

文章编号: 1000-4734(2006)02-0169-06

## 贵州织金磷矿岩元素地球化学特征

施春华<sup>1,2</sup>, 胡瑞忠<sup>2</sup>, 王国芝<sup>2,3</sup>(1. 浙江林学院 旅游与健康学院, 浙江 杭州, 311300; 2. 中国科学院 地球化学研究所  
矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 3. 成都理工大学, 四川 成都 610059)

**摘要:** 采用电感耦合等离子体-质谱仪(ICP-MS)对贵州织金戈仲伍剖面戈仲伍组磷矿岩样品的微量、稀土元素含量进行了测定。戈仲伍组磷矿岩主要为生物碎屑白云岩、硅质磷块岩, 普遍形成生物碎屑结构, 以小壳类动物化石及藻类化石为主。分析结果表明, 磷矿岩中 As、Sb 等微量元素富集, Co/Ni 的比值为 0.14, 明显小于 1; U/Th 比值介于 1.27~7.39 之间, 平均值为 3.40; 在  $\lg w(U)-\lg w(Th)$  关系图、Cr-Zr 的关系图中样品点几乎都落在热水沉积区, 表现出热水沉积成因的地球化学特征。磷矿岩中普遍富集稀土元素, 含稀土总量  $\Sigma REE$  较高, 尤其富集 Y 重稀土元素; 磷矿岩具 Ce 负异常, 指示环境处于氧化程度相对较高状态; 稀土元素北美页岩标准化模式曲线为帽状形态, 指示在磷矿岩形成过程中有生物或有机质参与作用; 磷矿岩普遍具 Eu 正异常、稀土总量较高、 $\Sigma LREE/\Sigma HREE$  比值较高的特征, 暗示戈仲伍组磷矿岩具有正常海相沉积伴有海相热水沉积混合成因的特征。

**关键词:** 地球化学; 磷矿岩; 戈仲伍组; 热水沉积; 贵州织金**中图分类号:** P588.24; P595; P619.2101 **文献标识码:** A**作者简介:** 施春华, 女, 1976 年出生, 博士, 讲师, 现从事旅游地学的研究与教学工作. E-mail: shichunhua7924@163.com

海洋自生矿物生物磷酸盐能很好地记录沉积时期的海水特征, 生物磷酸盐中的微量、稀土元素地球化学特征能很好地反映其形成时的沉积环境<sup>[1-7]</sup>。晚元古代末早寒武纪初是全球最重要的成磷期, 成磷事件被认为是洋流翻转引起的富营养质的缺氧水体覆盖大陆架而形成<sup>[8]</sup>。中国西南地区大量发育早寒武纪梅树村阶的磷矿岩, 其中贵州织金戈仲伍组磷矿岩以富含重稀土元素为特征<sup>[9,10]</sup>。基于目前该区磷矿岩的研究还相对薄弱<sup>[11-12]</sup>, 本次工作在织金戈仲伍剖面戈仲伍组采集了 12 个样品, 用等离子光谱法测定了微量、稀土元素含量, 讨论该区磷矿岩的地球化学特征, 为进一步探讨磷矿岩的成因提供依据。

## 1 地质背景和样品特征

贵州织金戈仲伍剖面位于织金城东 14 km 的戈仲伍磷矿区(图 1), 磷矿床产出于早寒武世梅树村阶含磷岩系。地质构造位置处于“黔中隆起”

西南端, 属扬子地层区。断裂多以走向正断层为主, 局部小构造发育。戈仲伍组是贵州早寒武世的重要含磷层位, 剖面戈仲伍组厚达 22 m, 底部为灯影组白云岩, 顶部为牛蹄塘组黑色碳质页岩, 之间的一套占全区主要的生物碎屑白云质、硅质磷块岩, 以富含稀土元素而著称。普遍形成生物碎屑结构, 生物碎屑主要以小壳类动物化石及藻类化石为主。

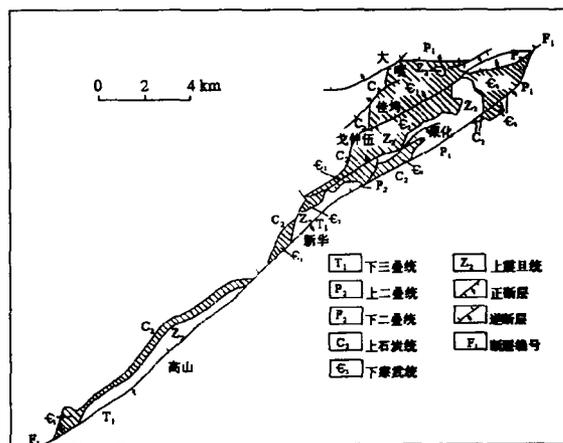


图 1 织金含重稀土磷矿床地质略图

Fig. 1. Geological sketch map of the Zhijing phosphorite deposit.

收稿日期: 2005-09-23

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-125); 浙江林学院科学研究发展基金项目(2351000584)

磷矿岩矿物包含磷酸盐矿物和伴生矿物。磷酸盐矿物主要为含氟和重稀土元素的碳磷灰石,多呈非晶质、泥晶等形态。伴生矿物常见的有白云石、方解石、重晶石、石英、玉髓、粘土矿物、黄铁矿、褐铁矿及炭质等,还有少量粉砂级岩屑及石英碎屑等陆源物。磷矿石多具颗粒结构,伴有少量泥晶结构。

磷矿石主要有生物屑内碎屑磷块岩、凝胶磷块岩、结核状硅质磷块岩三类。以生物屑内碎屑磷块岩最为量大质优。本次测试的样品采自织金戈仲伍组磷质岩,岩性为白云质、硅质磷块岩,样品中含有丰富的生物碎屑,磷质叠层石藻类、软舌螺、壳片类、管壳类、织金壳类等生物化石。

## 2 分析方法

所有采集新鲜样品经过仔细清洗,破碎后烘干。取 0.0500 g 样品于封闭溶样装置中,加入 1 mL HF 和 0.5 mL HNO<sub>3</sub>, 加盖密封,放入已升温至 190 °C 的烘箱中,加热 12 h 以上,取出,冷却,去盖,加入 0.5 mL 的 1 g/L Rh 内标溶液,在电热板上蒸干,加入 1 mL HNO<sub>3</sub> 再蒸干,重复一次。最后

残渣用 6 mL 的 40% HNO<sub>3</sub> 在 140 °C 封闭溶解 3 h, 取出冷却,将溶液转移至 50 mL 塑料离子管中,待测。样品空白与样品同样处理。微量、稀土元素含量由中国科学院地球化学研究所电感耦合等离子体-质谱仪(ICP-MS)测定,实验仪器使用参数见漆亮<sup>[13]</sup>。为保证数据的精确性,引入两个标样 GBPG-1 和 AMH-1,微量及稀土元素测定值的平均标准偏差 < 10%, 平均相对标准偏差 < 5%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 微量元素地球化学特征

织金磷矿岩微量元素含量见表 1。与沉积岩<sup>[14]</sup>相比较,本区磷矿岩中元素 Sb、Cu、As、Sr、U 的含量较高,明显富集,分别是沉积岩丰度值的 19.35, 1.93, 1.46, 1.15, 3.62 倍(表 1)。根据 Marchig<sup>[15]</sup>对现代大洋热水沉积物的微量元素特征的研究结果,As、Sb 富集是热水沉积物与正常沉积物区别的重要标志,本区磷矿岩的热水成因特性比较明显。

表 1 织金磷矿岩的微量元素含量( $w_B/10^{-6}$ )

Table 1. The contents of trace elements of phosphorite ores at Zhijin

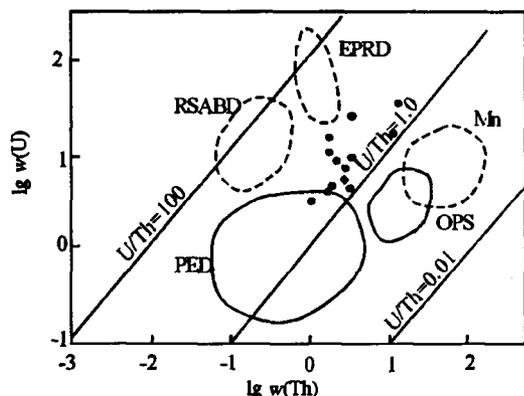
样号	G-1	G-4	G-7	G-11	G-12	G-13	G-17	Z-1	Z-3	Z-5	Z-6	Z-9	平均值	沉积岩 <sup>[14]</sup> 富集系数	
v	36.24	10.88	22.57	120.66	17.68	25.18	43.40	7.34	12.04	9.55	12.89	8.39	18.90	90.00	0.21
Co	1.00	1.52	1.30	0.79	3.57	1.02	9.14	2.47	3.35	2.60	1.75	2.41	2.58	15.00	0.17
Ni	8.21	16.16	12.26	7.53	16.56	9.98	98.64	18.05	11.55	10.79	10.99	8.93	19.14	56.00	0.34
Cu	58.71	71.00	81.01	83.56	68.24	100.24	176.70	39.15	63.18	53.73	64.04	66.44	77.17	40.00	1.93
As	12.50	13.31	11.78	7.92	10.63	8.37	40.63	13.79	7.20	8.46	11.95	11.29	13.15	9.00	1.46
Sr	601.89	748.88	481.03	291.46	256.92	366.99	583.04	256.89	559.49	434.33	369.17	719.46	472.46	410.00	1.15
Cr	11.78	11.28	6.14	14.01	16.98	22.62	18.05	28.58	5.59	7.32	22.26	8.29	14.41	63.00	0.23
Zr	15.28	19.78	9.25	15.30	25.83	24.96	118.70	7.88	14.85	12.11	17.80	26.78	25.71	132.00	0.19
Sb	109.33	8.25	6.49	5.14	13.71	5.83	17.56	7.34	4.18	5.92	30.20	18.27	19.35	1.00	19.35
Ba	240.64	413.39	265.63	231.18	277.31	286.73	781.12	110.90	525.18	540.05	211.14	311.08	349.53	538.00	0.65
Th	2.91	3.45	1.89	1.70	3.25	2.79	13.15	1.04	2.09	1.87	1.82	3.53	3.29	8.50	0.39
U	6.11	8.47	4.09	3.75	4.12	5.47	31.53	3.20	8.30	9.39	13.43	23.74	10.13	2.80	3.62
Ta	0.05	0.06	0.03	0.07	0.07	0.12	0.38	0.03	0.07	0.04	0.08	0.08	0.09		
Hf	0.42	0.46	0.20	0.44	0.63	0.70	3.26	0.20	0.39	0.30	0.49	0.67	0.68		
U/Th	2.10	2.46	2.17	2.21	1.27	1.96	2.40	3.09	3.97	5.02	7.39	6.73	3.40		
Co/Ni	0.12	0.09	0.11	0.10	0.22	0.11	0.09	0.14	0.29	0.24	0.16	0.27	0.14		

注:富集系数指磷矿岩中的丰度/沉积岩中的丰度。

磷矿岩中  $w(\text{Co}) = 0.79 \times 10^{-6} \sim 9.14 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $2.58 \times 10^{-6}$ ;  $w(\text{Ni}) = 7.53 \times 10^{-6} \sim 98.64 \times 10^{-6}$ , 平均为  $19.14 \times 10^{-6}$ ; Co 和 Ni 的比值为 0.14, 明显小于 1, 同样反映出热水沉积作用的特征<sup>[17]</sup>。

一般情况下,沉积岩与其他地质体中 Th 的含量高于 U 含量。但热水沉积物中刚好相反,即 U

含量高于 Th 含量。因为热水沉积有较高的沉积速率,常常相对富含 U。故热水沉积岩中  $U/Th > 1$ , 而非热水沉积岩中  $U/Th < 1$  (Rona, 1987)<sup>[18]</sup>。本区磷矿岩  $U/Th$  比值介于 1.27 ~ 7.39 之间,平均值为 3.40, 表现出热水沉积岩的地球化学特征。在  $\lg w(U) - \lg w(Th)$  的关系图上(图 2), 热水沉积物与正常沉积物都有各自的集中区。本区磷



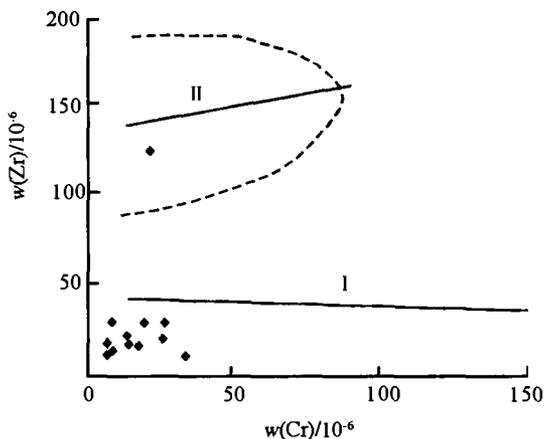
PRD. 东太平洋中脊热水沉积物区 RSABD. 红海热卤水沉积物区  
Mn. 锰结核区 OPS. 普通远洋沉积物区 PED. 石化喷流沉积物区

图 2 磷矿岩在  $\lg w(U)$ - $\lg w(Th)$  图上的投点  
(底图据 Bostrom<sup>[16]</sup>)

Fig. 2. Diagram of  $\lg w(U)$ - $\lg w(Th)$  of phosphorite.

矿岩的投点在热水沉积区。

Marchig<sup>[15]</sup>在研究了现代深海沉积物、成岩含金属沉积物和热液含金属沉积物的 Cr 和 Zr 的含量后绘出了 Cr 与 Zr 的关系图,可以看出热液含金属沉积物不同于深海及成岩含金属沉积物,其 Zr 含量一般小于  $50 \times 10^6$ ,并不随 Cr 的升高而升高;而深海及成岩含金属沉积物中 Zr 含量通常大于  $100 \times 10^6$ 。本区磷矿岩中 Zr 的含量介于  $7.88 \times 10^6 \sim 118.70 \times 10^6$  之间,平均值为  $25.711 \times 10^6$ ,与热液含金属沉积物中的含量相似。在 Cr 和 Zr 的关系图上(图 3),投点基本上均落在现代热液含金属沉积物趋势线附近,并反映出 Zr 并不随 Cr 的升高而升高。这也说明磷矿岩有热水沉积成因的特性。



I. 热液含金属沉积物趋势线

II. 深海及成岩含金属沉积物趋势线及集中区

图 3 不同成因沉积物的 Zr-Cr 关系图(底图据 Marchig<sup>[15]</sup>)

Fig. 3. A plot of Cr against Zr for sediments with different genesis.

### 3.2 稀土元素地球化学特征

#### 3.2.1 稀土元素总量与稀土元素配分特征

稀土元素分析数据表明(表 2),织金戈仲伍组磷矿岩样品稀土元素总量为  $242.92 \times 10^6 \sim 1059.59 \times 10^6$ ,平均为  $611.27 \times 10^6$ ,对比滇东早寒武世含磷岩系稀土元素总量( $46.64 \times 10^6 \sim 332.63 \times 10^6$ )<sup>[21]</sup>,研究区含磷岩系稀土元素总体含量偏高,但仍落在震旦—早寒武系磷块岩的范围内,符合前人总结的正常海水沉积物稀土元素总量较大的基本特征<sup>[22]</sup>。样品中 Y 有较高的富集,其含量为  $114.90 \times 10^6 \sim 387.09 \times 10^6$ ,平均值为  $262.76 \times 10^6$ ,反映了织金戈仲伍组磷矿岩富集稀土元素 Y 的基本特征。

表 2 织金磷矿岩样品稀土元素含量

Table 2. The contents of REE of phosphorite ores at Zhijin

样号	$w_p/10^6$														$\Sigma REE$	Y	$La_N/Eu_N$	$Eu/Eu^*$	$\Sigma REE/\Sigma HREE$	$Ce/Ce^*$
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
G-1	157.01	135.55	38.16	163.63	30.66	9.27	36.61	4.99	28.96	6.15	15.49	1.78	8.40	1.01	637.65	285.65	0.74	1.3	5.17	0.41
G-4	241.06	197.92	54.51	242.97	48.39	13.38	55.87	6.98	38.95	7.91	20.25	2.26	10.90	1.30	942.64	375.81	0.72	1.21	5.53	0.40
G-7	160.46	120.11	32.52	143.36	28.04	8.92	32.86	4.12	22.93	4.92	11.98	1.34	6.24	0.77	578.55	238.76	0.83	1.38	5.79	0.38
G-11	101.11	85.39	20.39	94.76	18.16	7.49	22.47	2.78	15.37	3.22	8.00	0.86	3.68	0.46	384.14	168.47	0.81	1.75	5.76	0.44
G-12	163.39	116.30	31.98	139.99	25.62	7.14	31.50	4.04	22.67	4.70	12.11	1.34	6.06	0.71	567.54	247.14	0.93	1.18	5.83	0.37
G-13	136.68	112.59	27.74	123.43	23.47	9.32	30.72	3.78	21.12	4.59	11.00	1.23	5.57	0.66	511.89	231.5	0.85	1.63	5.51	0.43
G-17	268.38	229.30	60.97	262.41	51.56	17.75	63.77	8.24	46.1	9.45	23.95	2.76	13.17	1.78	1059.59	361.29	0.76	1.46	5.26	0.42
Z-17	2.47	48.52	13.37	57.72	9.98	3.50	13.29	1.75	10.16	2.12	5.66	0.68	3.25	0.47	242.92	114.91	1.06	1.43	5.50	0.36
Z-3	193.34	126.47	34.19	147.97	27.85	8.67	34.50	4.57	26.17	5.66	14.75	1.64	7.59	0.99	634.36	292.5	1.01	1.32	5.62	0.36
Z-5	153.79	103.04	28.10	121.30	22.97	7.18	28.78	3.70	21.52	4.71	11.85	1.35	6.18	0.79	515.27	237.43	0.97	1.32	5.53	0.36
Z-6	120.47	89.05	21.86	93.24	17.22	6.38	22.33	3.06	17.58	3.95	10.29	1.14	5.37	0.62	412.55	212.58	1.02	1.53	5.41	0.40
Z-9	234.42	175.41	48.44	205.7	36.36	12.67	46.56	6.43	36.99	8.20	21.43	2.43	11.78	1.39	848.17	387.09	0.94	1.45	5.27	0.38

注:标准化值用 PAAS (McLennan, 1989),  $Ce/Ce^* = Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{0.5}$ ,  $Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{0.5}$ 。

研究资料<sup>[23]</sup>表明,正常海水碎屑沉积物 $\Sigma$ REE较高,可见Ce的正异常,富集轻稀土,北美页岩组合样标准化曲线向右倾斜明显;而热水沉积物的 $\Sigma$ REE低,Ce为负异常, $\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE比值较小,北美页岩组合样标准化曲线近于水平或左倾。织金戈仲伍组磷矿岩样品稀土元素北美页岩标准化分布模式如图4所示,呈中稀土元素略富集的较开阔的帽状形态。具明显的铈负异常

与铕正异常,又具有稀土元素总量高, $\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE比值较大,但远低于黑色页岩<sup>[22]</sup>。这种典型的帽状稀土元素分配型式被认为是由生物或有机质参与磷矿岩形成作用的结果<sup>[1]</sup>,表明戈仲伍组磷矿岩形成过程中,正常的海相沉积过程中有海相热水流的加入,造成海相生物生存物理化学条件的变化;小壳生物、藻类生物的大量死亡,形成含生物碎屑磷矿岩。

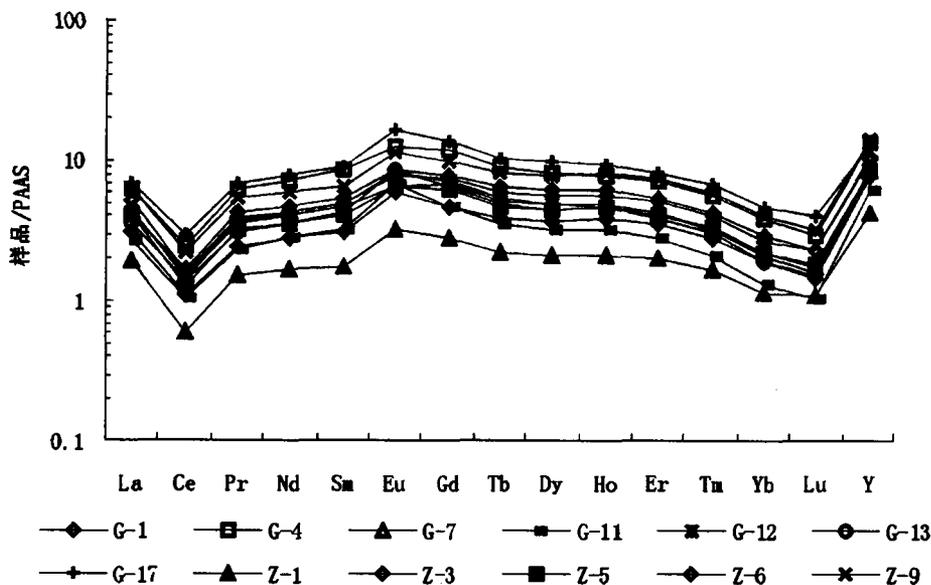


图4 织金磷矿岩稀土元素配分模式曲线

Fig.4. PAAS normalized REE patterns in the Zhijin phosphorites.

### 3.2.2 Ce异常与Eu异常

沉积磷灰石中Ce负异常直接反映海水的氧化环境<sup>[24]</sup>,所以Ce相对其它REE的异常被用作指示古海水氧化还原条件的标志<sup>[1,3,5,6,25]</sup>。

Ce异常在后期成岩作用中会被改变<sup>[24-25]</sup>,但是,Morad和Felitsyn<sup>[26]</sup>研究表明,当 $La_N/Sm_N > 0.35$ ,而 $La_N/Sm_N$ 与Ce异常无相关性时,磷酸盐矿物的Ce异常代表其形成时的古海水条件。织金戈仲伍组磷矿岩样品 $La_N/Sm_N$ 为0.72~1.05,都大于0.35,而且 $La_N/Sm_N$ 与Ce异常亦无相关性(图5)。所以织金磷矿岩的Ce异常能反映古海水的氧化还原条件。

织金磷矿岩样品的 $Ce/Ce^*$ 为0.36~0.43,表明当时磷矿岩沉积时处于相对氧化的海水环境。这一结论和以往的认识有所差异,以往常把磷矿岩与黑色岩系视为同类,认为它们都是缺氧条件下的产物。其实从磷矿岩的形成过程分析,确实

需要一个相对氧化的环境<sup>[27-29]</sup>。磷矿岩的形成,往往经过“生物沉积、物理富集”等一系列物理-化学过程。海水中的磷经过生物吸收、固定,并以生物残骸为载体沉聚海底;沉聚海底的生物残骸经过氧化分解,其中的有机磷转化为无机磷,并在适

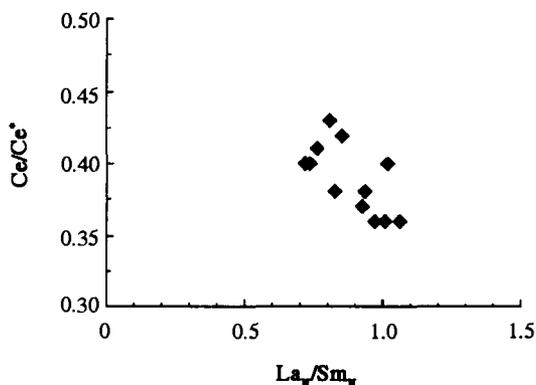


图5  $Ce/Ce^*$ 与 $La_N/Sm_N$ 的相关图

Fig.5. The diagram of  $Ce/Ce^*$  and  $La_N/Sm_N$ .

宜的条件下,以微晶磷灰石的形式沉淀析出,然后经过物理簸选富集形成矿床。在这一过程中,生物的繁衍需要一个充氧环境,同时,生物残体的氧化分解,也需要一个相对氧化的环境。

Fryer<sup>[30]</sup>和 Graf<sup>[31]</sup>发现 Eu 正异常是太古界含铁硅质岩建造的一个显著特征,并且 Eu 异常被认为是强还原的热液流体注入或大洋玄武岩经受海底蚀变而继承了来源区的特征<sup>[32]</sup>。这个观点得到了现代海洋研究的支持,例如 Michard 等<sup>[33]</sup>报导的东太平洋洋底热液喷口群中的热水就具有明显的正 Eu 异常, Galapagos 裂谷和红海热卤水池中金属沉积物亦具有类似的特征。织金戈仲伍组磷矿岩样品的 Eu 异常为 1.18 ~ 1.74, 都大于 1.0, 所有样品都显示正 Eu 异常,反映了有海底热水作用的参与。

## 4 结 论

(1) 戈仲伍组磷矿岩中 As、Sb 等微量元素富集, Co/Ni 的比值为 0.14, 明显小于 1; U/Th 比值

介于 1.27 ~ 7.39 之间, 平均值为 3.40; 在  $\lg w(\text{U}) - \lg w(\text{Th})$  关系图、Cr-Zr 的关系图中样品点几乎都落在热水沉积区, 表现出热水沉积成因的地球化学特征。

(2) 戈仲伍组磷矿岩含稀土总量较高, 并以富集 Y 元素为主要特征。稀土元素北美页岩标准化模式曲线较为一致, 为中稀土略有富集的帽状形态, 认为磷矿岩形成过程中有生物或有机质参与作用, 这与剖面中见到的丰富的生物屑化石相呼应。

(3) 稀土元素北美页岩标准化分布模式曲线中, Ce 相对于其它稀土元素有明显的负异常 (0.36 ~ 0.43), 表明戈仲伍组磷矿岩形成于相对氧化的环境中。

(4) 样品中稀土元素 Eu 的标准化值相对于其它稀土元素有明显的正异常 (1.18 ~ 1.74), 又具有稀土总量高,  $\sum \text{LREE} / \sum \text{HREE}$  比值较大, 这些特征表明, 戈仲伍组磷矿岩具有正常海相沉积伴有海相热水沉积混合成因特征。

## 参 考 文 献:

- [1] Wright J, Schrader H, Holser W T. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 637-644.
- [2] Grandjean P, Cappetta H, Michard A, et al. The assessment of REEs patterns and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratio in fish remains [J]. *Earth Planetary Science Letter*, 1987, 84: 181-196.
- [3] Bertram C J, Elderfield H, Aldridge R J, et al.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and REEs in Silurian phosphatic fossils [J]. *Earth Planetary Science Letter*, 1992, 113: 239-249.
- [4] Ilyin A V. Rare-earth geochemistry of old' phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate [J]. *Chemical Geology*, 1998, 144: 243-256.
- [5] Yang J D, Sun W, Wang Z, et al. Variations in Sr and C isotopes and Ce anomalies in successions from China: evidence for the oxygenation of Neoproterozoic seawater? [J]. *Precambrian Research*, 1999, 93: 215-233.
- [6] Mazumdar A, Banerjee D M, Schidlowski M, et al. Rare-earth elements and stable isotope geochemistry of early Cambrian chert-phosphorite assemblages from the Lower tal Formation of the Krol Belt (lesser Himalaya, India) [J]. *Chemical Geology*, 1999, 156: 275-297.
- [7] Chen D F, Dong W Q, Qi L, et al. Possible REE constrains on the depositional and diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna [J]. *Chemical Geology*, 2003, 201: 102-118.
- [8] Cook P J, Shergold J H. Phosphorus, phosphorite and skeletal evolution at the Precambrian-Cambrian boundary [J]. *Nature*, 1984, 308: 231-236.
- [9] 张杰, 张覃, 陈代良. 贵州织金新华含稀土磷矿床地球化学及生物成矿基本特征 [J]. *矿床地质*, 2002, 21(增刊): 930-934.
- [10] 王砚耕, 尹恭正, 郑淑芳, 等. 贵州上前寒武系及震旦系-寒武系界线 [M]. 贵州人民出版社, 1984.
- [11] 张杰, 陈代良. 贵州织金新华含稀土磷矿床扫描电镜研究 [J]. *矿物岩石*, 2000, 20(3): 59-64.
- [12] 张杰, 张覃, 陈代良. 贵州织金新华含稀土磷矿床稀土元素地球化学及生物成矿基本特征 [J]. *矿物岩石*, 2003, 23(3): 35-38.
- [13] Qi L, Gregoire D C. Determination of trace elements in 26 Chinese geochemistry reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Geostand Newsl*, 2000, 24: 51-63.
- [14] 黎彤. 地壳元素丰度的若干统计特征 [J]. *地质与勘探*, 1992, 28(10): 1-7.
- [15] Marchig V. Some geochemistry indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments [J]. *Marine Geology*, 1982, 58(3): 241-256.
- [16] Bostrom K. Genesis of ferromanganese deposits diagnostic criteria for recent and old deposits [A]. Rona P A. *Hydrothermal Processes at Seafloors Spreading Centers* [M]. New York: Plenum Press, 1983.

- [17] 潘家永,张乾,马东升,等.滇西羊拉铜矿区硅质岩特征及与成矿的关系[J].中国科学(D辑),2001,31(1):10-16.
- [18] Rona P A. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in ocean crust [J]. *Economic Geology*, 1987, 73(2): 135-160.
- [19] Wood D A, Joron J L, Treuil M. Are-appraisal of the use of trace elements to classify and discriminate between magma series erupted in different tectonic settings [J]. *Earth Planet Sci Letts*, 1979, 45:326-336.
- [20] Quinby-Hunt M S, Wilde P. The provenance of low-calcic black shales [J]. *Min Deposit*, 1991, 26(2): 113-121.
- [21] 杨卫东,漆亮,鲁晓莺.滇东早寒武世含磷岩系稀土元素地球化学特征及成因[J].矿物岩石地球化学通报,1995,12(4):224-227.
- [22] 李胜荣,高振敏.湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征-兼论海相热水沉积岩稀土模式[J].矿物学报,1995,15(2):225-228.
- [23] 王中刚,于学元,赵振华.稀土元素地球化学[M].北京:科学出版社,1989.
- [24] McArthur J M, Walsh J N. Rare-earth geochemistry of phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 1984, 47:191-220.
- [25] Shields G, Stille P. Diagenetic constrains on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites [J]. *Chemical Geology*, 2001, 175: 29-48.
- [26] Morad S, Felitsyn S. Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis [J]. *Sedimentary Geology*, 2001, 143: 259-264.
- [27] Baturin C N. *Phosphorites on the Sea Floor* [M]. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.
- [28] 曾允孚,杨卫东.滇东磷块岩的沉积环境和成矿机理[J].矿物岩石,1989,9(2):45-59.
- [29] 杨卫东,肖金凯,于炳松,等.滇黔磷块岩沉积学、地球化学与可持续发展战略[M].北京:地质出版社,1997.
- [30] Fryer B J. Rare-earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1977, 41: 361-367.
- [31] Graf J. Rare earth elements, iron formations and sea water [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 12: 1845-1850.
- [32] 伊海生,彭军,夏文杰.扬子东南大陆边缘晚前寒武纪古海洋演化的稀土元素记录[J].沉积学报,1995,13(4):131-137.
- [33] Michard A. Rare earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13N) [J]. *Nature*, 1983, 303: 795-797.

## ELEMENT GEOCHEMISTRY OF ZHILIN PHOSPHORITES, GUIZHOU PROVINCE

SHI Chun-hua<sup>1,2</sup>, HU Rui-zhong<sup>2</sup>, WANG Guo-zhi<sup>2,3</sup>

(1. The School of Tourism and Health, Zhejiang Forestry University, Hangzhou 311300, China;

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

3. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

**Abstract:** Phosphorites from the Gezhongwu Formation in Zhijin County consist mainly of bioclast dolomitic and siliceous phosphorite. They generally show bioclast structure and are made mainly of small shelly fossils and alga fossils. The trace element and REE contents of phosphorites were analyzed by Finnigan Mat Element high resolution ICP-MS. The results of analysis suggest that the phosphorites are rich in As and Sb; the ratio of Co/Ni is 0.14 and the value is less than 1; the ratio of U/Th is between 1.27 and 7.39, the average is 3.40; the sample is located in the field of the hydrothermal sediments on the plots of  $\lg w(U) - \lg w(Th)$  and Cr-Zr, which indicates the phosphorites were deposited in hydrothermal environments. The phosphorites are rich in REE, especially Y, the total REE concentrations are high. The Zhijin phosphorites show negative Ce anomalies, indicating that marine depositional environments are oxic. PAAS-normalized REE concentrations plotted against respective atomic numbers are characterized by slight MREE enrichment, showing hat-shaped REE patterns. The patterns suggest that fauna played an important role in phosphorite formation. The phosphorites are characterized by positive Eu anomaly, high  $\sum REE$  and high  $\sum LREE / \sum HREE$  ratio, suggesting that Zhijin phosphorites are of normal marine deposition plus hydrothermalism origin.

**Key words:** geochemistry; phosphorite; Gezhongwu Formation; hydrothermal deposit; Zhijin, Guizhou Province