

贵州织金磷矿岩稀土元素地球化学特征研究

施春华^{1,2}, 胡瑞忠¹, 王国芝³

1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;
3. 成都理工大学, 四川 成都 610059

【摘要】 贵州织金戈仲伍剖面戈仲伍组磷质岩主要为生物碎屑白云质、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。采用电感耦合等离子体-质谱仪(ICP-MS)对戈仲伍组磷质岩样品的稀土元素含量进行测定分析, 结果表明: 磷质岩中普遍富集稀土元素, 含稀土总量 ΣREE 较高, 尤其富集 Y 重稀土元素; 磷质岩具 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, 指示在磷质岩形成过程中有生物或有机质参与作用; 磷质岩普遍具 Eu 正异常、稀土总量较高、 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值较高的特征, 暗示戈仲伍组磷矿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】 稀土元素; 磷矿岩; 戈仲伍

中图分类号: P618.7 文献标识码: A

文章编号: 1001-6872(2004)04-0071-05

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, 因而分析生物磷酸盐的稀土元素地球化学特征使了解其形成时的沉积环境变成了可能^[1~7]。晚元古代末早寒武纪初是全球最重要的成磷期, 这些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的^[8]。在中国西南地区就大量发育早寒武纪梅树村阶的磷矿床, 其中贵州织金戈仲伍组磷块岩以富含稀土元素为特征^[9~10]。通过对织金戈仲伍剖面戈仲伍组采集的 12 个样品进行等离子光谱法测定, 分析稀土元素含量,

讨论该区磷质岩的稀土元素地球化学特征。

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, 磷矿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。断裂较简单, 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 米, 底部为灯影组白云岩,

收稿日期: 2004-06-28; 改回日期: 2004-11-22

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-125)资助

作者简介: 施春华, 女, 28 岁, 博士生, 矿床地球化学专业, 研究方向: 矿床地球化学。

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。

含稀土白云质、硅质磷块岩呈猪肝色、深灰—浅灰、灰兰及灰黄色,常见薄层—中厚层状白云质生物屑磷块岩与浅灰色磷质生物屑白云岩交错成层,构成发育的透镜状、泥波状层理及人字型交错层理等构造。磷酸盐矿物主要为碳氟磷灰石,多以非晶质、隐晶质及胶磷矿等替代构成生物碎屑和内碎屑存在。样品采自戈仲伍组磷质岩,剖面特征、采样层位与样品特征如图 1 所示。

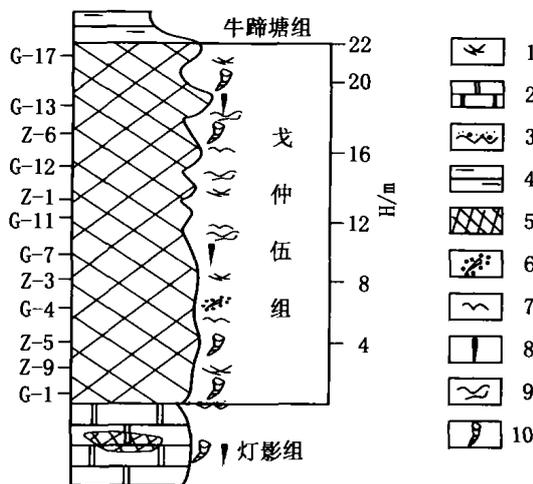


图 1 采样层位和样品特征

1. 人字形交错层; 2. 白云岩; 3. 冲刷; 4. 炭质页岩; 5. 磷块岩;
6. 小壳动物化石群; 7. 波尖纹层; 8. 骨针; 9. 泥波-透镜层状;
10. 软舌螺等化石; G-17, G-13, G-1, Z-3, Z-9, G-4. 硅质磷块岩;
- Z-6, G-12, G-7. 白云质磷块岩; Z-1, G-11. 磷质白云岩; Z-5. 硅质白云质磷块岩

Fig. 1 Location and character of the samples

2 分析方法

所有采集的新鲜样品经过仔细清洗,破碎后烘干。取 0.050 0 g 样品于封闭溶样装置中,加入 1 ml HF 和 0.5 ml HNO₃ (视含 C 量而定),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 1 mg/ml 的 Rh 内标溶液,在电热板上蒸干,加入 1 ml HNO₃ 再蒸干,重复一次。最后残渣用 6 ml 40% HNO₃ 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。REE 含量由电感耦合等离子体-质谱仪 (ICP-MS) 测定,为保证数据的精确性,引入两个标样 GBPG-1 和 AMH-1, Y 和

REE 测定值的平均标准偏差 < 10%, 平均相对标准偏差 < 5%^[11]。

3 结果与讨论

3.1 稀土总量与稀土配分特征

稀土元素分析数据表明(表 1), 织金戈仲伍组磷质岩样品稀土元素总量可分为磷质白云岩和白云质、硅质磷块岩两组, 磷块岩稀土元素总量为 $412.55 \times 10^{-6} \sim 1059.59 \times 10^{-6}$, 平均为 670.82×10^{-6} , 磷质白云岩稀土元素总量为 $242.92 \times 10^{-6} \sim 384.14 \times 10^{-6}$, 平均值为 313.53×10^{-6} 。二者虽然都属化学沉积岩,但对稀土元素的兼容性却有明显差异。组成白云岩的矿物主要是白云石,其晶体结构紧密,特别是分层排列的 Mg 离子,半径与稀土元素离子相差较大。因此,对稀土元素具有明显的排他性。组成磷块岩的磷酸盐矿物——碳氟磷灰石晶体具有“开放型”六方柱状结构,其中的 Ca 离子与稀土元素离子半径相近,使稀土元素能以类质同象的方式进入晶格,这是磷块岩富集稀土元素的主要原因。对比滇东早寒武世含磷岩系稀土元素总量 ($46.64 \times 10^{-6} \sim 332.63 \times 10^{-6}$)^[12], 研究区含磷岩系稀土元素总体含量偏高,但仍落在 Ilyin (1998) 研究的震旦-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^[13]。样品中钇有较高的富集,其质量分数为 $114.90 \times 10^{-6} \sim 387.09 \times 10^{-6}$, 平均值为 262.76×10^{-6} , 反映了织金戈仲伍组磷矿富集稀土元素 Y 的基本特征。

研究资料表明,正常海水碎屑沉积物稀土总量较高^[14],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 Σ REE 低, Ce 为负异常, Σ LREE/ Σ HREE 比值较小,北美页岩组合样标准化曲线近于水平或左倾。织金戈仲伍组磷质岩样品稀土元素北美页岩标准化分布模式(图 2)呈中稀土元素略显富集的向下凹的较开阔的帽状形态。具明显的铈负异常与铕的正异常,又具有稀土元素总量高, Σ LREE/ Σ HREE 比值较大,但远低于黑色页岩^[13]。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块岩形成作用的结果^[1],表明戈仲伍组磷质岩形成过程中,在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,形成含生物碎屑磷块岩。

3.2 Ce 异常与 Eu 异常

由于 Ce³⁺ 在氧化条件下易氧化成不溶的 Ce⁴⁺,

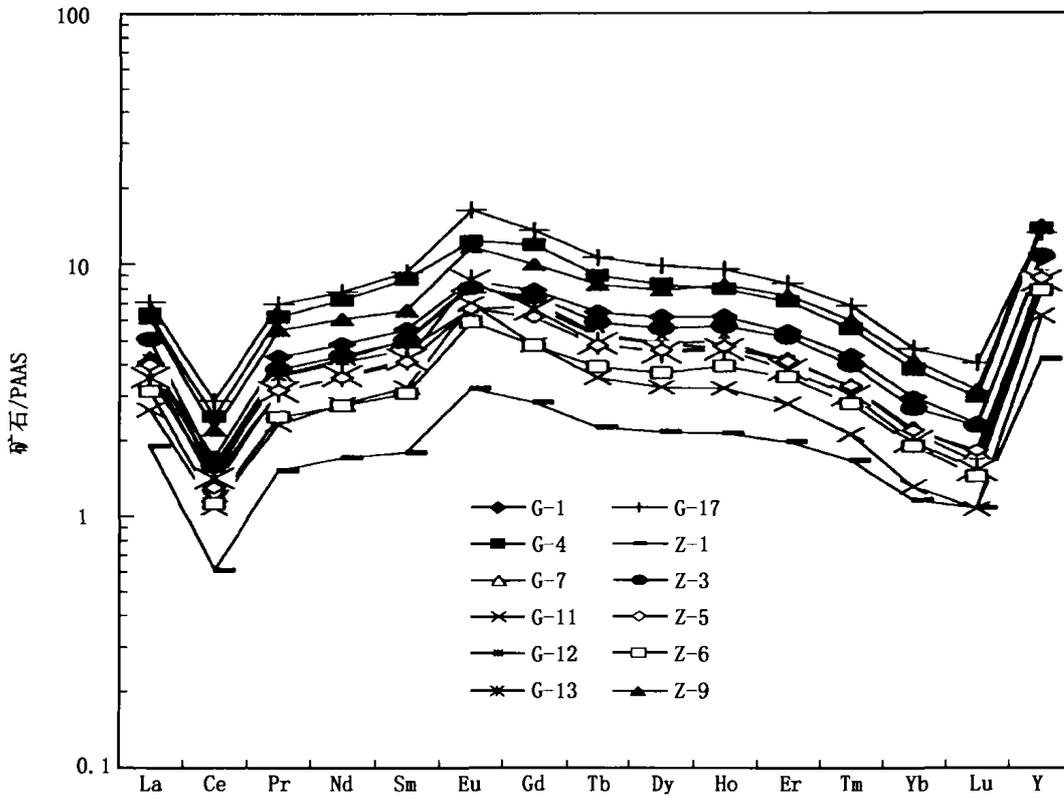


图 2 织金磷质岩稀土元素配分模式曲线
Fig. 2 PAAS normalized REE patterns of the phosphorites

表 1 织金戈仲伍组磷矿稀土元素质量分数 ·w(B)/10⁻⁶

Table 1 REE contents of phosphorites of the Gezhongwu Formation from Zhijin (in [$\times 10^{-6}$])

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
La	157.01	241.06	160.46	101.11	163.39	136.68	268.38	72.47	193.34	153.79	120.47	234.42
Ce	135.55	197.92	120.11	85.39	116.30	112.59	229.30	48.52	126.47	103.04	89.05	175.41
Pr	38.16	54.51	32.52	20.39	31.98	27.74	60.97	13.37	34.19	28.10	21.86	48.44
Nd	163.63	242.97	143.36	94.76	139.99	123.43	262.41	57.72	147.97	121.30	93.24	205.70
Sm	30.66	48.39	28.04	18.16	25.62	23.74	51.56	9.98	27.85	20.97	17.22	36.36
Eu	9.27	13.38	8.92	7.49	7.14	9.32	17.75	3.50	8.67	7.18	6.38	12.67
Gd	36.61	55.87	32.86	22.47	31.50	30.72	63.77	13.29	34.50	28.78	22.33	46.56
Tb	4.99	6.98	4.12	2.78	4.04	3.78	8.24	1.75	4.57	3.70	3.06	6.43
Dy	28.96	38.95	22.93	15.37	22.67	21.12	46.10	10.16	26.17	21.52	17.58	36.99
Ho	6.15	7.91	4.92	3.22	4.70	4.59	9.45	2.12	5.66	4.71	3.95	8.20
Er	15.49	20.25	11.98	8.00	12.11	11.00	23.95	5.66	14.75	11.85	10.29	21.43
Tm	1.78	2.26	1.34	0.86	1.34	1.23	2.76	0.68	1.64	1.35	1.14	2.43
Yb	8.40	10.90	6.24	3.68	6.06	5.57	13.17	3.25	7.59	6.18	5.37	11.78
Lu	1.01	1.30	0.77	0.46	0.71	0.66	1.78	0.47	0.99	0.79	0.62	1.39
ΣREE	637.65	942.64	578.55	384.14	567.54	511.89	1059.59	242.92	634.36	515.27	412.55	848.17
Y	285.65	375.81	238.76	168.47	247.14	231.50	361.29	114.91	292.50	237.43	212.58	387.09
La _N /Sm _N	0.74	0.72	0.83	0.81	0.93	0.85	0.76	1.06	1.01	0.97	1.02	0.94
Ce/Ce*	0.40	0.40	0.38	0.43	0.37	0.42	0.41	0.38	0.37	0.40	0.38	
Ce 异常	-0.39	-0.40	-0.42	-0.36	-0.43	-0.37	-0.38	-0.38	-0.42	-0.44	-0.39	-0.42
Eu/Eu*	1.30	1.21	1.38	1.75	1.18	1.63	1.46	1.43	1.32	1.32	1.53	1.45
ΣLREE/ΣHREE	5.17	5.53	5.79	5.76	5.83	5.51	5.26	5.50	5.62	5.53	5.41	5.27

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

导致 Ce 的负异常。沉积磷灰石中 Ce 负异常直接反应海水的氧化环境^[15], 所以 Ce 相对其他 REE 的异常被用作指示古海水氧化还原条件的标志^[1.3.5.6.16]。

Ce 异常在后期成岩作用中会被改变^[15~16], 但

是 Morad & Felitsyn (2001) 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^[17]。织金戈仲伍组磷质岩样品 La_N/Sm_N 为 0.72~1.05,

都大于 0.35,而且 La_N/Sm_N 与 Ce 异常几乎无相关性(相关系数为 0.11)(图 3)。所以织金磷质岩的 Ce 异常能反映古海水的氧化还原条件。

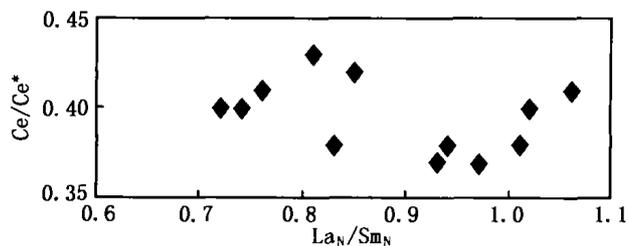


图 3 Ce/Ce^* 与 La_N/Sm_N 的相关图

Fig. 3 Plot of Ce/Ce^* and La_N/Sm_N of the Gezhongwu phosphorites

Wright *et al*(1987)定义 $Ce_{anom} < -0.1$ 表示氧化环境, $Ce_{anom} > -0.1$ 表示还原环境。织金磷质岩样品的 Ce_{anom} 为 $-0.44 \sim -0.36$,表明当时磷质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,以往常把磷块岩与黑色岩系视为同类,认为它们都是缺氧条件下的产物。其实从磷块岩的形成过程分析,确实需要一个相对氧化的环境^[18~20]。磷块岩的形成,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(1977)和 Graf(1978)^[21,22]发现正 Eu 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^[23]。这个观点也得到了现代海洋研究的支持,例如 Michard 等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^[24]。织金戈仲伍组磷质岩样品的 Eu 异常为 $1.18 \sim 1.74$,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

4.1 戈仲伍组磷质岩含稀土总量较高,其中白云质、硅质磷块岩的 ΣREE 高于磷质白云岩,并以富集 Y 元素为主要特征。

4.2 稀土元素北美页岩标准化模式曲线较为一致,为中稀土略有富集向下凹的帽状形态,认为磷质岩形成于相似的环境,在其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。

4.3 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($-0.44 \sim -0.36$),表明戈仲伍组磷质岩形成于相对氧化的环境中。

4.4 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($1.18 \sim 1.74$),又具有稀土总量高, $\Sigma LREE/\Sigma HREE$ 比值较大,这些特征表明,戈仲伍组磷矿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, Albarede F. The assessment of REEs patterns and $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratio in fish remains[J]. *Earth Planetary Science Letter*, 1987, 84: 181-196.
- [3] Bertram C J, Elderfield H, Aldridge R J, Conway Morris S. $^{87}Sr/^{86}Sr$, $^{143}Nd/^{144}Nd$ 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, Sun W, Wang Z, Xue Y, Tao X. 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, Balaram V. 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, Chen G Q, Chen X P. Possible REE constrains on the depositional and diagenetic environment of Doushan-tuo 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] Qi L, Gregoire D C. Determination of trace elements in 26 Chinese geochemistry reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Geostand News*,2000,24:51-63.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 王中刚,于学元,赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 科学出版社,1989.
- [15] McArthur J M, Walsh J N. Rare-earth geochemistry of phosphorites [J]. *Chemical Geology*,1984,47:191-220.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Baturin C N. *Phosphorites on the sea floor*[M]. Elsevier Scientific Publishing Company. 1982.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] Fryer B J. Rare-earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states[J]. *Geochim Cosmochim Acta*,1977,41:361-367.
- [22] Graf J. Rare earth elements, iron formations and sea water[J]. *Geochim Cosmochim Acta*,1978,12:1 845-1 850.
- [23] 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.
- [24] 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.

STUDY ON REE GEOCHEMISTRY OF ZHIJIN PHOSPHORITES, GUIZHOU PROVINCE

SHI Chun-hua^{1,2}, HU Rui-zhong¹, WANG Guo-zhi³

1. Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China;
2. Faculty of Graduate Students, Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China;
3. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

Abstract: The phosphorites of Gezhongwu Formation in Zhijin county mainly consist of bioclast dolomitic and siliceous phosphorite. They generally show bioclast structure and are mainly made of small shelly fossils and alga fossils. The REE contents of phosphorites are analyzed by Finnigan Mat Element high resolution ICP-MS. The results of analysis suggest that the phosphorites are rich in REE, especially in Y element and the total REE concentrations are high. The Zhijin phosphorites show a record of the negative Ce anomalies, which indicate an oxidizing marine depositional conditions. PAAS normalized REE concentrations plotted against respective atomic numbers are characterized by slight enrichment of MREE, forming the hat-shaped REE patterns. The patterns suggest that fauna played an important role in the phosphorite formation. The phosphorite characters of positive Eu anomaly, the high Σ REE and the high ratio of Σ LREE and Σ HREE suggest that Zhijin phosphorites belong to the normal marine deposition associated with hydrothermal activity.

Key words: REE; phosphorite; Zhijin

ISSN 1001-6872(2004)04-0071-05; CODEN:KUYAE2

Synopsis of the first author: Shi Chunhua, female, 28 years old, a Ph D candidate majoring in ore deposit geochemistry. Now he is engaged in ore deposit geochemistry.