中国科学：地球科学 SCIENTIA SINICA Terrae 2026 年 第 56 卷 第 5 期： 1912–1923
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

火山活动与轨道周期协同驱动下的晚泥盆世锰成矿响应

赵银强[1,2]，杨晨晨[1,3]，徐海[1,4]，江沙[5]，周尚国[5]，张起钻[6]，尹润生[1*]

1. 中国科学院地球化学研究所关键矿产成矿与预测全国重点实验室，贵阳 550081
2. 中国科学院大学，北京 100049
3. 成都理工大学沉积地质研究院，成都 610059
4. 铜仁学院环境与资源学院，铜仁 554300
5. 中国冶金地质总局广西地质勘查院，南宁 530022
6. 中国地质调查局天津地质调查中心，天津 300170
* 通讯作者，E-mail：yinrunsheng@mail.gyig.ac.cn

2025-08-22收稿，2026-01-09修回，2026-01-28接受，2026-03-25网络版发表
国家重点研发计划项目(2022YFC2903403)资助

摘要 沉积型碳酸锰矿床是全球最重要的锰资源储库。锰作为现代前沿科技的关键金属，其重要地位日益凸显。然而，受限于定年矿物匮乏及传统年代地层框架分辨率不足，该类矿床的精确成矿时限及其与环境演变的耦合机制长期未获厘清。本文以华南右江盆地晚泥盆世台地/斜坡相地层中赋存的下雷超大型沉积型碳酸锰矿床(资源量约1.43亿吨)为研究对象，对ZK2407钻孔岩芯的P含量(指示古海洋生产力)及(Zr+K)/Al比值(指示陆源碎屑通量及相对海平面变化)进行了高分辨率时间序列分析，识别出显著的天文轨道周期信号。基于405 kyr长偏心率周期与牙形刺生物地层，建立了下雷矿床首个高精度天文年代标尺。结果表明，下雷锰矿的矿层Ⅰ与矿层Ⅱ+Ⅲ的沉积持续时间分别为~130和~550 kyr。其中，矿层Ⅰ形成与晚法门期Annulata事件(~363.4 Ma)发生时间一致，而矿层Ⅱ+Ⅲ则与Dasberg事件(~361.9 Ma)时间吻合。鉴于两次生物灭绝事件均与大火成岩省活动密切相关，这种时间上的高度耦合指示大规模火山活动是驱动锰成矿的主导诱因。火山去气释放的巨量CO_2导致全球变暖与海平面上升，诱发了利于锰矿床形成的海洋氧化还原分层。Mn含量与P含量及海平面变化的协同变化，揭示海侵过程调控了缺氧深海热液Mn(Ⅱ)与营养物质向氧化浅海的协同输送。在此背景下，Mn(Ⅱ)首先在浅海氧化沉淀为Mn(Ⅲ/Ⅳ)氧化物；由高生产力驱动的大量有机质同步埋藏，促使在早期成岩阶段通过还原作用将锰氧化物转化为碳酸锰矿物。此外，地球轨道力通过对古环境的周期性驱动，在天文时间尺度上调制锰的富集节律。本研究基于天文旋回构建了沉积型碳酸锰矿床的高精度时间框架，揭示该类矿床是大规模火山活动与轨道动力学驱动下的古海洋环境演变的产物。

关键词 沉积碳酸锰矿床，晚泥盆世，天文周期，古环境变化

1 引言

沉积型碳酸锰矿床是全球最重要的锰资源储库，可满足现代工业对锰这一关键金属的迫切需求(Maynard，2014)。锰作为一种典型的氧化还原敏感元素，其地球化学行为深受水体氧化还原状态的制约：在缺氧条件下，锰主要以溶解态的Mn(Ⅱ)形式迁移；而在氧化环境中，则迅速转化为难溶的Mn(Ⅲ/Ⅳ)氧化物并发生沉淀(Hem，1972)。尽管沉积型碳酸锰矿床主要由二价碳酸锰矿物构成，但根据主流成矿模型，其原生沉积物主要为氧化水体中沉淀的Mn(Ⅲ/Ⅳ)氧化物，现今所观察到的矿物相则是通过埋藏成岩阶段的还原转化作用形成的(Roy，2006；Maynard，2010；Johnson等，2016)。因此，沉积型碳酸锰矿床不仅具有重要的资源价值，还蕴含着丰富的科学

中文引用格式：赵银强, 杨晨晨, 徐海, 江沙, 周尚国, 张起钻, 尹润生. 2026. 火山活动与轨道周期协同驱动下的晚泥盆世锰成矿响应. 中国科学: 地球科学, 56(5): 1912–1923, doi: 10.1360/N072025-0463
英文引用格式：Zhao Y, Yang C, Xu H, Jiang S, Zhou S, Zhang Q, Yin R. 2026. Late Devonian Mn mineralization as a result of volcanism- and orbital-forced palaeoceanographic changes. Science China Earth Sciences, 69(5): 1872–1882, https://doi.org/10.1007/s11430-025-1854-0

© 2026《中国科学》杂志社

意义，是解码古海洋氧化还原环境演变的重要地质记录(如Dong等，2022；Chen等，2023；Xu等，2025)。

右江盆地位于古特提斯洋构造域，其上泥盆统中广泛发育了一系列沉积型碳酸锰矿床。其中，下雷锰矿床作为华南地区规模最大的沉积型碳酸锰矿床，是该成矿带的典型代表。据统计，这些晚泥盆世沉积型碳酸锰矿床贡献了中国锰矿资源总量的约36%(Xiang等，2020)。晚泥盆世是显生宙地球系统演变的关键转折期，以剧烈的气候波动、海平面震荡、海洋氧化还原环境的剧变以及频发的生物灭绝事件(如Kellwasser、Annulata和Dasberg事件)为显著特征(Haq和Schutter，2008；Becker等，2016；Grossman和Joachimski，2022；Shaviv等，2023)。然而，关于沉积型碳酸锰矿床与这些重大地质事件之间的时空及成因联系，目前尚缺乏深入系统的研究。

解析沉积型碳酸锰矿床与地质事件之间的内在联系，首要前提是建立成矿时限的高精度年代学约束。然而，传统生物地层学和磁性地层学方法的分辨率通常局限于百万年(Myr)量级(Wu H C等，2023；Wu Y等，2023)，难以有效约束短期地质过程。尽管火山灰锆石U-Pb定年是建立年代地层学框架的理想方法，但沉积型碳酸锰矿床层序中往往缺乏可供定年的火山灰夹层。作为突破这些限制的关键技术手段，旋回地层学通过识别沉积地层中由地球轨道参数(偏心率、斜率和岁差)驱动的气候-环境信号(如磁化率、主/微量元素含量等)，能够建立分辨率高达10^4至10^5年量级的浮动天文年代标尺(Gradstein等，2012；Hilgen等，2015；Wu H C等，2023)。通过锚定独立的绝对年龄控制点(如放射性同位素年龄或生物地层界线)，该浮动标尺可进一步转化为绝对天文年代标尺。目前，旋回地层学已成功应用于建立国际年代地层表的新生代至中生代时间标尺，并正逐步向古生代延伸(Gradstein等，2012；Hinnov，2018)。

然而，天文年代学方法在约束沉积型碳酸锰矿床成矿过程方面的应用尚属空白。鉴于此，本研究以华南右江盆地晚泥盆世下雷超大型锰矿的ZK2407钻孔岩芯为研究对象，选取P含量及(Zr+K)/Al比值作为古环境替代指标，开展了旋回地层学分析。本研究旨在：(1) 构建下雷矿床的高精度天文年代标尺，精细厘定其成矿时代与沉积持续时限；(2) 揭示沉积型碳酸锰矿床成矿作用与同期古环境演变(特别是重大地质事件)之间的潜在联系。

2 地质背景

2.1 区域地质

新元古代早期，扬子地块与华夏地块发生碰撞拼合(Li等，2010)。此后，受罗迪尼亚(Rodinia)超大陆裂解这一全球性构造事件的驱动，华南板块经历了强烈的陆内裂谷作用，形成了南华裂谷系与康滇裂谷系。这种伸展构造背景持续作用，一直延续至奥陶纪。随后，原特提斯洋发生俯冲消减作用，诱发了华南陆内造山运动，致使该区域内志留系广泛缺失(Wang等，2023)。伴随着原特提斯洋沿冈瓦纳大陆边缘逐渐闭合，古特提斯洋相继开启(图1a)。在此构造背景下，右江盆地处于被动大陆边缘环境，发生裂陷作用。在晚泥盆世至早二叠世期间，右江盆地演化出独特的古地理格局，表现为孤立碳酸盐岩台地与深水斜坡-盆地相间分布(图1b)，且这种格局受区域性同沉积断裂系统的控制。盆地及斜坡相地层主要由钙质泥岩、粉砂岩以及硅质岩组成，其间偶夹薄层碳酸盐岩与砂岩(Chen等，2018；Yan等，2022)。最终，受中三叠世古特提斯洋闭合的构造响应影响，右江盆地的构造性质发生转变，转换为前陆盆地(Yang等，2012)。

2.2 下雷矿区地质

下雷超大型锰矿床(已探明储量达1.43亿吨；Xiang等，2020)位于右江盆地西南缘(图1b)。晚泥盆世时期，受大规模海侵与同沉积断裂活动共同作用与控制，下雷矿区逐渐演化为地堑盆地(Zeng和Liu，1999；Chen等，2018；Yan等，2022)。矿区出露地层以泥盆系和石炭系为主。其中，泥盆系自下而上可细分如下：(1) 中泥盆统东岗岭组：该组地层以深灰色厚层状白云质灰岩为主，其间夹有少量黑色硅质岩；(2) 上泥盆统榴江组：下段为深灰色-黑色硅质灰岩，至上段逐渐过渡为灰黑色钙质泥岩；(3) 上泥盆统五指山组：此组地层为下雷锰矿床的主要赋矿层位，其岩性组合特征显著。下段为紫红色-灰绿色泥岩，中段由浅灰色硅质岩与碳酸锰矿层互层构成，上段则发育深灰色泥灰岩。下雷锰矿体赋存于盆地边缘相带，包含三个主矿层(分别标记为Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ)，各矿层之间被夹层Ⅰ和Ⅱ分隔(Chen等，2018；Yan等，2022)。矿层、夹层与顶底板围岩均呈整合接触关系，分布面积约8 km^2。受沉积环境差异影响，夹层Ⅰ向北侧逐渐增厚，而夹层Ⅱ则相应减薄，最终致使矿层Ⅱ与Ⅲ在空间上合并。锰矿层主要由锰方解石、菱锰矿、钙菱锰矿、方解石和石英组成，具有微晶结构，呈薄层状、平行层理及纹层状产出。夹层岩性为钙质硅质岩，由石英、蛋白石、方解石及少量黏土矿物构成。围岩则以泥质灰岩、钙质硅质岩和碳质硅质岩为主，主要矿物为方解石、石英及硅钙质矿物(Zeng和Liu，1999；Chen等，2018；Yan等，2022)。

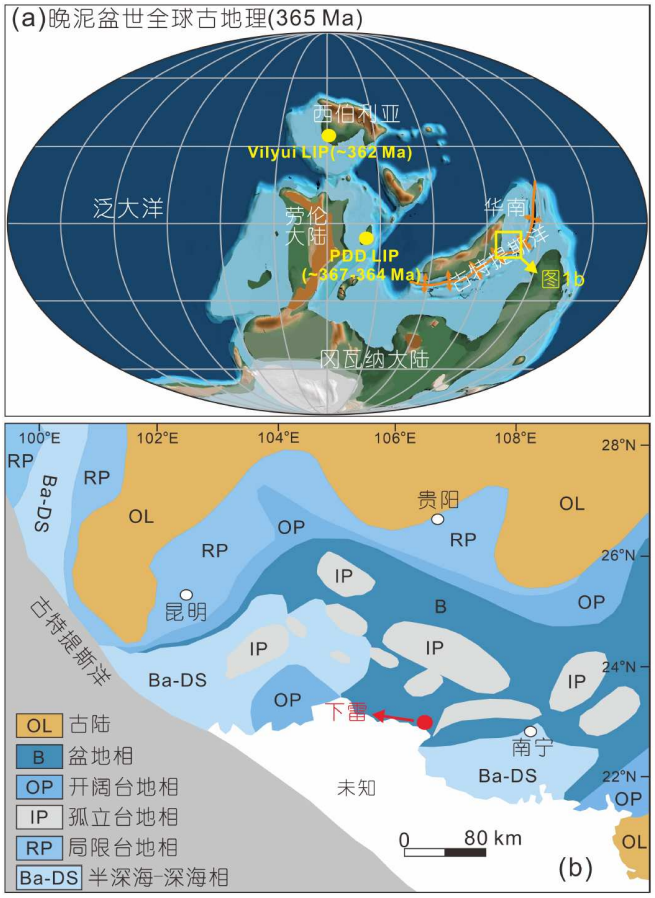


图1　晚泥盆世全球与华南区域古地理格局。(a) 晚泥盆世(~365 Ma)全球古地理图，据Scotese(2021)修改，图中标识了大火成岩省(LIPs)的发育时限：Vilyui大火成岩省(Polyansky等，2017)以及Pripyat-Dnieper-Donets(PDD)大火成岩省(Wilson和Lyashkevich，1996；Zhang等，2019a)。(b) 晚泥盆世华南板块古地理图，据Chen等(2018)修改，显示下雷矿床的地理位置

苏一保等(1989)针对下雷矿区的牙形刺生物地层开展了系统研究(图2)，在下雷矿区泥盆系中识别出四个关键的牙形刺生物带：(1) *Palmatolepis gigas*带(晚弗拉期)，赋存于榴江组上部的硅质灰岩中；(2) *Palmatolepis marginifera*带(中法门期)，产出于五指山组下部灰岩段；(3) *Palmatolepis rugosa trachytera*带(中-晚法门期)，位于五指山组中部矿层Ⅰ底部之下；(4) *Protognathodus*带(晚法门期)，该带化石组合广泛发育于泥盆系-石炭系(D–C)界线附近的岩层中。鉴于*Protognathodus*带具有广泛的全球对比意义且演化特征显著，已取代同时期的*Siphonodella praesulcata*带，成为确立D–C界线的全球标准牙形刺分带(Corradini等，2011；Becker等，2020)。此外，在剖面上覆的同车江组中鉴定出的*Siphonodella crenulata*带，指示其地质时代已进入早密西西比世(中杜内期；Becker等，2012)。基于上述生物地层证据，*Protognathodus*带的顶界为下雷矿区D-C界线提供了初步约束。

本研究选取下雷锰矿ZK2407钻孔岩芯为研究对象(图2)。该钻孔终孔深度为241.76 m，钻孔倾角82°，岩芯采取率高达96%，确保了地层记录的完整性与连续性。岩芯记录显示，五指山组地层出露于井深35.97至241.76 m。其主要赋矿层段结构分明，自上而下可详细划分为：(1) 合并矿层Ⅱ+Ⅲ：该矿层位于井深约205.65至217.4 m处，厚度约为11.75 m，其Mn平均品位高达25.5 wt.%；(2) 夹层Ⅰ：岩性为灰绿色钙质硅质岩；(3) 矿层Ⅰ：处于井深约233.6至236.5 m的位置，厚度约为2.9 m，该矿层Mn平均品位为11.0 wt.%。

3　方法

磷作为海洋生态系统中的关键限制性营养元素，是重建古海洋初级生产力以及营养演化历史的经典地球化学指标(Minzoni等，2015；Grygar等，2020；刘冬洋等，2023)。此外，元素比值(Zr+K)/Al可作为有效的示踪剂，用于揭示陆源碎屑通量的变化以及相对海平面的波动情况：当该比值呈现高值时，通常指示低水位时期陆源物质输入增强；而低值则对应高水位时期陆源供给的缩减(LaGrange等，2020；Li等，2021；Jin等，2024)。在本研究中，我们运用SciAps X200便携式X射线荧光光谱仪(XRF)，在“Mining”模式下(单点测量时长为50 s)，对ZK2407岩芯开展了高分辨率地球化学扫描工作。分析层段覆盖井深200至239 m的范围，测试分辨率精确至0.1 m，累计获取了362组数据。为确保所获取数据的精密度与稳定性，每完成70个测点的测量后，便使用316不锈钢标样对仪器进行漂移监控。质控结果表明，各元素的相对标准偏差均小于3%，满足高精度分析的要求。在ZK2407芯中，我们发现Mn含量与P含量呈现出显著的正相位关系，而与陆源替代指标(Zr+K)/Al则表现为负相位关系(图3和4)。这一现象表明，P信号主要受原生沉积作用的控制，即海洋生产力与海平面协同演化的影响，而非后期随机成岩叠加作用的结果。若成岩作用占据主导地位，P元素很难维持与这种受物理沉积控制的陆源示踪指标间如此紧密的耦合关系。

本研究基于Acycle软件(2.8版；Li等，2019)对ZK2407岩芯的P含量及(Zr+K)/Al比值序列(附表S1)进行了系统的旋回地层学分析，具体流程如下：(1) 数据预处理：剔除离群值(即偏离均值±3倍标准差的孤立数据点)以及空值。进行0.1 m等间距线性插值操作，并利用窗口长度为35%的LOWESS(局部加权散点平滑)滤波器对序列进行去趋势处理，消除长期演化趋势，提取有效旋回信号。(2) 频谱分析：运用多窗口频谱分析法(MTM)结

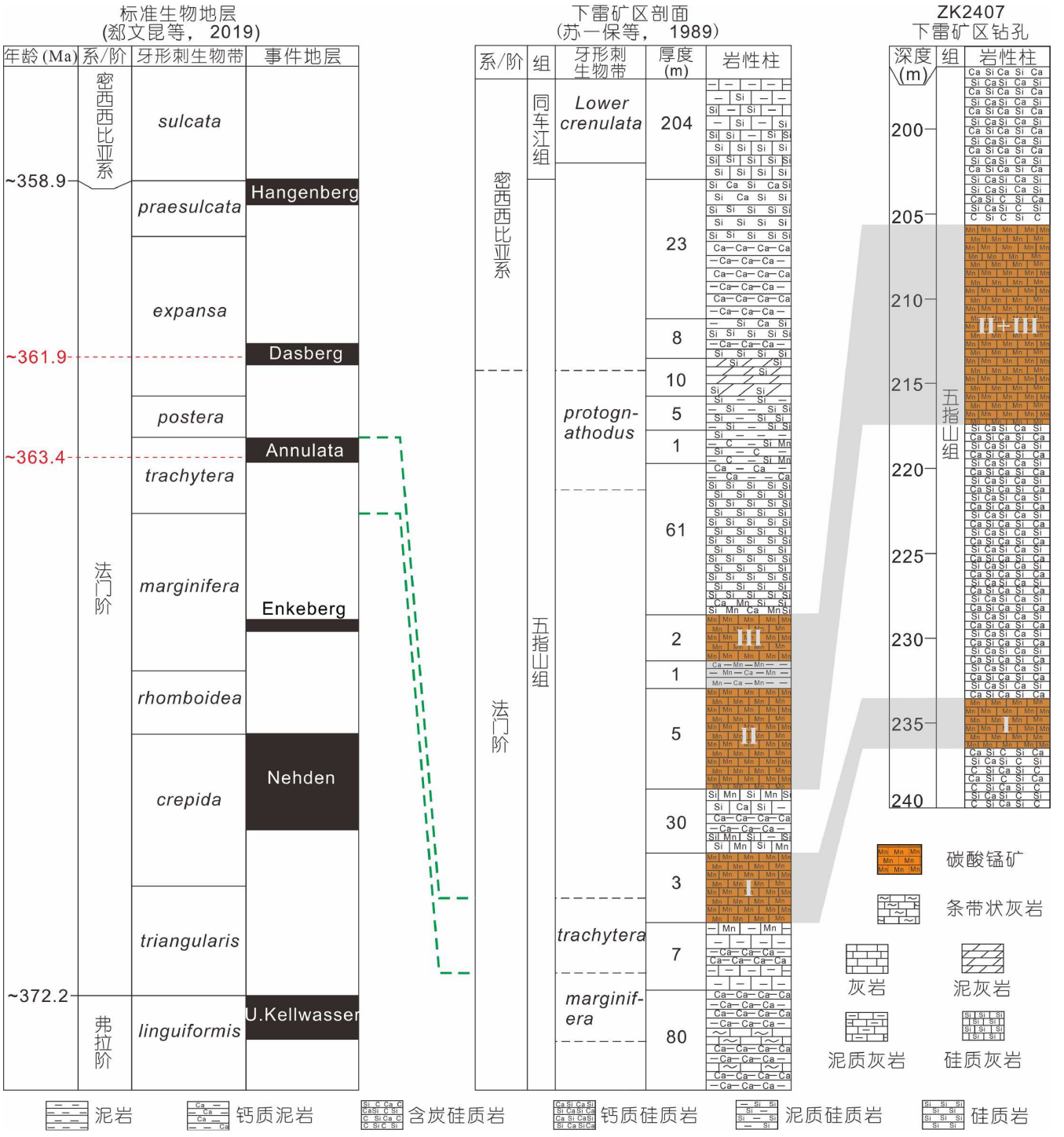


图 2 下雷锰矿ZK2407钻孔含锰岩系的综合地层格架，展示了年代地层、生物地层与岩石地层的精细对比关系。据苏一保等(1989)、Becker等(2012)和郝文昆等(2019)修改

合稳健的一阶自回归(Robust AR(1))红噪声模型，对旋回频率进行识别(Thomson，1982；Mann和Lees，1996)，辅以演化快速傅里叶变换(evoFFT)追踪旋回频率在垂向上的演化特征(Kodama和Hinnov，2014)。(3) 沉积速率评估：参考晚泥盆世(365 Ma)理论天文参数(Waltham，2015；主周期比率为E：e_1：e_2：O：P_1：P_2：P_3=405：125：95：34.5：21.3：20.2：17.4 kyr)，应用相关系数(COCO)和演化相关系数(eCOCO)方法定量评估最佳沉积速率(Li等，2018)；通过5000次蒙特卡罗模拟检验结果的统计学显著性。(4) 信号提取：依据频谱中的优势特

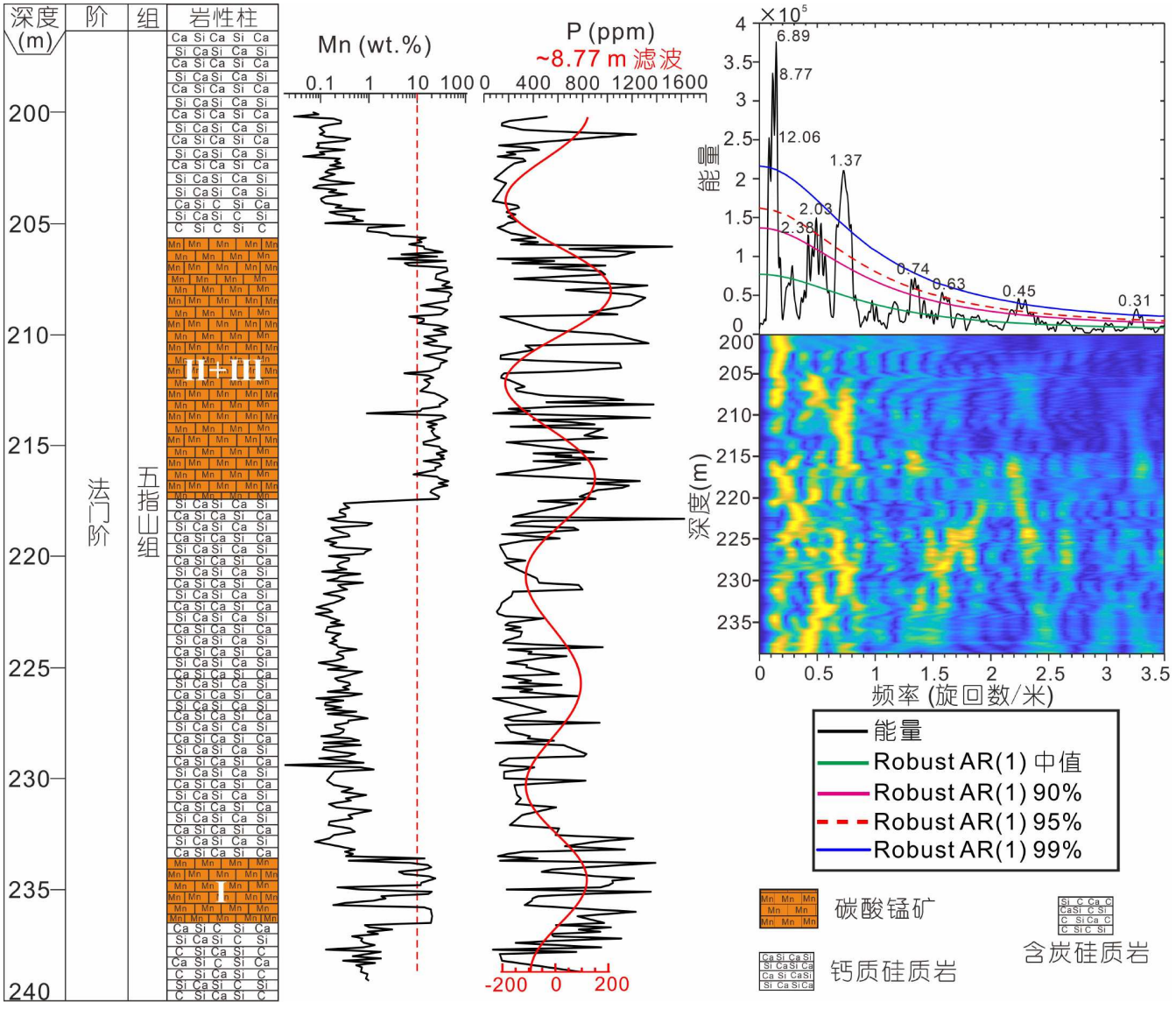


图 3　ZK2407岩芯Mn与P含量深度序列及其2π MTM和evoFFT频谱分析结果。P含量序列中~8.77 m沉积旋回的带通滤波频率为0.114±0.0315 旋回/米

征峰，设定高斯带通滤波器中心频率与带宽，从原始序列中分离出指示偏心率、斜率及岁差等轨道周期的沉积旋回(Kodama和Hinnov，2014)。(5) 天文年代标尺构建：通过将提取出的沉积旋回调谐至目标天文周期，可建立高分辨率的浮动天文年代标尺，实现地层记录从“深度域”向“时间域”的转换。最终，结合独立的放射性同位素年龄或生物地层界线作为绝对锚点，构建该层段的绝对天文年代标尺。

4　结果

4.1　深度域频谱分析

对ZK2407岩芯P含量序列开展频谱分析后发现，序列中呈现出一系列置信水平(CL)超过95%的显著谱峰。这些显著谱峰所对应的主导沉积旋回的波长分别为~8.77、2.03–2.38、0.74及0.31–0.45 m(图3)。这些沉积旋回的波长比值(28.29：(6.55–7.68)：2.39：(1–1.45))与晚泥盆世(365 Ma)理论天文周期比值(23.28：(5.46–7.18)：1.98：(1–1.22)；Waltham，2015)高度一致。由此推断，这些沉积旋回可能分别对应着长偏心率、短偏心率、斜率以及岁差周期。进一步的evoFFT演化谱分析与高斯带通滤波结果证实，~8.77 m旋回在地层序列中保持了极高的连续性与稳定性，该沉积旋回累计记录了~4.5个周期。

对(Zr+K)/Al指标序列进行频谱分析后发现，同样识别出一组置信水平(CL)超过95%的沉积旋回(图4)。这些旋回比值(~8.26：(~2.39–2.58)：~0.66：(~0.31–0.38 m)

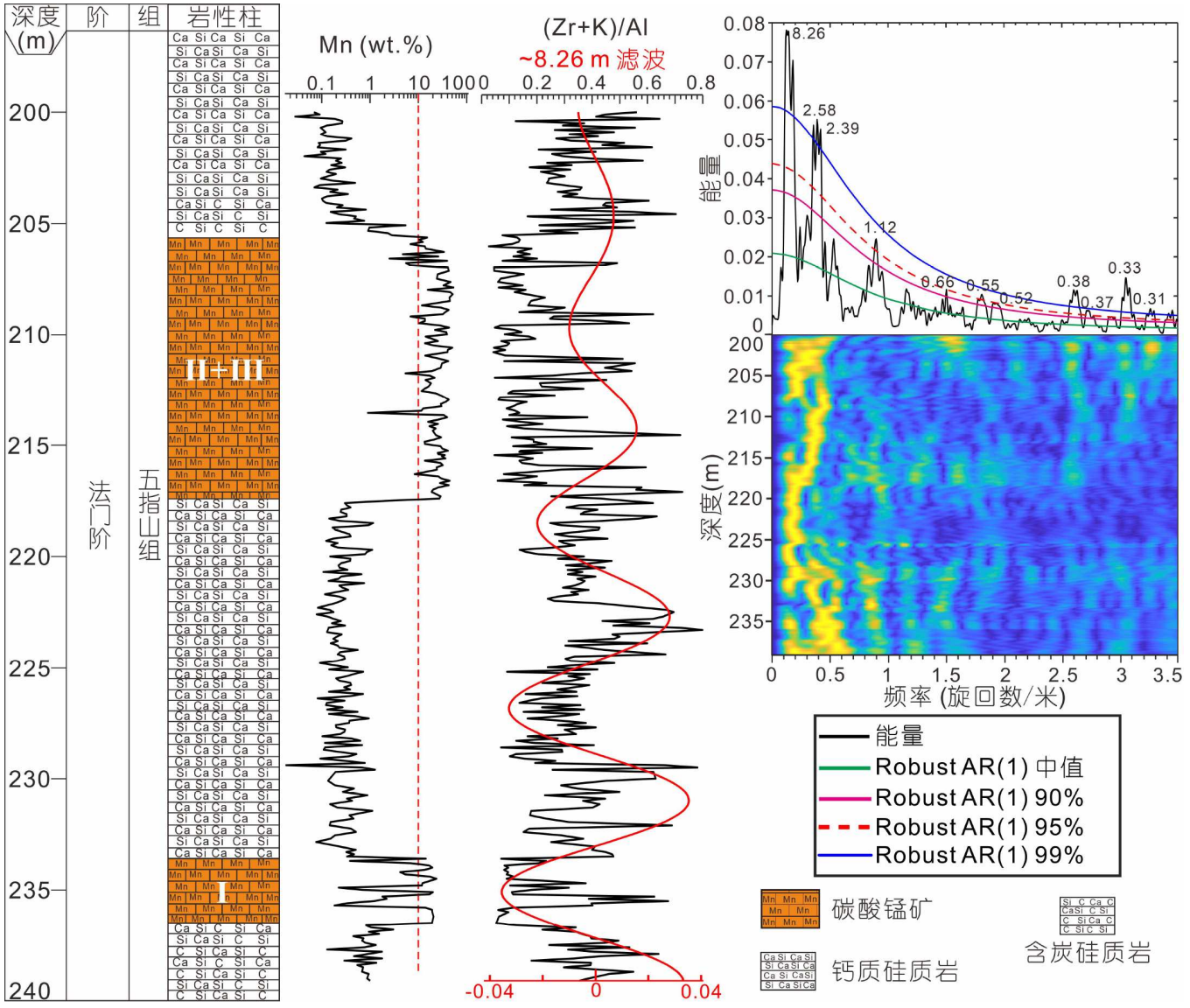


图 4 ZK2407岩芯Mn含量与(Zr+K)/Al比值深度序列及其2π MTM和evoFFT频谱分析结果。(Zr+K)/Al序列中~8.26 m沉积周期的带通滤波频率为0.121±0.016 旋回/米

=~26.65：(~7.71–8.32)：~2.13：(~1–1.23))与前述P含量序列的分析结果展现高度一致性。这种多个指标间表现出的同步性，证明这些沉积旋回确系由天文轨道驱动的地质响应。此外，(Zr+K)/Al序列的evoFFT演化谱分析表明，~8.26 m旋回信号在整个研究层段内，始终保持着显著的谱功率。利用高斯带通滤波技术，从该序列中同样解析出约4.5个~8.26 m沉积旋回。

4.2 沉积速率分析

P含量与(Zr+K)/Al深度序列的COCO分析表明，研究层段最佳沉积速率~2.0 cm/kyr；该速率下相关系数达到峰值(ρ>0.38)，且原假设(H_0，即无天文强迫信号)的显著性水平低于0.1%(图5)。eCOCO分析结果进一步证实，研究层段内的沉积速率在垂向上高度稳定在~2.0 cm/kyr。此外，依据生物地层年代框架，从D–C界线(358.9±0.4 Ma)至牙形刺*Palmatolepis marginifera-trachytera*带界线(~364.2 Ma)的时间跨度~4.9–5.7 Myr (Becker等，2012)。下雷剖面相应的地层厚度~120 m (图2)，由此推算的沉积速率~2.1–2.5 cm/kyr。这一估算结果与COCO及eCOCO模拟获得的沉积速率吻合。综上，~8.26–8.77 m的沉积旋回代表长偏心率周期，~2.03–2.58 m旋回代表短偏心率周期，~0.66–0.74 m旋回代表斜率周期，而~0.31–0.45 m旋回则对应于岁差周期。

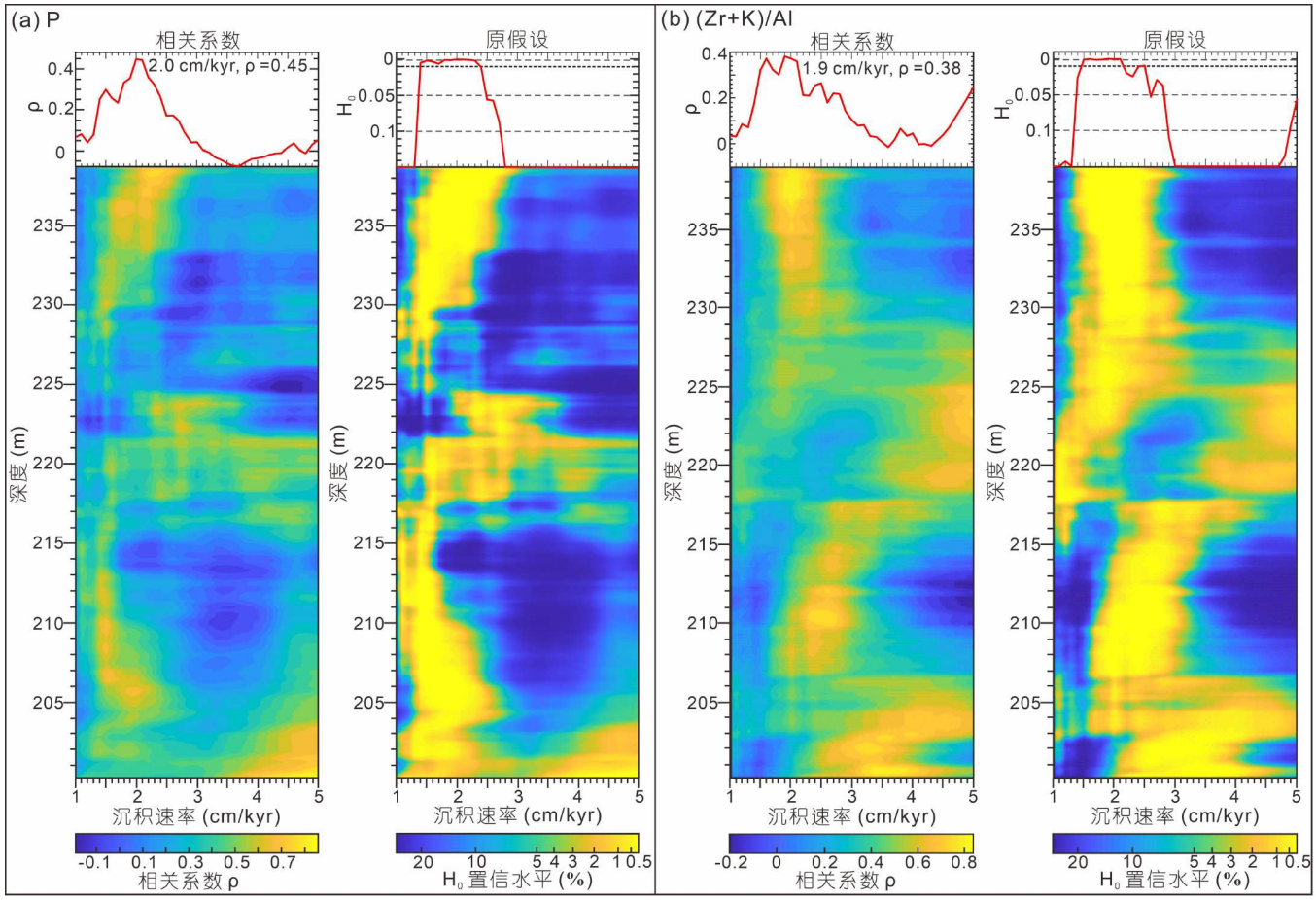


图 5　ZK2407岩芯P含量与(Zr+K)/Al深度序列的COCO及eCOCO分析结果。沉积速率测试区间为1–5 cm/kyr，步长为0.1 cm/kyr；最大频率设定为0.06，共进行5000次蒙特卡罗模拟

4.3　天文调谐及时间域频谱分析

405 kyr长偏心率周期因其在地质历史时期具有极高的稳定性而备受推崇(Laskar等，2004；Gradstein等，2012)。本研究识别出的~8.26–8.77 m沉积旋回代表了405 kyr长偏心率周期，以此为基准进行了天文调谐，完成了地层序列从深度域向时间域的转换，进而建立了一个跨度~1.8 Myr的高分辨率天文年代框架(图6和7)。

时间域P含量序列的频谱分析显示出多组具有显著统计学意义(>95% CL)的周期信号，分别对应405 kyr长偏心率、~93–108 kyr短偏心率、~36 kyr斜率以及~19–21 kyr岁差周期(图6)。其中，405 kyr长偏心率周期的信号能量在整个时间序列内保持稳定且强烈，对其进行高斯带通滤波得到~4.5个周期。

(Zr+K)/Al时间序列的频谱分析识别出~404 kyr长偏心率、115和134 kyr短偏心率、34 kyr斜率以及17–18 kyr岁差周期，这些周期均高于90% CL，并且长偏心率周期信号在研究层段强烈稳定(图7)。长偏心率周期在不同地球化学替代指标序列中的一致性表达，有力地证实了该天文周期信号在整个研究层段内的连续性与稳健性。

5　讨论

5.1　下雷锰矿的成矿年代与沉积持续时间

基于钻孔岩芯的旋回地层学分析，本研究为下雷超大型沉积碳酸锰矿床的成矿演化提供了精准的定量时间约束。综合图6和7的分析结果，下雷锰矿的总成矿时限约为1.4 Myr。具体到各个分层段，矿层Ⅰ的沉积持续时间约为130 kyr，夹层Ⅰ约为750 kyr，而矿层Ⅱ+Ⅲ的成矿时限约为550 kyr。

通过整合天文年代学框架与生物地层资料(苏一保等，1989；图2)，实现了对下雷锰矿层绝对年龄的有效限定。生物地层证据表明，在矿层Ⅰ底部识别出了牙形刺*Palmatolepis rugosa trachytera*带，而其顶板层位富含归属于*Palmatolepis gracilis expansa*带的牙形刺组合，这限

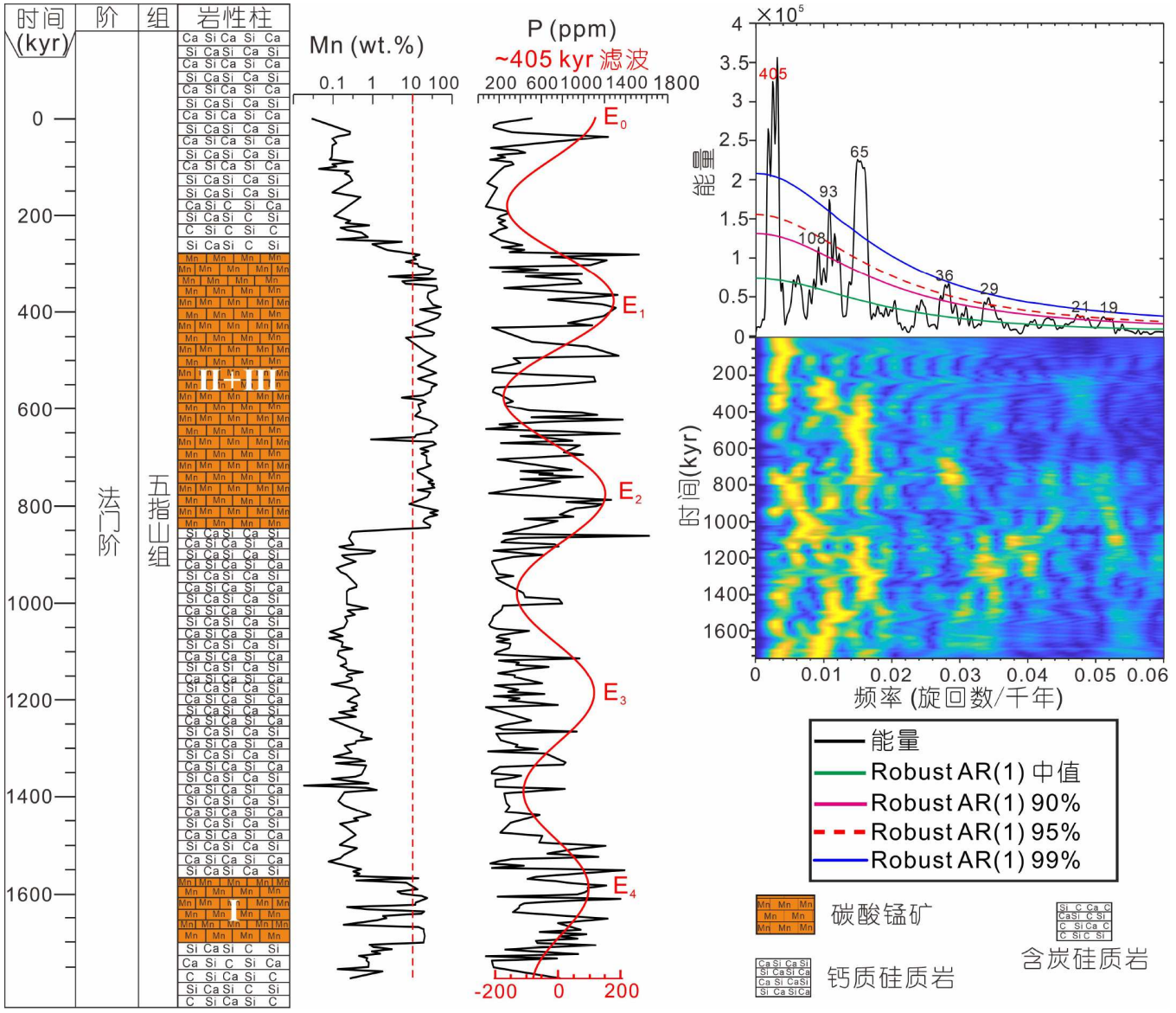


图 6 ZK2407岩芯P含量时间序列及其2π MTM与evoFFT频谱分析结果。P序列中~405 kyr长偏心率周期的滤波频率为0.002475±0.000475 旋回/千年。Mn含量时间序列系基于P序列建立的年代标尺经序列插值处理获得

定了*trachytera*带的顶界应位于矿层Ⅰ之内(苏一保等，1989；图2)。据此推断，发生于*trachytera*带演化晚期的全球性Annulata生物事件(~363.4 Ma；Becker等，2012)，在时间上与矿层Ⅰ的沉积期吻合。下雷矿床中矿层Ⅰ与Ⅱ+Ⅲ之间的总成矿时限(1.4 Myr)与Annulata事件和Dasberg事件(~361.9 Ma)之间约1.5 Myr的间隔相近(Becker等，2012)，指示矿层Ⅱ+Ⅲ的沉积期与Dasberg事件大致同步。

5.2 下雷锰矿床对天文强迫的沉积响应

基于P含量与(Zr+K)/Al比值序列建立的天文年代标尺，本研究将ZK2407岩芯的Mn含量深度序列转换至时间域。调谐后Mn含量时间序列的频谱分析(图8)揭示显著的(>99% CL)~405 kyr长偏心率、~33–35 kyr斜率以及~18–21 kyr岁差周期；此外，在~112–118 kyr短偏心率周期处亦可见明显的功率峰值(>95% CL)，充分证明锰的沉积富集过程受到了天文强迫的调制。轨道参数通过调节太阳辐射量及其时空分配，成为驱动地球环境演变的基本因素，进而对海平面、气候状态以及氧化还原条件等关键环境因子实施调控(Hilgen等，2015)。锰是地壳中丰度仅次于铁的氧化还原敏感元素(Roy，2006；Maynard，2010)。ZK2407岩芯中Mn含量与P含量(古生产力

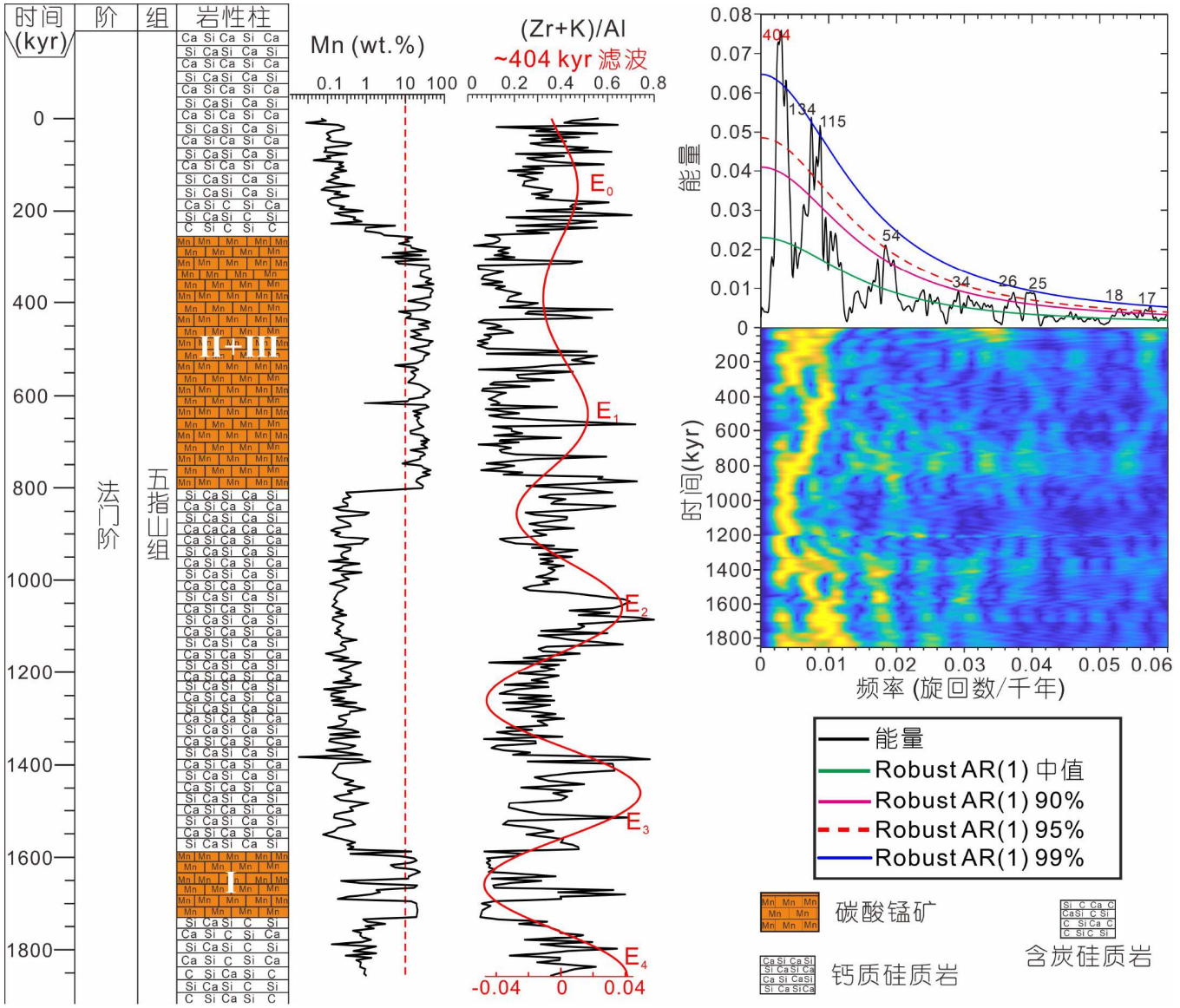


图 7　ZK2407岩芯(Zr+K)/Al时间序列及其2π MTM与evoFFT频谱分析结果。(Zr+K)/Al序列中405 kyr长偏心率周期的滤波频率为0.002478±0.000372 旋回/千年。Mn含量时间序列系基于(Zr+K)/Al序列建立的天文年代标尺经序列插值处理获得

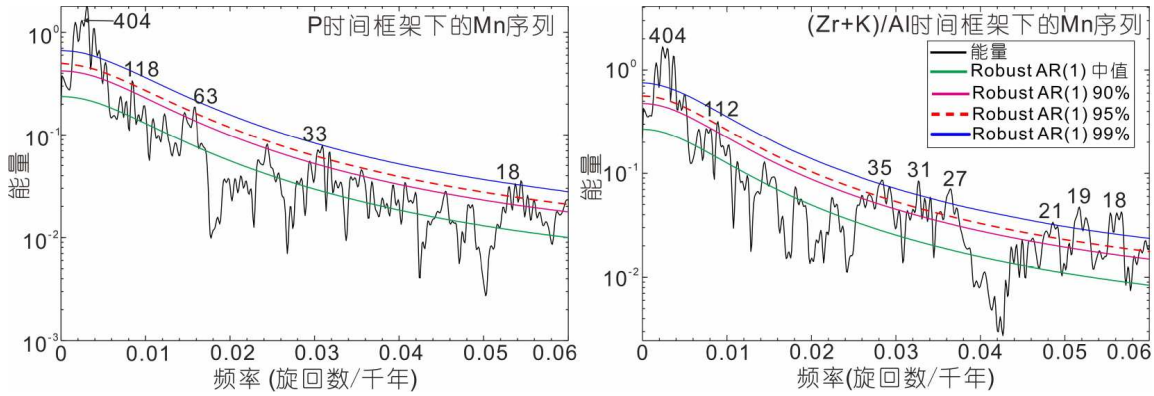


图 8　ZK2407岩芯Mn含量时间序列的2π MTM频谱分析。ZK2407岩芯Mn含量序列的时间框架基于P含量与(Zr+K)/Al序列的旋回地层学分析构建。在进行频谱分析前，对原始Mn含量序列进行了对数变换($\log_{10}$)处理

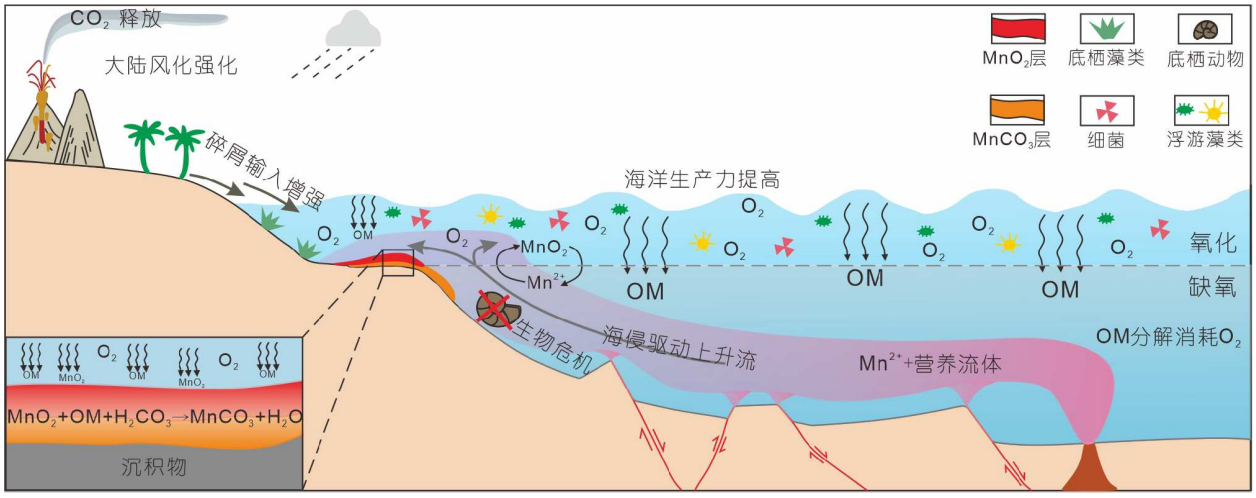


图 9 华南右江盆地晚泥盆世碳酸锰矿床成矿机制与古环境背景概念模型图。OM=有机质

指标)呈正相位关系，而与(Zr+K)/Al比值(陆源碎屑输入强度与相对海平面的代用指标)呈现显著的负相位关系。因此，研究区Mn含量的短周期波动不仅反映天文驱动下的氧化还原环境变化，同时也积极响应了由轨道力驱动的生物生产力演化以及海平面升降。

5.3 碳酸锰成矿作用与海平面上升及海洋缺氧事件的成因耦合

鉴于锰元素的氧化还原敏感属性，沉积型碳酸锰矿床的形成主要受控于以下三个关键环节：(1) 缺氧深水储库中溶解态Mn(Ⅱ)的持续富集与补给；(2) 能促使Mn(Ⅱ)高效氧化并沉淀为难溶Mn(Ⅲ/Ⅳ)氧化物的氧化性水体环境；(3) 早期成岩阶段Mn(Ⅲ/Ⅳ)氧化物向Mn(Ⅱ)碳酸盐转化的还原重构过程(Roy，2006；Maynard，2010；Johnson等，2016)。晚泥盆世，受控于冈瓦纳大陆北缘古特提斯洋的扩张动力(图1a)，华南板块西南缘发生强烈的伸展构造响应，致使右江盆地演化为典型的裂谷盆地系统(Wang等，2020)。该裂谷化进程伴随了强烈的岩浆-热液活动(Zeng和Liu，1999；Jian等，2009；Zhang等，2020；Yang等，2023)，为盆地内的锰成矿提供了充沛的物质基础(Zeng和Liu，1999)。此外，裂谷系内广泛发育的同沉积断裂及其裂隙网络，为富锰热液流体的运移与喷溢构建了优越的输导体系。

如5.1节所述，下雷锰矿的矿层Ⅰ对应于Annulata事件(~363.4 Ma)，而矿层Ⅱ+Ⅲ对应Dasberg事件(~361.9 Ma)。这两次事件均以海洋生物危机、广泛的大洋缺氧及海侵为特征(House，2002；Racka等，2010；Becker等，2016；Zhang等，2019b)。大火成岩省爆发(图1a；~362 Ma的Vilyui LIP，以及~367–364 Ma的Pripyat-Dnieper-Donets LIP)是触发这两次事件的关键驱动力(Ernst等，2020；Kabanov等，2023)。剧烈的火山活动释放巨量CO_2，诱发全球变暖与海平面上升，并强化了大陆风化作用，导致向海洋输入的陆源营养盐通量剧增(Keller和Kerr，2014；Ma等，2016；Ernst等，2020；Lu等，2021；Kabanov等，2023)。如图9所示，上述过程显著提升了海洋初级生产力。尽管表层海水因光合作用而富氧，但深部水体中过量有机质的耗氧分解导致了广布的深海缺氧环境(这也成为生物危机的直接诱因)(Carmichael等，2019；Lu等，2021；Kabanov等，2023)。至关重要的一点是，深海缺氧环境极有利于溶解态Mn(Ⅱ)(主要源自海底岩浆-热液喷溢)的长期存储与富集。随后的海平面上升促使这些富含Mn(Ⅱ)的缺氧深层水通过上升流向右江盆地的台地/斜坡区涌升，并与氧化表层水混合。在此处，Mn(Ⅱ)被高效氧化并沉淀为难溶的Mn(Ⅲ/Ⅳ)氧化物。这一动力学机制与下雷锰矿形成于最大海泛面时期的层序地层学证据吻合(Chen等，2023)。在埋藏成岩阶段，沉积物中富集的有机质作为还原剂，将Mn(Ⅲ/Ⅳ)氧化物还原转化为碳酸锰矿物，最终完成成矿。下雷矿床中赋存的有机残余，以及介于未蚀变腕足类方解石与有机质之间的碳酸锰$\delta^{13}C$同位素特征，均为该成矿模式提供了坚实的地球化学证据(Zeng和Liu，1999；van Geldern等，2006；Chen等，2023)。此外，ZK2407岩芯中Mn含量与海平面波动及古生产力指标呈现出的显著的正相位关系，进一步证实了海侵驱动的上升流将Mn(Ⅱ)与营养元素(P)协同输送至浅海环境。这一过程具有双重意义：这不仅促进了巨量Mn(Ⅲ/Ⅳ)氧化物的初始预富集，还通过增强生产力驱动了大量有机质的同步埋藏，从而为后期碳酸锰矿床的形成奠定了关键物质基础。

6　结论

本研究利用天文年代学方法，基于岩芯P含量与(Zr+K)/Al比值序列，构建了华南晚泥盆世下雷沉积型碳酸锰矿床的首个高精度年代学框架。主要科学认识如下：(1) 以稳定的405 kyr长偏心率周期为调谐目标，结合牙形刺生物地层约束，厘定含矿地层平均沉积速率~2 cm/kyr；矿层Ⅰ与矿层Ⅱ+Ⅲ的沉积持续时间分别为~130和~550 kyr。(2) 下雷矿床的矿层Ⅰ与矿层Ⅱ+Ⅲ沉积期分别与火山活动诱发的Annulata事件(~363.4 Ma)及Dasberg事件(~361.9 Ma)对应，指示大火成岩省爆发是驱动下雷锰矿床成矿的主导因素。火山喷发释放的巨量CO_2触发了全球变暖、海平面上升及海洋缺氧事件，促使缺氧深海中富含热液锰的水体随海侵上升流向氧化台地/斜坡区迁移，并沉淀为Mn(Ⅲ/Ⅳ)氧化物；在营养盐输入增强的高生产力背景下，经埋藏成岩早期的还原作用转化为Mn(Ⅱ)碳酸盐。(3) 地球轨道参数进一步调制了锰富集的沉积节律。研究发现Mn与P呈现显著的正相位关系，而与(Zr+K)/Al呈负相位关系，有力证实海侵作用促进了Mn(Ⅱ)与营养元素的协同输送。综上，本研究在天文年代学基础上，厘定了沉积型碳酸锰矿床形成的时间尺度，揭示了由大规模火山活动与轨道动力学共同驱动的古海洋环境变化是导致幕式锰成矿爆发的关键机制。

致谢　三位匿名审稿人为本文提供了建设性的评审意见，在此表示衷心感谢。

补充材料　补充材料为作者提供的原始数据，作者对其学术质量和内容负责，详见网络版(http://earthcn.scichina.com)。

参考文献

刘冬洋, 黄春菊, 李明松, 等. 2023. 中三叠世早中期华南古海洋磷富集演化及其对天文驱动力的响应. 第四纪研究, 43: 1538–1546

郅文昆, 马学平, 徐洪河, 等. 2019. 中国泥盆纪综合地层和时间框架. 中国科学: 地球科学, 49: 115–138

苏一保, 树皋, 韦灵敦. 1989. 桂西南晚泥盆世——早石炭世含锰地层的牙形刺. 广西地质, 2: 47–68

Becker R T, Gradstein F M, Hammer O. 2012. The Devonian period. In: Gradstein F M, Ogg J G, Schmitz M D, et al., eds. The Geologic Time Scale. Amsterdam: Elsevier. 559–601

Becker R T, Königshof P, Brett C E. 2016. Devonian Climate, Sea Level and Evolutionary Events. London: Geological Society of London. 481

Becker R T, Marshall J E A, Da Silva A C, et al. 2020. The Devonian period. In: Gradstein F M, Ogg J G, Schmitz M D, et al., eds. Geologic Time Scale 2020. Amsterdam: Elsevier. 733–810

Carmichael S K, Waters J A, Königshof P, et al. 2019. Paleogeography and paleoenvironments of the Late Devonian Kellwasser event: A review of its sedimentological and geochemical expression. Glob Planet Change, 183: 102984

Chen F G, Wang Q F, Yang S J, et al. 2018. Space-time distribution of manganese ore deposits along the southern margin of the South China Block, in the context of Palaeo-Tethyan evolution. Int Geol Rev, 60: 72–86

Chen F G, Wang Q F, Pufahl P K, et al. 2023. Carbonate-hosted manganese deposits and ocean anoxia. Earth Planet Sci Lett, 622: 118385

Corradini C, Kaiser S, Perri M C, et al. 2011. *Protognathodus* (Conodonta) and its potential as a tool for defining the Devonian/Carboniferous boundary. Riv Ital Paleontol S, 117: 15–28

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. Miner Depos, 57: 1269–1289

Ernst R E, Rodygin S A, Grinev O M. 2020. Age correlation of Large Igneous Provinces with Devonian biotic crises. Glob Planet Change, 185: 103097

Gradstein F M, Ogg J G, Schmitz M D, et al. 2012. The Geologic Time Scale. Amsterdam: Elsevier. 1144

Grossman E L, Joachimski M M. 2022. Ocean temperatures through the Phanerozoic reassessed. Sci Rep, 12: 8938

Grygar T M, Mach K, Hron K, et al. 2020. Lithological correction of chemical weathering proxies based on K, Rb, and Mg contents for isolation of orbital signals in clastic sedimentary archives. Sediment Geol, 406: 105717

Haq B U, Schutter S R. 2008. A chronology of Paleozoic sea-level changes. Science, 322: 64–68

Hem J D. 1972. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. GSA Bull, 83: 443–450

Hilgen F J, Hinnov L A, Aziz H A, et al. 2015. Stratigraphic continuity and fragmentary sedimentation: The success of cyclostratigraphy as part of integrated stratigraphy. In: Smith D G, Bailey R J, Burgess P M, et al., eds. Strata and Time: Probing the Gaps in Our Understanding. London: Geological Society of London. 157–197

Hinnov L A. 2018. Cyclostratigraphy and Astrochronology in 2018. In: Montenari M, ed. Stratigraphy & Timescales. Amsterdam: Elsevier. 80

House M R. 2002. Strength, timing, setting and cause of mid-Palaeozoic extinctions. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 181: 5–25

Jian P, Liu D Y, Kröner A, et al. 2009. Devonian to Permian plate tectonic cycle of the Paleo-Tethys Orogen in southwest China (II): Insights from zircon ages of ophiolites, arc/back-arc assemblages and within-plate igneous rocks and generation of the Emeishan CFB province. Lithos, 113: 767–784

Jin S D, Cao H Y, Hou M C, et al. 2024. Orbital and millennial-scale cycles through the Hirnantian (Late Ordovician) in Southern China. Geochem Geophys Geosyst, 25: e2023GC011127

Johnson J E, Webb S M, Ma C, et al. 2016. Manganese mineralogy and diagenesis in the sedimentary rock record. Geochim Cosmochim Acta, 173: 210–231

Kabanov P, Hauck T E, Gouwy S A, et al. 2023. Oceanic anoxic events, photic-zone euxinia, and controversy of sea-level fluctuations during the Middle-Late Devonian. Earth-Sci Rev, 241: 104415

Keller G, Kerr A C. 2014. Volcanism, Impacts, and Mass Extinctions: Causes and Effects. New York: Geological Society of America

Kodama K P, Hinnov L A. 2014. Rock Magnetic Cyclostratigraphy. Hoboken: Wiley-Blackwell. 165

LaGrange M T, Konhauser K O, Catuneanu O, et al. 2020. Sequence stratigraphy in organic-rich marine mudstone successions using chemostratigraphic datasets. Earth-Sci Rev, 203: 103137

Laskar J, Robutel P, Joutel F, et al. 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. Astron Astrophys, 428: 261–285

Li C, Zhang J P, Li W J, et al. 2021. Multiple glacio-eustatic cycles and associated environmental changes through the Hirnantian (Late

Ordovician) in South China. Glob Planet Change, 207: 103668
Li M S, Kump L R, Hinnov L A, et al. 2018. Tracking variable sedimentation rates and astronomical forcing in Phanerozoic paleoclimate proxy series with evolutionary correlation coefficients and hypothesis testing. Earth Planet Sci Lett, 501: 165–179
Li M S, Hinnov L A, Kump L P. 2019. Acycle: Time-series analysis software for paleoclimate research and education. Comput Geoscis, 127: 12–22
Li Z X, Li X H, Wartho J A, et al. 2010. Magmatic and metamorphic events during the early Paleozoic Wuyi-Yunkai orogeny, southeastern South China: New age constraints and pressure-temperature conditions. GSA Bull, 122: 772–793
Lu M, Lu Y H, Ikejiri T, et al. 2021. Periodic oceanic euxinia and terrestrial fluxes linked to astronomical forcing during the Late Devonian Frasnian-Famennian mass extinction. Earth Planet Sci Lett, 562: 116839
Ma X P, Gong Y M, Chen D Z, et al. 2016. The Late Devonian Frasnian-Famennian Event in South China—Patterns and causes of extinctions, sea level changes, and isotope variations. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 448: 224–244
Mann M E, Lees J M. 1996. Robust estimation of background noise and signal detection in climatic time series. Clim Change, 33: 409–445
Maynard J B. 2010. The chemistry of manganese ores through time: A signal of increasing diversity of Earth-surface environments. Econ Geol, 105: 535–552
Maynard J B. 2014. Manganiferous sediments, rocks, and ores. In: Holland H D, Turekian K K, eds. Treatise on Geochemistry. Amsterdam: Elsevier. 327–349
Minzoni M, Lehrmann D J, Dezoeten E, et al. 2015. Drowning of the Triassic Yangtze platform, South China, by tectonic subsidence into toxic deep waters of an anoxic basin. J Sediment Res, 85: 419–444
Polyansky O P, Prokopiev A V, Koroleva O V, et al. 2017. Temporal correlation between dyke swarms and crustal extension in the middle Palaeozoic Vilyui rift basin, Siberian platform. Lithos, 282-283: 45–64
Racka M, Marynowski L, Filipiak P, et al. 2010. Anoxic Annulata events in the late Famennian of the Holy Cross Mountains (Southern Poland): Geochemical and palaeontological record. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 297: 549–575
Roy S. 2006. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system. Earth-Sci Rev, 77: 273–305
Scotese C R. 2021. An atlas of Phanerozoic Paleogeographic maps: The seas come in and the seas go out. Annu Rev Earth Planet Sci, 49: 679–728
Shaviv N J, Svensmark H, Veizer J. 2023. The Phanerozoic climate. Ann New York Acad Sci, 1519: 7–19
Thomson D J. 1982. Spectrum estimation and harmonic analysis. Proc IEEE, 70: 1055–1096
van Geldern R, Joachimski M M, Day J, et al. 2006. Carbon, oxygen and strontium isotope records of Devonian brachiopod shell calcite. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 240: 47–67
Waltham D. 2015. Milankovitch period uncertainties and their impact on cyclostratigraphy. J Sediment Res, 85: 990–998
Wang L J, Lin S F, Xiao W J. 2023. Yangtze and Cathaysia blocks of South China: Their separate positions in Gondwana until early Paleozoic juxtaposition. Geology, 51: 723
Wang Q F, Yang L, Xu X J, et al. 2020. Multi-stage tectonics and metallogeny associated with Phanerozoic evolution of the South China Block: A holistic perspective from the Youjiang Basin. Earth-Sci Rev, 211: 103405
Wilson M, Lyashkevich Z M. 1996. Magmatism and the geodynamics of rifting of the Pripyat-Dnieper-Donets rift, East European Platform. Tectonophysics, 268: 65–81
Wu H C, Fang Q, Hinnov L A, et al. 2023. Astronomical time scale for the Paleozoic Era. Earth-Sci Rev, 244: 104510
Wu Y, Bai X J, Shi H S, et al. 2023. Dating of authigenic minerals in sedimentary rocks: A review. Earth-Sci Rev, 241: 104443
Xiang J, Chen J P, Bagas L, et al. 2020. Southern China's manganese resource assessment: An overview of resource status, mineral system, and prediction model. Ore Geol Rev, 116: 103261
Xu H, Gao J B, Yang R D, et al. 2025. Sedimentary manganese carbonate deposits as faithful proxies of ancient ocean redox fluctuations: Insights from the Permian Zunyi Mn deposits, South China. GSA Bull, 137: 5148–5162
Yan H, Pi D H, Jiang S Y, et al. 2022. Mineral paragenesis in Paleozoic manganese ore deposits: Depositional versus post-depositional formation processes. Geochim Cosmochim Acta, 325: 65–86
Yang J H, Cawood P A, Du Y S, et al. 2012. Detrital record of Indosinian mountain building in SW China: Provenance of the Middle Triassic turbidites in the Youjiang Basin. Tectonophysics, 574-575: 105–117
Yang J, Du Y S, Huang H, et al. 2023. Devonian-Carboniferous pillow OIB-type basalts in the Youjiang Basin, SW China: Implications for the eastern extension of the Paleo-Tethys Branch Ocean. J Earth Sci, 34: 690–705
Zeng Y Y, Liu T B. 1999. Characteristics of the Devonian Xialei manganese deposit, Guangxi Zhuang Autonomous Region, China. Ore Geol Rev, 15: 153–163
Zhang X S, Joachimski M M, Over D J, et al. 2019a. Late Devonian carbon isotope chemostratigraphy: A new record from the offshore facies of South China. Glob Planet Change, 182: 103024
Zhang X S, Over D J, Ma K Y, et al. 2019b. Upper Devonian conodont zonation, sea-level changes and bio-events in offshore carbonate facies Lali section, South China. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 531: 109219
Zhang Y Z, Yang X, Wang Y J, et al. 2020. Rifting and subduction records of the Paleo-Tethys in North Laos: Constraints from Late Paleozoic mafic and plagiogranitic magmatism along the Song Ma tectonic zone. GSA Bull, 133: 212–232

（责任编委：陈华勇）