与东昆仑早期原特提斯构造演化密切相关。然而，现有研究仍以矿床地质特征和定性成因分析，对于锰质来源、沉积期水体氧化还原条件、锰质迁移-沉淀-固定过程以及后期改造对原始成矿记录的影响，仍缺乏系统约束。

基于此，笔者以青海东昆仑锰成矿带洪水河锰矿床为研究对象，综合区域构造背景、实测地层剖面、矿物学观察及岩(矿)石地球化学数据，分析矿床地质特征及矿石、围岩的地球化学特征，旨在阐明锰质来源、锰沉积环境演化及成矿机制等关键科学问题。在此基础上，进一步重建洪水河锰矿床由沉积-早成岩成矿阶段、后期构造-热液阶段至表生氧化阶段的连续演化过程，并讨论沉积相带迁移、层序位置及氧化还原界面对锰矿层空间定位的共同控制。

1 区域地质背景

东昆仑造山带(EKO)位于青藏高原东北缘，是中央造山系的重要组成部分。其西以阿尔金断裂为界并与西昆仑相邻，东接西秦岭，北邻柴达木盆地，南接巴颜喀拉-松潘-甘孜地体(图 1a; Dong et al., 2018;



a. 东昆仑造山带地质-构造简图(据 Dong et al., 2018 修改)；b. 东昆仑三通沟北-洪水河锰矿带地质简图(据青海省地质矿产勘查开发局，1997 修改)；QXM. 祁漫塔格-香日德蛇绿混杂岩带；AKM. 阿其克库勒湖-昆中蛇绿混杂岩带；MBAM. 木孜塔格-布青山-阿尼玛卿蛇绿混杂岩带

图1 东昆仑三通沟北-洪水河锰矿带区域构造背景与矿区地质简图

Fig. 1 Regional tectonic setting and simplified geological map of Santonggoubei-Hongshuihe manganese belt in East Kunlun Orogen

Jian et al., 2020; Yu et al., 2020)。东昆仑造山带经历了多期洋盆演化、俯冲增生、陆块碰撞和陆内再活化，形成了复杂的基底–盖层结构及多期叠加构造格局(许志琴等, 2006; 张雪亭等, 2007; Dong et al., 2018; Yu et al., 2020; 刘永乐等, 2024)。其中，区域前寒武纪岩系主要包括金水口岩群、狼牙山组与万保沟群(王国灿等, 2007; 张强等, 2018; Jian et al., 2020)。沉积盖层由古生代–中生代沉积–火山岩系组成(Dong et al., 2018; Yu et al., 2020; 丰成友等, 2024)。东昆仑造山带发育昆北断裂、昆中断裂和昆南断裂等区域性深大断裂带，多期断裂活动、岩浆作用及盆地沉积共同构成了复杂的成矿地质背景(图 1a)。东昆仑成矿带已发现的主要金属矿床包括斑岩–矽卡岩型 Cu-Mo-Fe 多金属矿床、造山型及岩浆–热液型金矿床、与镁铁质–超镁铁质岩浆作用有关的岩浆硫化物型 Ni-Cu-Co 矿床，以及矽卡岩型和热液脉型 Pb-Zn-Ag 多金属矿床(党兴彦等, 2006; Wang et al., 2018; Wu et al., 2021)。近年来，青海东昆仑地区中发现的多处层控锰矿床(点)(刘世宝等, 2016; 李杰等, 2023; 刘永乐等, 2023)，显示出青海东昆仑良好的锰成矿潜力(图 1b)。

2　矿床地质特征

洪水河锰矿床位于青海东昆仑造山带东段、昆中断裂南侧，是东昆仑地区典型的层控锰矿床。矿区出露地层主要包括古元古界金水口群(Pt_1J)片麻岩组、中—新元古界狼牙山组($Pt_2^{2-3}l$)及第四系(图 2)。金水口群片麻岩组主要分布于矿区东部和东南部，岩性以黑云角闪斜长片麻岩、黑云角闪片麻岩及斜长角闪岩等为主；狼牙山组主要由石英岩、石英片岩、白云质大理岩、白云质灰岩和粉砂岩组成。矿区地层总体呈单斜产出，倾向 SW。

矿区构造以以 F1、F2 为代表的 NW–SE 向断层为主，总体走向与区域构造线基本一致。区内岩浆活动较弱，仅见小规模岩脉(图 2)。锰矿体位于矿区北西–南东侧，铁矿体与锰矿体在空间上近于平行展布，

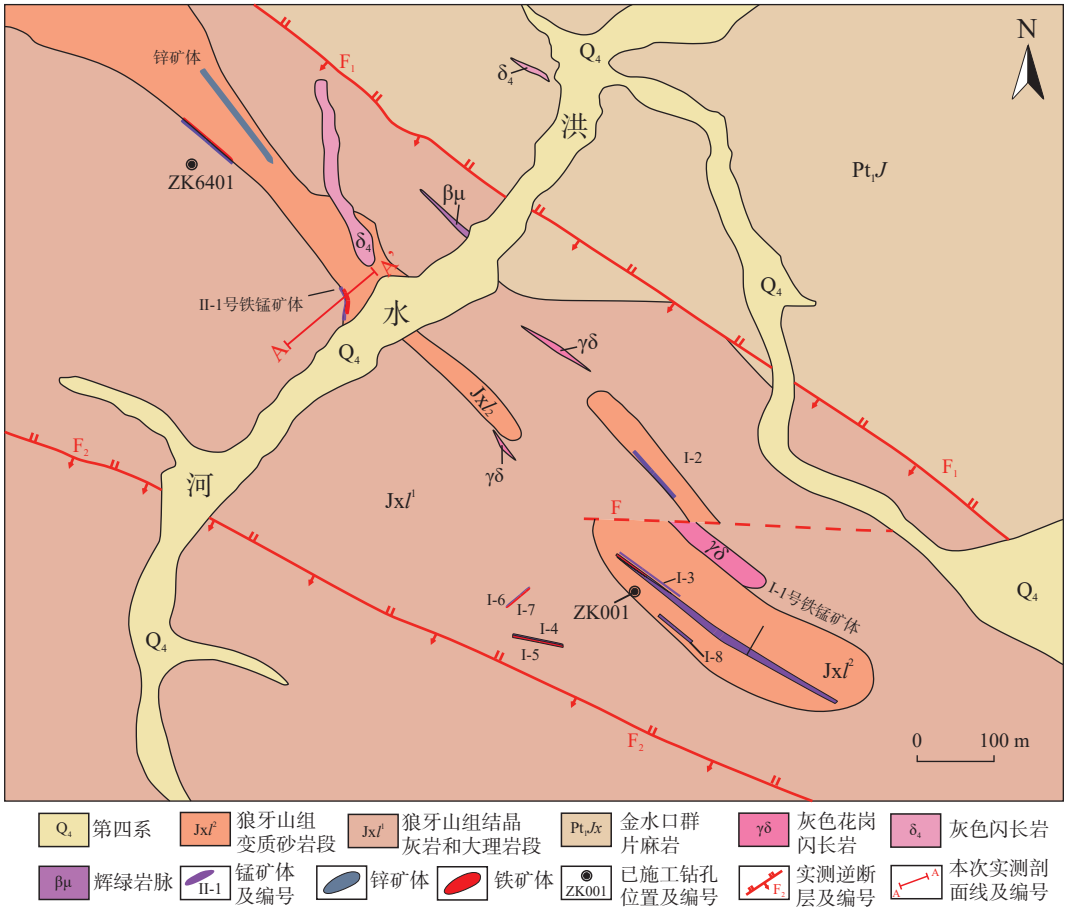


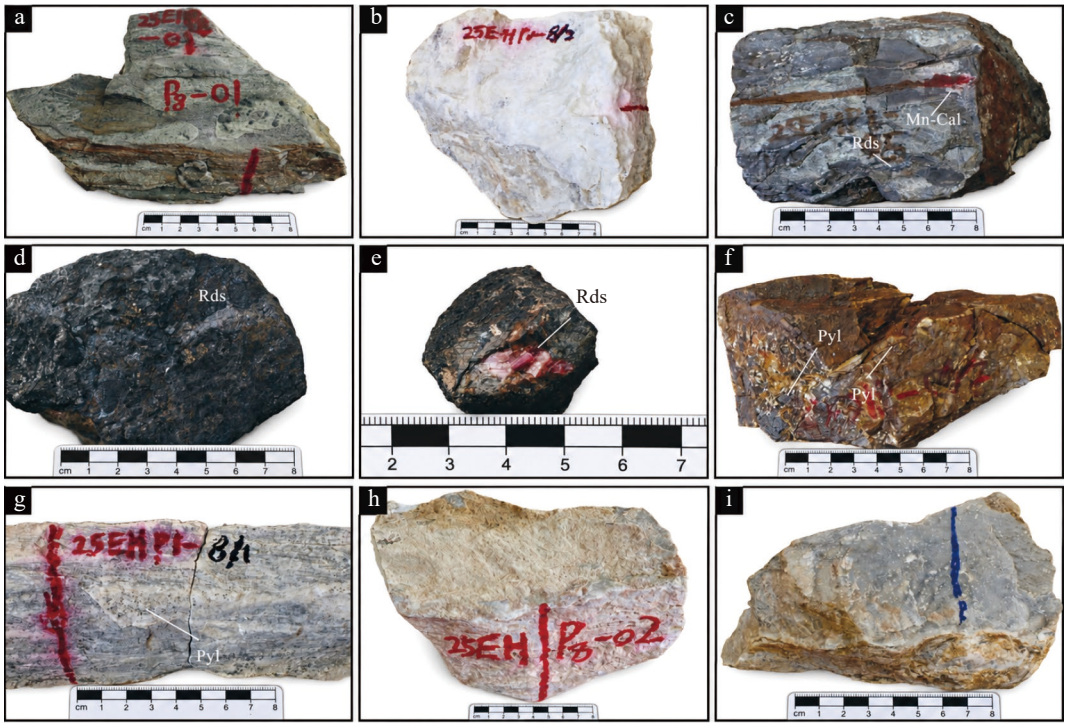
图2　洪水河锰矿区 Ⅰ–Ⅱ矿带地质简图(据刘永乐等，2023 修改)

Fig. 2　Simplified geological map of the No. I–II ore belts in the Hongshuihe manganese deposit

且均明显受相同含矿岩系和地层层位控制，局部还发育锌矿体(图 2)。矿岩系发育于狼牙山组，为一套以浅变质碳酸盐岩为主、夹碎屑岩的岩石组合，主要岩性有结晶灰岩、大理岩、石英岩、石英片岩和变质砂岩(图 3)。含矿层主要赋存于变质砂岩中，矿体整体呈 NW–SE 向展布，倾向 SW，具明显的层位和岩性控制特征(图 2)。

结合野外岩矿石宏观特征和显微镜下矿物共生关系，识别出洪水河锰矿床经历了沉积–早成岩成矿期、构造–热液期和表生氧化期 3 个主要演化阶段。早期锰碳酸盐矿物多呈纹层状、似层状或隐晶–微晶集合体产出(图 3c、图 3d；图 4a、图 4b)；后期蔷薇辉石、锰铝榴石、锰橄榄石、锰红柱石及重结晶锰方解石等矿物对早期锰碳酸盐矿物具有不同程度的包裹、交代和重结晶改造作用(图 3e、图 4c～图 4f)；硬锰矿和软锰矿等锰氧化物多沿裂隙、节理面及颗粒边界充填或交代产出(图 3f～图 3g、图 4g～图 4h)。

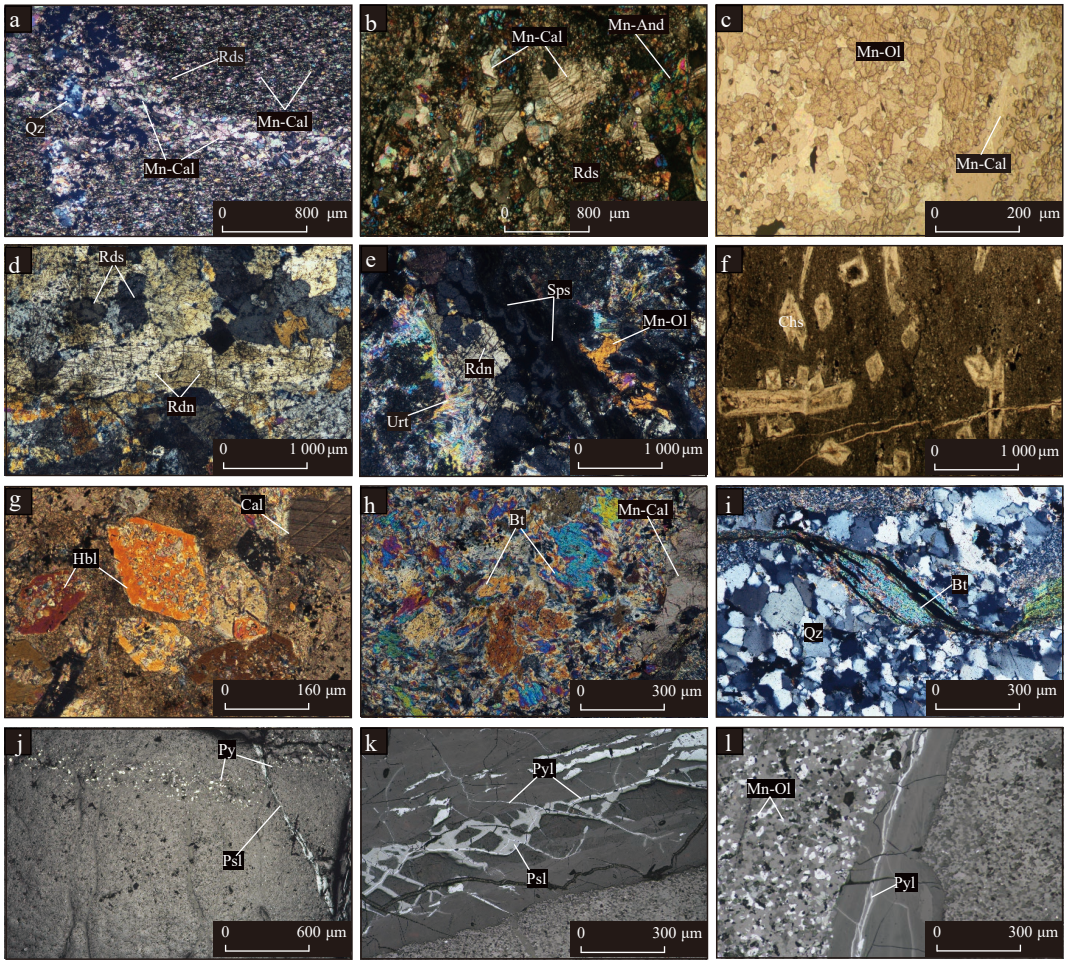
基于矿物间共生、包裹、穿插和交代关系，进一步厘定了洪水河锰矿床的矿物生成顺序(图 5)。沉积–早成岩成矿期是锰碳酸盐矿石形成的主要阶段，矿物组合以菱锰矿、钙菱锰矿和锰方解石为主。该期矿物多呈隐晶质–微晶集合体、呈纹层状或似层状分布(图 4a、图 4b)。构造–热液期以重结晶、硅酸盐化和交代作用为主要特征。该期形成的矿物主要包括蔷薇辉石、锰铝榴石、锰橄榄石、锰红柱石及后期重结晶锰方解石，并伴生角闪石类矿物、云母、纤闪石等脉石矿物(图 4d～图 4f)。镜下可见蔷薇辉石局部包裹或交代早期菱锰矿等锰碳酸盐矿物，锰铝榴石与蔷薇辉石、锰橄榄石及角闪石类矿物共生，重结晶锰方解石与角闪石类矿物共同交代早期碳酸盐矿物(图 4d～图 4i)。表生氧化期主要发育水锰矿、硬锰矿和软锰矿等锰氧化物。该期矿物多沿石英–方解石脉裂隙、节理面、矿物颗粒边界及早期矿物解理面分布，呈细脉状、网脉状或不规则交代状产出(图 4j～图 4l)。



a. 矿体底板灰–灰白色结晶灰岩，具条带状–纹层状构造；b. 矿体底板白云质大理岩，乳白色，矿物呈粗粒镶嵌状变晶结构；c. 变质砂岩型锰碳酸盐矿石，主要锰矿物为菱锰矿和锰方解石；d. 变质砂岩型锰碳酸盐矿石，菱锰矿呈细粒集合体产出；e. 变质砂岩型锰硅酸盐矿石，矿石中蔷薇辉石呈玫瑰红–粉红色，主要以自形短柱状、板柱状晶体及不规则粒状集合体产出；f. 变质砂岩型氧化矿石，矿石中软锰矿和硬锰矿沿变质砂岩节理面呈细脉状发育；g. 变质砂岩型氧化锰矿石，矿石中发育球粒状软锰矿；h. 矿体顶板石英岩，浅灰色细–中晶结构，石英重结晶明显，局部保留弱层状构造；i. 矿体顶板石英片岩，灰色条带状构造；Rds. 菱锰矿；Mn-Cal. 锰方解石；Rdn. 蔷薇辉石；Psl. 硬锰矿；Pyl. 软锰矿

图3 洪水河锰矿床Ⅱ-1号矿体及顶、底板岩石特征

Fig. 3 Characteristics of the No. II-1 orebody and its roof and floor rocks the Hongshuihe manganese deposit



a. 沉积–早成岩成矿期细粒菱锰矿与锰方解石集合体被粗粒石英与锰方解石脉斜切并充填(+)；b. 粗粒锰方解石呈半自形–他形粒状，发育明显菱面体解理，局部交代沉积–早成岩期细粒菱锰矿，锰红柱石与沉积–早成岩期细粒菱锰矿密切共生(+)；c. 构造–热液期锰橄榄石呈细–中粒半自形–他形粒状集合体，沿沉积–早成岩期锰方解石边部发育并局部交代锰方解石(–)；d. 构造–热液期粗粒蔷薇辉石交代沉积–早成岩成矿期细粒菱锰矿呈不规则接触，菱锰矿局部呈残余状分布于蔷薇辉石集合体边部(+)；e. 锰橄榄石、蔷薇辉石、锰铝榴石与纤闪石共生，锰橄榄石和锰铝榴石呈半自形–他形粒状，蔷薇辉石呈粗粒柱状–放射状集合体，纤闪石呈纤维状–束状集合体，局部沿锰硅酸盐矿物边部发育(+)；f. 变质重结晶空晶石呈自形–半自形短柱状、菱形斑状变晶分散产于细粒基质中，部分晶体发育特征性十字状内部结构(–)；g. 普通角闪石与重结晶的粗粒方解石共生。角闪石呈中–粗粒半自形-他形粒状；方解石发育明显菱面体解理(+)；h. 构造–热液期黑云母与重结晶锰方解石共生，黑云母呈片状–长片状，局部具定向分布特征，锰方解石呈中–粗粒半自形–他形粒状，重结晶明显(+)；i. 黑云母定向分布于后期变质重结晶石英集合体中，黑云母呈粗大片状–长片状晶体，石英呈中–粗粒他形粒状镶嵌状集合体(+)；j. 细粒黄铁矿呈浸染状分布于基质中，表生氧化期的硬锰矿沿微裂隙呈细脉状充填(+)；k. 表生氧化期的软锰矿和硬锰矿沿微裂隙呈细脉状-网脉状及不规则脉状充填(–)；l. 表生氧化期的软锰矿沿锰橄榄石集合体边部和裂隙呈脉状产出(–)；Rds. 菱锰矿；Qz. 石英；Mn-Cal. 锰方解石；Mn-And. 锰红柱石；Mn-Ol. 锰橄榄石；Rdn. 蔷薇辉石；Sps. 锰铝榴石；Urt. 纤闪石；Chs. 空晶石；Hbl. 普通角闪石；Cal. 方解石；Bt. 黑云母；Py. 黄铁矿；Psl. 硬锰矿；Pyl. 软锰矿；+. 正交偏光；–. 单偏光

图4　洪水河锰矿床典型岩、矿石镜下特征

Fig. 4　Representative microscopic features of rocks and ores from the Hongshuihe manganese deposit

3　样品采集与测试

笔者从洪水河矿区狼牙山组含锰岩系实测剖面中选取 42 件代表性岩(矿)石样品，在岩相学和矿物学观察基础上开展全岩主量、微量及稀土元素分析。全岩主、微量元素分析均在四川西冶检测科技有限公司完成。主量元素采用 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪测定，XRF 分析精度优于 5%。微量元素(包括稀土元素)采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, PlasmaQuant MS Elite, Jena, Germany)测定。称取约 100 mg 样品粉末置于聚四氟乙烯溶样弹中，加入 1 mL HF(38%, v/v)

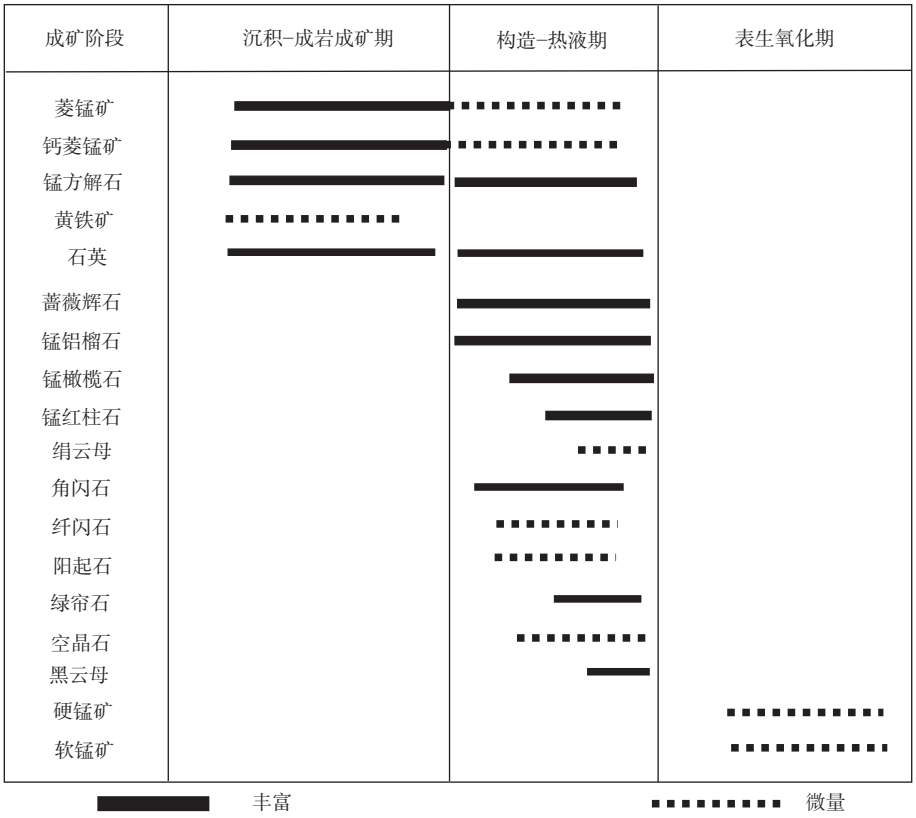


图5 洪水河锰矿床矿物生成顺序图

Fig. 5 Paragenetic sequence of minerals in the Hongshuihe manganese deposit

和 0.5 mL HNO_3(68%, v/v)。蒸干后,残余物加入 6 mL HNO3(40%, v/v),于 140 ℃ 条件下进一步消解 3 h,最终转移至 100 mL 容量瓶中定容后进行测试。微量元素检出限为 0.01 μg/L 至 0.2 μg/L,分析精度优于 5%。

不同岩性样品的 Al_2O_3 含量存在明显差异。变质砂岩的 Al_2O_3 含量最高且变化范围较窄,为 9.69%～9.99%,平均为 9.84%;石英岩的 Al_2O_3 含量最低,为 0.21%～0.97%,平均为 0.33%;石英片岩的 Al_2O_3 含量高于石英岩,其变化范围为 0.97%～6.82%;白云质大理岩的 Al_2O_3 含量变化范围较大,为 0.27%～17.91%,平均为 2.19%;硅质白云质大理岩为 1.17%～8.41%,平均为 3.19%。相关性分析表明,Na_2O、K_2O、TiO_2 和 TFe_2O_3 与 Al_2O_3 总体呈正相关关系,CaO、MgO 和 MnO 与 Al_2O_3 无明显正相关关系(图 6)。

PAAS 标准化微量元素蛛网图显示锰矿石的标准化配分曲线表现出明显的 Ba 富集和一定程度的 Sr 富集,锰矿石 Ba 和 Sr 的平均含量分别为 2 845.75 $\times10^{-6}$ 和 413.50$\times10^{-6}$,明显高于多数围岩,Nb、Ta、Zr 和 Hf 等高场强元素(HFSE)相对亏损。相比之下,变质砂岩和石英片岩的微量元素配分曲线离散程度较高,Ba、U 和 Sr 含量变化较大;石英岩微量元素丰度总体较低,部分样品表现出 Ba、Th、U 和 Sr 的相对富集;硅质白云质大理岩和白云质大理岩的配分模式变化较大,总体表现为 Ba-Sr 相对富集和 Nb-Ta-Zr-Hf 相对亏损(图 7)。

锰矿石 ΣREE 含量为 18.25$\times10^{-6}$～124.35$\times10^{-6}$,平均为 58.10$\times10^{-6}$;围岩为 8.87$\times10^{-6}$～201.85$\times10^{-6}$,平均为 70.67$\times10^{-6}$,整体上围岩的 REE 平均丰度略高于锰矿石。锰矿石 Y/Ho 值为 26.21～29.15(平均为 27.69),围岩为 26.76～36.15(平均为 30.67)。PAAS 标准化 REE 配分曲线显示,锰矿石总体呈 LREE 相对亏损、HREE 相对富集的配分特征,表现出弱正 Ce 异常和弱负 Nd 异常。围岩平均 ΣREE 相对较高,不同岩性样品之间的 REE 分异特征存在明显差异(图 8)。

4 讨论

4.1 成矿物质来源

沉积型锰矿床的形成通常涉及不同程度的海水沉淀、陆源碎屑输入以及火山–热液物质贡献,其地球化学组成受成矿物质来源、沉积速率、水体化学条件

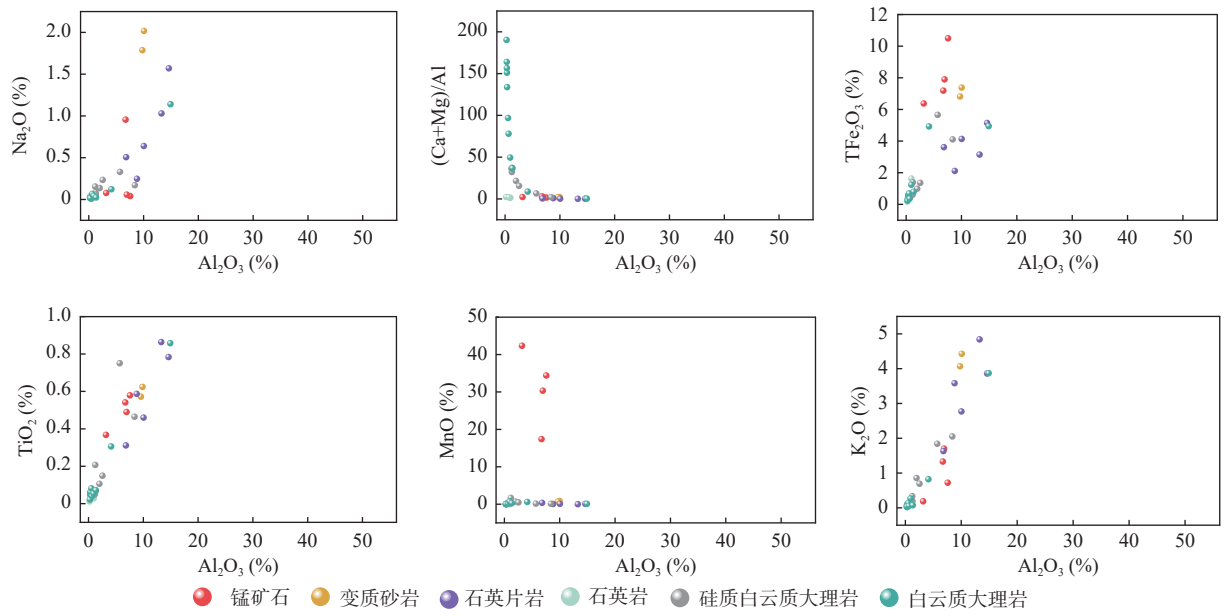


图6　洪水河锰矿床矿石及围岩主量元素相关性图

Fig. 6　Major-element correlation diagrams for ores and wall rocks from the Hongshuihe manganese deposit

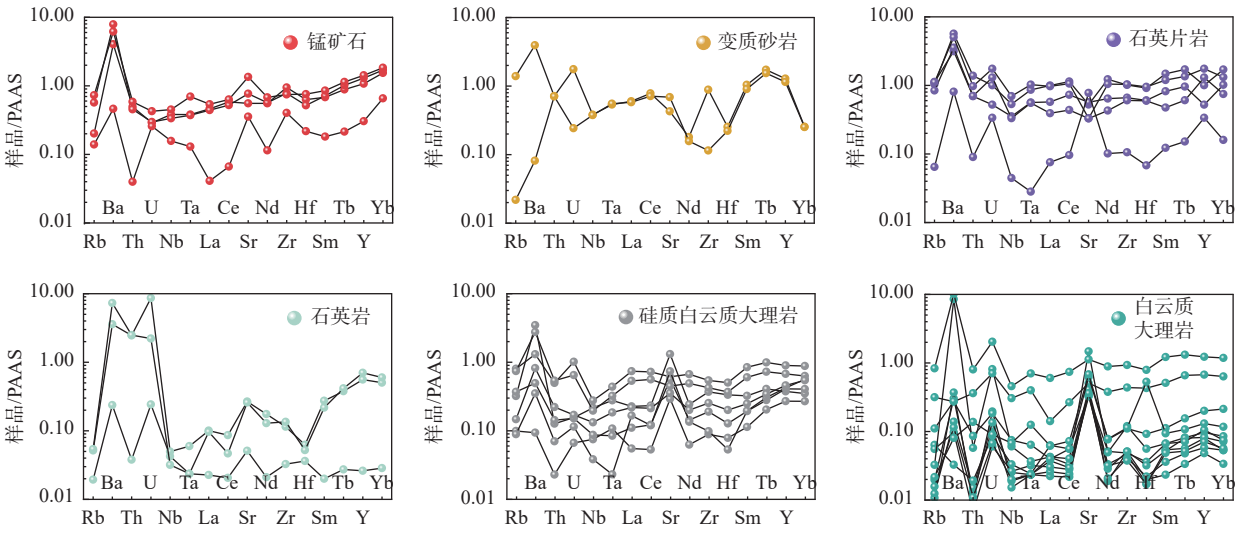


图7　洪水河锰矿床矿石及围岩微量元素蛛网图(PAAS 值据 McLennan，1989)

Fig. 7　Trace-element spider diagrams for ores and wall rocks from the Hongshuihe manganese deposit

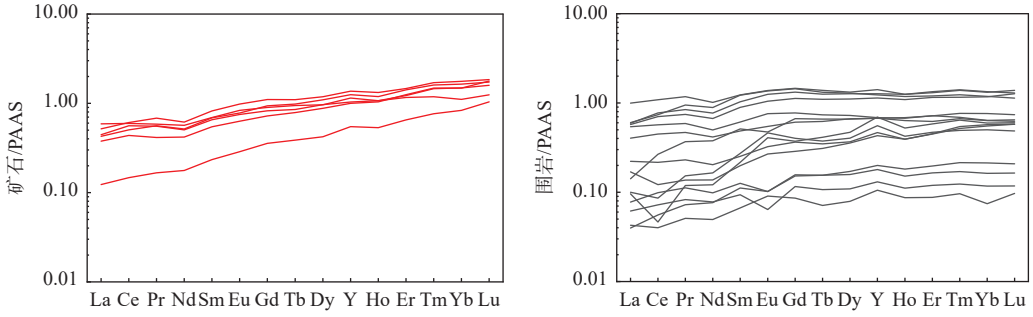


图8　洪水河矿床矿石及围岩稀土元素配分模式图(PAAS 值据 McLennan，1989)

Fig. 8　Rare earth element distribution patterns of ores and wall rocks from the Hongshuihe deposit

及后期成岩作用共同控制。Fe-Mn 沉积物研究表明，不同成因的 Fe-Mn 沉积物在 Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、HFSE 和 REY 等元素含量及其比值上存在一定差异。因此，Fe/Mn、Co/Ni、Co/Zn 以及 Fe-Mn-(Ni+Cu+Co)、Al/(Al+Fe+Mn)-Fe/Ti 等判别参数被广泛用于区分热液型、水成型及混合成因 Fe-Mn 沉积物(Marchig et al., 1982; Boström, 1983; Nicholson et al., 1997; Bau et al., 2014)。一般而言，水成 Fe-Mn 沉积物由于长期与海水发生交换并持续吸附金属和 REY，通常相对富集 Co、Ni、Cu 及稀土元素+钇(REY)；快速沉淀的热液 Fe-Mn 沉积物则更多表现为 Fe、Mn 富集，Co、Ni 及 Cu 相对贫化。洪水河含锰岩系中广泛发育变质砂岩、石英砂岩和泥质石英砂岩等陆源碎屑岩，锰矿石亦含有一定量 Al_2O_3 和 TiO_2，表明成矿沉积体系并未完全脱离陆源物质输入。MnO 与 Al_2O_3 和 TiO_2 之间缺乏明显正相关关系(图 9)，说明锰质富集并不是由陆源碎屑输入直接控制，可能存在外来锰质供给。锰矿石的 Mn/Fe 值为 2.68～7.35，平均为 4.48，显示 Mn 相对于 Fe 具有明显富集。较高的 Mn/Fe 值可能反映了高 Mn/Fe 流体输入、Mn 在水体中的选择性迁移与沉淀，或沉积–早成岩过程中 Fe-Mn 分离。洪水河锰矿石在 Fe-Mn-(Ni+Cu+Co)×10 图解中部分落入热液端元区(图 10a)，在(Cu+Ni)×15-(Fe+Mn)/4-(Zr+Y+Ce)×100 判别图中多数样品位于热液–水成混合区域(图 10b)，Fe/Ti-Al/(Al+Fe+Mn)和 lgU-lgTh 图解亦显示矿石样品向热液端元偏移，围岩样品向水成端元偏移(图 10c、图 10d)。不同判别图所反映的共同特征表明，洪水河锰矿的锰质来源并非单一陆源或纯水成端元，火山–热液贡献显著，并伴有陆源输入。

4.2 含锰岩系与成锰环境演化

洪水河锰矿床含锰岩系为新元古界狼牙山组的一部分。实测剖面表明，该套地层主要由白云岩、白云质灰岩、硅质碳酸盐岩、变质砂岩及石英质碎屑岩组成，整体构成一套以浅海碳酸盐岩沉积为主体、陆源碎屑间歇输入的混合沉积序列。前人主要依据少量碎屑岩样品的岩石地球化学和碎屑锆石资料，对狼牙山组的物源及构造背景进行了讨论(张强等，2018; Jian et al., 2020)。对含锰层位在垂向沉积演化中的位置及其与沉积相转换之间的关系，尚缺乏基于连续实测剖面的系统约束。本次研究通过实测剖面、岩性组合与垂向相序分析，对狼牙山组含锰岩系的沉积演化进行了重建。含锰岩系底部发育火山岩及火山碎屑

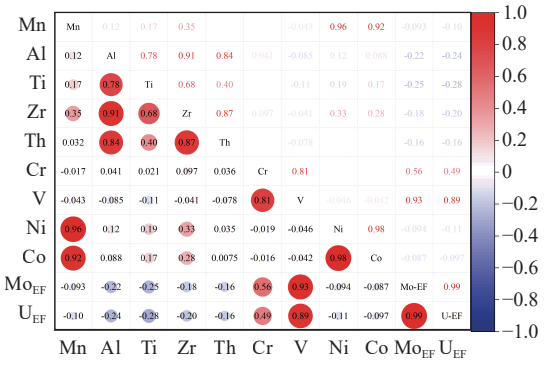
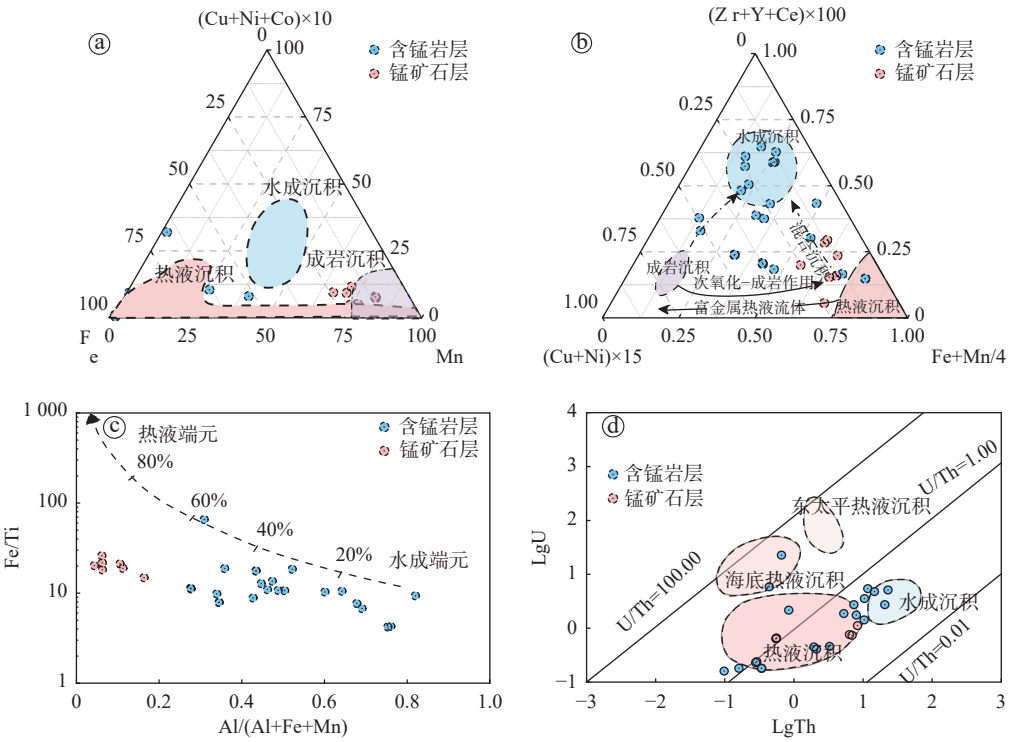


图9 洪水河锰矿床含锰岩系样品部分元素相关关系图

Fig. 9 Correlation plots of selected elements for samples from the Mn-bearing succession of Hongshuihe manganese deposit

岩夹层，表明盆地受到同期火山活动影响。其上发育硅质灰岩、白云质灰岩、变质砂岩和石英岩等岩石组合，显示碳酸盐沉积与陆源碎屑输入交替出现。由下而上，碎屑组分逐渐增加，局部砂质含量明显升高，反映沉积环境整体具有由相对较深、低能向较浅水、较高能条件过渡的趋势；锰矿层主要赋存于薄层变质砂岩中，其原岩为砂岩，上下层位原岩以石英砂岩、石英粉砂岩及薄层碳酸盐岩为主，并在野外可见波状层理、斜层理及交错层理发育，表明成矿层位沉积时期水动力较邻近层段有所增强，陆源碎屑输入亦发生明显变化；锰矿层之上连续发育厚层硅质灰岩、硅质白云质大理岩及白云质大理岩，碳酸盐沉积重新占据主导地位，表明沉积体系由碎屑–碳酸盐混合沉积阶段重新向较稳定的碳酸盐台地环境演化(图 11)。综合实测剖面、岩性组合及垂向沉积演化特征，洪水河锰矿层主要发育于狼牙山组细粒碎屑岩段，对应于陆源碎屑沉积向碳酸盐沉积转换的关键相带迁移阶段。

锰在海洋–沉积物体系中的溶解、迁移、沉淀及早期成岩转化对氧化还原条件高度敏感，因此 V、Cr、Ni、Co、U、Mo 及 Ce 异常等地球化学指标常被用于恢复沉积期水体的氧化还原条件(Jones et al., 1994; Tribovillard et al., 2006; Bennett et al., 2020)。这类氧化还原敏感元素在风化、搬运、沉积、成岩及后期变质过程中可能受到陆源碎屑输入或元素再迁移的影响，因此在进行古环境解释之前，有必要先评估其是否仍保存了原始沉积–早成岩阶段的地球化学信号(Nesbitt et al., 1982; McLennan, 1989; Tribovillard et al., 2006)。Al、Ti、Zr 和 Th 主要赋存于陆源碎屑组分及稳定矿物中，迁移性相对较低，可用于评价碎屑输入对氧化还原敏感元素的影响(Taylor et al., 1985; Bhatia et al.,



a．Fe–Mn-(Cu+Ni+Co)×10 三元图解(底图据 Nicholson et al., 1997)；b．(Cu+Ni)×15-(Fe+Mn)/4-(Zr+Y+Ce)×100 三元图解(底图据 Josso et al., 2017)；c．Fe/Ti–Al/(Al+Fe+Mn)热液组分判别图(底图据 Boström et al., 1976；Marchig et al., 1982)；d．LgU-LgTh 判别图(底图据 Boström, 1983)

图10　洪水河锰矿床锰质来源判别图解

Fig. 10　Geochemical discrimination diagrams for the sources of ore-forming materials of the Hongshuihe manganese deposit

1986; McLennan, 1989)。洪水河样品中 Cr、Co、V、U 和 Mo 与 Al、Ti、Zr 及 Th 总体缺乏显著相关性(图 9)，表明这些元素并非主要受陆源碎屑输入控制，因而可在一定程度上用于约束含锰岩系沉积–早成岩阶段的氧化还原环境。Ce 异常是恢复海相沉积体系氧化还原状态的重要指标，主要受 Ce^{3+}氧化为难溶 Ce^{4+}及 Mn-Fe 氧化物对 Ce 选择性清除的控制。在氧化水体中，Ce^{3+}易被氧化并从水体中去除，形成负 Ce 异常，在弱氧化、次氧化或受限水体中，这种分异通常减弱(Tostevin et al., 2016)；Mo 和 U 对还原条件的响应机制有所不同，Mo 主要在硫化条件下通过硫代钼酸盐形成、硫化物固定及有机质吸附等过程发生明显富集，U 则主要在沉积物–孔隙水体系中由可溶性 U(VI)还原为难溶 U(IV)并发生自生富集(McManus et al., 2006; Tribovillard et al., 2006)。因此，Mo 和 U 自生富集系数可用于判断沉积体系是否经历过持续的强还原或硫化条件，其中 $Mo_{EF}=(Mo/Al)sample/(Mo/Al)_{PAAS}$，$U_{EF}=(U/Al)sample/(U/Al)_{PAAS}$(Tribovillard et al., 2006; PAAS 值据 McLennan, 1989)。不同沉积体系 V/Cr、Ni/Co 和 V/(V+Ni)等判值别指标阈值不尽一致，较低的 V/(V+Ni)、V/Cr 和 Ni/Co 值通常对应氧化–弱缺氧条件，较高值则反映更强的还原状态(Hatch et al., 1992; Jones et al., 1994)。洪水河锰矿石及变质砂岩的 Ce/Ce*值总体接近 1，局部表现为弱正异常，未显示典型开放氧化海水所具有的显著 Ce 负异常。洪水河矿石样品中 Mo_{EF} 和 U_{EF} 总体接近 1，未表现出明显自生富集，表明沉积体系不支持沉积期水柱长期维持强还原–硫化状态。结合锰矿石样品的 V/(V+Ni)、V/Cr 和 Ni/Co 等氧化还原敏感指标总体落入氧化–次氧化范围，表明锰质沉积阶段水柱总体处于氧化–次氧化状态，而非长期稳定的缺氧–硫化环境(图 11)。

锰矿层形成于浅海台地–局限盆地过渡体系中，水体具有一定程度的分层和受限交换特征。浅部相对含氧水体有利于 Mn^{2+}氧化和 Mn(Ⅲ/Ⅳ)氧化物前驱体形成，沉积物埋藏后的早成岩还原环境则可促使其再次被还原，并向 Mn(Ⅱ)碳酸盐转化。因此，洪水河锰矿床所记录沉积期的水体环境反映了浅海受限体系中氧化–次氧化水体与早成岩成矿阶段还原环境共

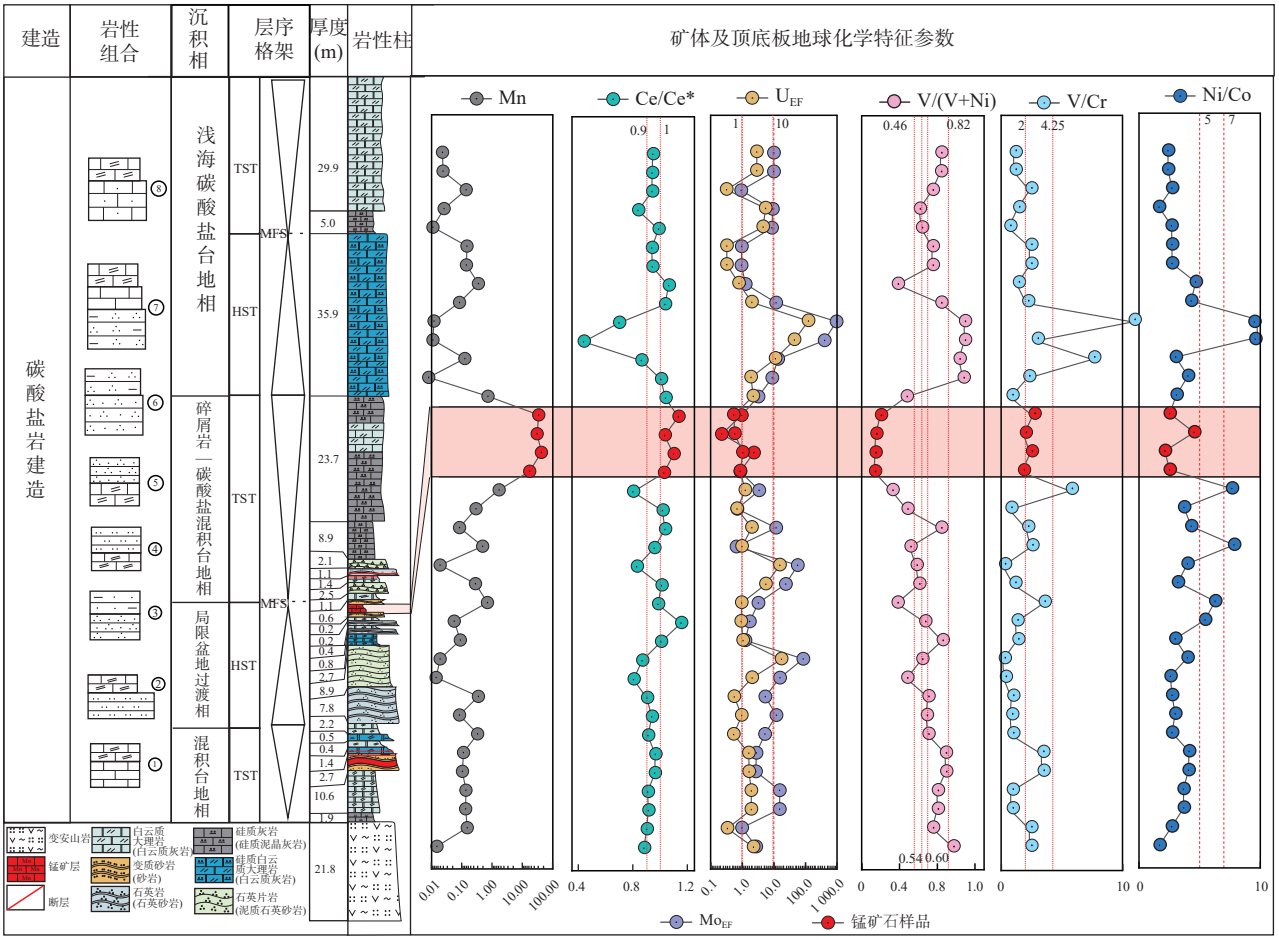


图11 洪水河锰矿床狼牙山组Ⅱ-1号矿体及顶底板岩性、层序、沉积环境与地球化学参数

Fig. 11 Integrated lithostratigraphic and sequence-stratigraphic column showing depositional environments and geochemical variations across the orebody and its hanging-wall and footwall rocks in the Hongshuihe manganese deposit

同控制的锰循环过程，并非单一氧化还原条件控制下的直接沉淀。

4.3 成矿过程与模式

依据锰矿体特征、锰矿化特征、含锰岩系矿物共生关系、成矿物质来源及沉积环境演化特征，认为洪水河锰矿床经历了连续演化过程(图 12)。

在活动大陆边缘局部伸展背景下，区域伸展作用控制盆地差异沉降，并为火山–热液流体的循环提供了通道。在洋流驱动及火山–热液活动作用下向盆地输入 Mn^{2+}、Fe^{2+}及 Si 等组分。其中，Fe^{2+}较 Mn^{2+}更易在与含氧海水接触过程中氧化沉淀，Fe 在靠近流体输入端或较低氧化程度条件下优先沉淀，形成早期 Fe-Mn 分异，为后续锰质富集提供物质基础(图 12a)。沉积–早成岩成矿期：随着海平面变化、沉积相带迁移及盆地水体交换条件的改变，氧化还原界面发生垂向和侧向迁移，使深部富 Mn^{2+}水体与上部含氧水体接触。Mn^{2+}在氧化–次氧化水体界面附近被氧化为 Mn(III/IV)，以氧化物或羟基氧化物颗粒形式沉降；埋藏以后，Mn 氧化物在还原性早成岩环境中发生还原溶解，再次释放 Mn^{2+}进入孔隙水；有机质降解提高孔隙水 HCO_3^-/CO_3^{2-}活度，为锰碳酸盐沉淀创造有利条件，进而形成菱锰矿、钙菱锰矿及锰方解石等碳酸盐矿物(图 4a、图 4b)。形成过程明显受地层控制，矿体呈层状、薄层状产出，为原生沉积型锰矿体(图 12b)。构造–热液期：矿层形成后，在区域变质及构造–流体活动的共同影响下，构造–热液流体促进锰碳酸盐发生脱碳酸盐化、重结晶和硅酸盐化，形成蔷薇辉石、锰橄榄石和锰铝榴石等锰硅酸盐(图 4c～图 4e；图 12c)。表生氧化期：大气降水和地下水沿裂隙、节理及矿物颗粒边界渗入矿体，使部分锰碳酸盐及锰硅酸盐发生溶解，释放的 Mn^{2+}经短距离迁移，在较高 Eh 条件下重新氧化并沉淀形成软锰矿及其他次生锰氧化物，沿裂隙及矿物边界等部位富集(图 4j～图 4l；图 12c)。

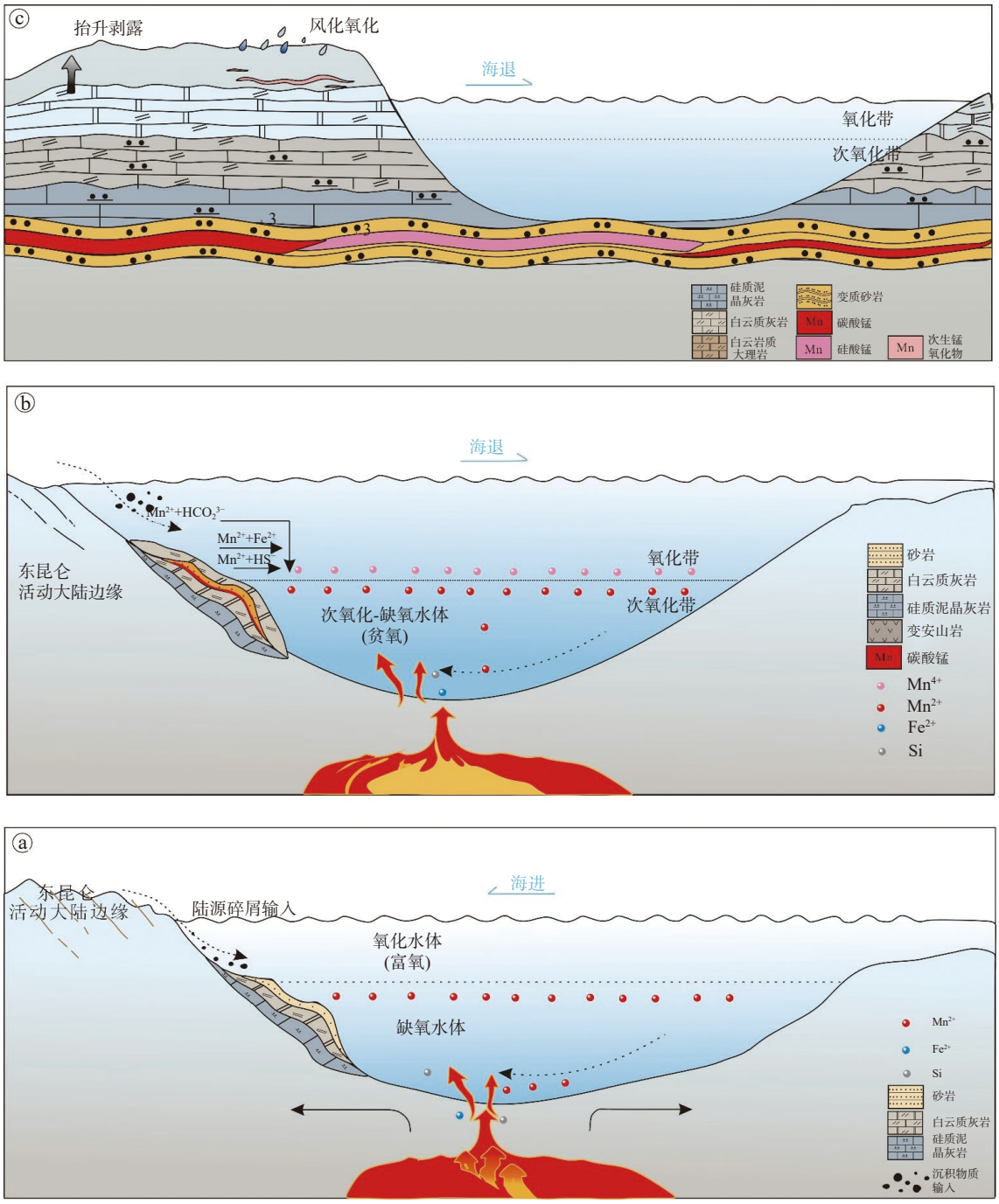


图12　洪水河锰矿床成矿模式图

Fig. 12　Metallogenic model of the Hongshuihe manganese deposit

5　结论

(1)洪水河锰矿床主要矿体赋存于狼牙山组浅变质碎屑岩–碳酸盐岩组合中, 受地层层位和沉积相带控制明显。含锰层主要形成于浅海台地–局限盆地沉积体系, 并集中发育于碎屑质沉积向碳酸盐沉积转换及氧化–次氧化水体变化的关键层位。

(2)洪水河锰矿床的锰质来源中, 火山–热液贡献显著, 并伴有陆源输入, 整体表现为火山–热液供锰与陆源输入共同作用的多源供给特征。

(3)洪水河锰矿床经历了 3 个主要演化过程: 沉积–早成岩成矿期形成菱锰矿、钙菱锰矿和锰方解石等锰碳酸盐矿物; 构造–热液期形成蔷薇辉石、锰橄榄

石和锰铝榴石等锰硅酸盐矿物;表生氧化期形成软锰矿、硬锰矿等次生锰氧化物。综合认为,该矿床属于受火山–热液活动影响的沉积变质型锰矿床。

利益冲突声明(Conflict of Interests):

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

参考文献(References):

党兴彦,范桂忠,李智明,等. 东昆仑成矿带典型矿床分析[J]. 西北地质,2006,39(2):143−155.

DANG Xingyan, FAN Guizhong, LI Zhiming, et al. Typic Deposit Analysis in the Eastern Kunlun Area, NW China[J]. Northwestern Geology, 2006, 39(2): 143−155.

丰成友,王辉,瞿泓滢,等. 东昆仑造山带古特提斯演化及大规模金属成矿特色[J]. 矿床地质,2024,43(6):1316−1335.

FENG Chengyou, WANG Hui, QU Hongying, et al. Paleo-Tethys tectonic evolution and related large-scale metallogenic features in East Kunlun Orogen[J]. Mineral Deposits, 2024, 43(6): 1316−1335.

郭桂兰. 东昆仑洪水河-清水河沉积变质型铁锰矿床地质特征及找矿标志[J]. 世界有色金属,2018,(16):267−268.

GUO Guilan. Geological characteristics and prospecting criteria of the Hongshuihe-Qingshuihe sedimentary metamorphic Fe-Mn deposit in eastern Kunlun[J]. World Nonferrous Metals, 2018, (16): 267−268.

刘世宝,张爱奎,刘光莲,等. 东昆仑洪水河铁锰矿床特征及发现意义[J]. 西北地质,2016,49(1):197−205.

LIU Shibao, ZHANG Aikui, LIU Guanglian, et al. Geological Characteristics of the Hongshuihe Iorn-manganese Deposit in Eastern Kunlun Metallogenic Belt and Its Discovery Significance [J]. Northwestern Geology, 2016, 49(1): 197−205.

刘永乐,张爱奎,张建平,等. 青海东昆仑沉积型锰矿构造背景与成矿规律[J]. 地球科学,2024,49(12):4278−4302.

LIU Yongle, ZHANG Aikui, ZHANG Jianping, et al. Tectonic Setting and Metallogenic Regualtion of Sedimentary Manganese Deposits of East Kunlun, Qinghai Province[J]. Earth Science, 2024, 49(12): 4278−4302.

刘永乐,赵静纯,李文,等. 青海东昆仑三通沟北沉积锰矿地质特征及形成时代探讨[J]. 地质科学,2023,58(2):474−488.

LIU Yongle, ZHAO Jingchun, LI Wen, et al. Geological characteristics and discussion on formation age of Santonggoubei sedimentary manganese deposit in eastern Kunlun of Qinghai[J]. Chinese Journal of Geology, 2023, 58(2): 474−488.

刘永乐,张连昌,李文,等. 东昆仑洪水河铁锰多金属矿床钴镍矿化的发现及其赋存状态研究[J]. 地质科学,2024,59(6):1575−1587.

LIU Yongle, ZHANG Lianchang, LI Wen, et al. Discovery and occurrence of cobalt-nickel mineralization in Hongshuihe iron-manganese polymetallic deposit, East Kunlun[J]. Chinese Journal of Geology, 2024, 59(6): 1575−1587.

李杰,李凤杰,李佐强. 青海东昆仑三通沟地区中—新元古界万宝沟群锰矿成因分析[J]. 地质学报,2023,97(2):448−466.

LI Jie, LI Fengjie, LI Zuoqiang. Genesis analysis of manganese ore deposits from the Middle-Upper Proterozoic Wanbaogou Group in the Santonggou area, East Kunlun, Qinghai Province[J]. Acta Geologica Sinica, 2023, 97(2): 448−466.

青海省地质矿产勘查开发局. 青海省岩石地层 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社,1997.

王国灿,魏启荣,贾春兴,等. 关于东昆仑地区前寒武纪地质的几点认识[J]. 地质通报,2007,26(8):929−937.

WANG Guocan, WEI Qirong, JIA Chunxing, et al. Some Ideas of Precambrian Geology in East Kunlun, China[J]. Geological Bulletin of China, 2007, 26(8): 929−937.

王生明,张大明,李泽峰,等. 青海洪水河锰矿床地质特征及成因探讨[J]. 矿产勘查,2018,9(6):1078−1086.

WANG Shengming, ZHANG Daming, LI Zefeng, et al. Discussion on geological characteristics and genesis of Hongshuihe manganese deposit in Dulan, Qinghai[J]. Mineral Exploration, 2018, 9(6): 1078−1086.

许志琴,杨经绥,李海兵,等. 中央造山带早古生代地体构架与高压/超高压变质带的形成[J]. 地质学报,2006,80(12):1793−1806.

XU Zhiqin, YANG Jingsui, LI Haibing, et al. The Early Palaeozoic Terrene Framework and the Formation of the High-Pressure (HP) and Ultra-High Pressure (UHP) Metamorphic Belts at the Central Orogenic Belt (COB)[J]. Acta Geologica Sinica, 2006, 80(12): 1793−1806.

张强,丁清峰,宋凯,等. 东昆仑洪水河铁矿区狼牙山组千枚岩碎屑锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素及其地质意义[J]. 吉林大学学报 (地球科学版),2018,48(4):1085−1104.

ZHANG Qiang, DING Qingfeng, SONG Kai, et al. Detrital Zircon U-Pb Geochronology and Hf Isotope of Phyllite of Langyashan Formation in Hongshuihe Iron Ore District of Eastern Kunlun and Their Geological Significance[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2018, 48(4): 1085−1104.

张雪亭,杨生德. 青海省区域地质概论 [M]. 北京: 地质出版社,2007.

赵保青,袁博,陈彦龙,等. 阿尔金锰矿带地质特征、矿床成因及成矿远景分析[J]. 甘肃科技,2013a,29(21):36−38.

ZHAO Baoqing, YUAN Bo, CHEN Yanlong, et al. Geological characteristics, genesis, and metallogenic prospect of the Altun manganese belt[J]. Gansu Science and Technology, 2013a, 29(21): 36−38.

赵保青,陈彦龙,袁博. 甘肃省阿克塞县青砂沟锰矿地质特征及找矿标志[J]. 甘肃科技,2013b,29(7):35−36.

ZHAO Baoqing, CHEN Yanlong, YUAN Bo. Geological characteristics and prospecting indicators of the Qingshagou manganese deposit in Aksai County, Gansu Province[J]. Gansu Science and Technology, 2013b, 29(7): 35−36.

Bau M, Schmidt K, Koschinsky A, et al. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium[J]. Chemical Geology, 2014, 381: 1−9.

Bennett W W, Canfield D E. Redox-sensitive trace metals as paleoredox proxies: A review and analysis of data from modern sediments[J]. Earth-Science Reviews, 2020, 204: 103175.

Bhatia M R, Crook K A W. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1986, 92:

181−193.

Boström K, Joensuu O, Valdés S, et al. Geochemistry and origin of East Pacific sediments sampled during DSDP Leg 34[A]. Yeats R S, Hart S R (Ed.) Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project[M]. Washington: US Government Printing Office, 1976, 34: 559–574.

Boström K. Genesis of ferromanganese deposits: Diagnostic criteria for recent and old deposits[A]. Rona P A, Boström K, Laubier L, et al (Ed.). Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers[M]. Boston: Springer, 1983: 473–489.

Brusnitsyn A I, Starikova E V, Zhukov I G. Mineralogy of low grade metamorphosed manganese sediments of the Urals: Petrological and geological applications[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 85: 140−152.

Calvert S E, Pedersen T F. Sedimentary geochemistry of manganese: Implications for the environment of formation of manganiferous black shales[J]. Economic Geology, 1996, 91: 36−47.

Chen F, Wang Q, Pufahl P K, et al. Carbonate hosted manganese deposits and ocean anoxia[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2023, 622: 118385.

Chisonga B C, Gutzmer J, Beukes N J, et al. Nature and origin of the protolith succession to the Paleoproterozoic Serra do Navio manganese deposit, Amapá Province, Brazil[J]. Ore Geology Reviews, 2012, 47: 59−76.

Dasgupta S, Banerjee H, Fukuoka M, et al. Petrogenesis of metamorphosed manganese deposits and the nature of the precursor sediments[J]. Ore Geology Reviews, 1990, 5: 359−384.

Dasgupta S, Roy S, Fukuoka M. Depositional models for manganese oxide and carbonate deposits of the Precambrian Sausar Group, India[J]. Economic Geology, 1992, 87(5): 1412−1418.

Dong Y P, He D F, Sun S S, et al. Subduction and accretionary tectonics of the East Kunlun orogen, western segment of the Central China Orogenic System[J]. Earth-Science Reviews, 2018, 186: 231−261.

Hatch J R, Leventhal J S. 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, USA[J]. Chemical Geology, 1992, 99(1−3): 65−82.

Jian X, Weislogel A L, Pullen A, et al. Formation and evolution of the Eastern Kunlun Range, northern Tibet: Evidence from detrital zircon U-Pb geochronology and Hf isotopes[J]. Gondwana Research, 2020, 83: 63−79.

Johnson J E, Webb S M, Ma C, et al. Manganese mineralogy and diagenesis in the sedimentary rock record[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 173: 210−231.

Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994, 111: 111−129.

Josso P, Pelleter E, Pourret O, et al. A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits using high field strength and rare earth elements[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 87: 3−15.

Liu Z, Liu Y, Zhang S, et al. A new exhalative sedimentary metallogenetic model for Permian manganese deposits in China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2025, 292: 106740.

Marchig V, Gundlach H, Möller P, et al. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments[J]. Marine Geology, 1982, 50(3): 241−256.

Mücke A, Dzigbodi-Adjimah K, Annor A. Mineralogy, petrography, geochemistry and genesis of the Paleoproterozoic Birimian manganese-formation of Nsuta/Ghana[J]. Mineralium Deposita, 1999, 34(3): 297−311.

McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[A]. Lipin B R, McKay G A (Eds). Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements[M]. Washington: Mineralogical Society of America, 1989, 21: 169–200.

McManus J, Berelson W M, Severmann S, et al. Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: Paleoproxy potential[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70: 4643−4662.

Nesbitt H W, Young G M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. Nature, 1982, 299: 715−717.

Nicholson K, Hein J R, Bühn B, et al. Precambrian to modern manganese mineralization: Changes in ore type and depositional environment[A]. Nicholson K, Hein J R, Bühn B, et al (Ed). Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits[M]. London: Geological Society Special Publication, 1997, 119: 1–3.

Roy S. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system[J]. Earth-Science Reviews, 2006, 77(4): 273−305.

Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985: 1–312.

Tostevin R, Shields G A, Tarbuck G M, et al. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings[J]. Chemical Geology, 2016, 438: 146−162.

Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. Chemical Geology, 2006, 232(1/2): 12−32.

Wang H, Feng C, Li R, et al. Geological characteristics, metallogenesis, and tectonic setting of porphyry–skarn Cu deposits in East Kunlun Orogen[J]. Geological Journal, 2018, 53(S1): 58−76.

Wittkop C, Swanner E D, Grengs A, et al. Evaluating a primary carbonate pathway for manganese enrichments in reducing environments[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2020, 538: 116201.

Wu J, Zeng Q, Santosh M, et al. Intrusion-related orogenic gold deposit in the East Kunlun belt, NW China: A multiproxy investigation[J]. Ore Geology Reviews, 2021, 139: 104550.

Xu L T, Yu W C, Jin S, et al. Transition from the sedimentary manganese deposit to supergene manganese ore in eastern Hebei, North China: Evidences from mineralogy and geochemistry[J]. Journal of Earth Science, 2025, 36(1): 11−28.

Xu Y, Yang M, Yu W, et al. Controls on the formation of Mn carbonates in mudrocks of the Datangpo Formation, northern margin rift basin, Yangtze Block[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2024, 641: 112125.

Yu M, Dick J M, Feng C Y, et al. The tectonic evolution of the East Kunlun Orogen, northern Tibetan Plateau: A critical review with an integrated geodynamic model[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2020, 191: 104168.