

文章编号: 1000-4734(2019)02-0359-12

贵州织金磷块岩型稀土矿含矿岩系 REE 地球化学特征与稀土富集

吴盛炜^{1,2}, 夏勇^{1*}, 谭亲平¹, 许建斌^{1,2}, 谢卓君¹, 杨海英^{1,2}, 何珊^{1,2}

(1. 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 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 贵州织金下寒武统戈仲武组(C_{1gz})磷矿富集大量稀土, 但是磷块岩中 REE 富集机制问题尚不清楚。本文对贵州织金不同稀土含量区间($< 262 \times 10^{-6}$ 、 $262 \times 10^{-6} \sim 527 \times 10^{-6}$ 、 $527 \times 10^{-6} \sim 761 \times 10^{-6}$ 、 $> 761 \times 10^{-6}$)的磷块岩的研究表明, 磷块岩的稀土配分均显示出 Ce 负异常、Eu 无明显异常、MREE 富集以及富集重稀土元素 Y 的特征。 $(La/Sm)_N-\delta Ce$ 及 $\delta Pr-\delta Ce$ 图解显示织金磷块岩 Ce 异常为真实的 Ce 异常, 代表磷块岩形成在氧化环境。但当时海水的氧化环境并不是控制 MREE 富集的决定因素。 $(La/Sm)_N-Sm_N$ 、 $(Gd/Yb)_N-Yb_N$ 散点图显示 MREE 富集是稀土在富集过程中稀土发生分异的结果。 $(Dy/Sm)_N-\delta Eu$ 散点图以及 Eu 无明显异常说明织金磷块岩形成过程中可能无热水作用的参与。地史时期“老磷块岩”普遍存在重稀土亏损的特征。

关键词: 磷块岩; REE 地球化学; REE 富集; 织金

中图分类号: P595; P611

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2019.39.000

作者简介: 吴盛炜, 男, 1993 年生, 硕士研究生, 主要从事矿床学研究。E-mail: wushengwei2014@126.com

The REE geochemical characteristics and REE enrichment of ore-bearing rocks of the Zhijin phosphorite-type REE deposit, Guizhou, China

WU Sheng-wei^{1,2}, XIAYong^{1*}, TAN qin-ping^{1,2}, XU Jian-bin^{1,2}, XIE Zhuo-jun^{1,2}, YANG Hai-ying^{1,2}, HEShan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A large amount of REE resources is enriched in phosphorites within the Lower Cambrian Gezhongwu Formation in Zhijin County, Guizhou Province. However, the REE enrichment mechanism in phosphorites is not clear yet. In this paper, the research on the Zhijin phosphorites with different REE content ranges ($< 262 \times 10^{-6}$, $262 \times 10^{-6} - 527 \times 10^{-6}$, $527 \times 10^{-6} - 761 \times 10^{-6}$, $> 761 \times 10^{-6}$) indicates that REE patterns of all phosphorites show features of the Ce negative anomaly, no obvious Eu anomaly, MREE and Y enrichment. The $(La/Sm)_N-\delta Ce$ and $\delta Pr-\delta Ce$ diagrams show that Ce anomalies of the Zhijin phosphorites represent the real Ce anomaly which means the phosphorites were formed in an oxidized environment. However, the oxidized environment of seawater was not the decisive factor controlling the MREE enrichment at that time. The $(La/Sm)_N-Sm_N$ and $(Gd/Yb)_N-Yb_N$ scatter diagrams show that the MREE enrichment was resulted from the differentiation in the process of REE enrichment. The $(Dy/Sm)_N-\delta Eu$ scatter diagram and no obvious Eu anomaly indicate that no hot water could be involved in the formation process of the Zhijin phosphorites. It's believed that "old phosphorites" of geological history are commonly characterized with the HREE depletion.

Keywords: phosphorites; REE geochemistry; REE enrichment; Zhijin

收稿日期: 2019-03-29

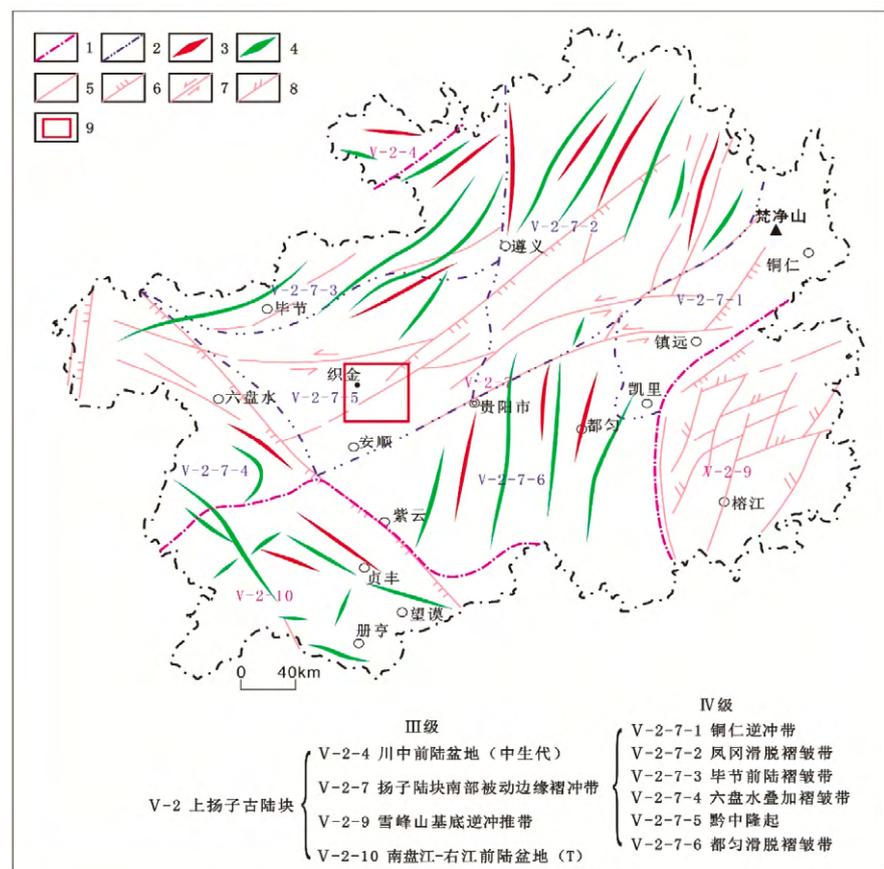
基金项目: 贵州省国土资源厅重大基础性、公益性地质项目(编号: 2016-09-1)

*通讯作者, E-mail: xiayong@vip.gyig.ac.cn

早期“老磷块岩”用以描述亚洲的埃迪卡拉纪以及寒武纪的矿床^[1]，之后的研究证实在全世界各地发现的“老磷块岩”年龄被限定在埃迪卡拉纪—早寒武纪之间^[2]。磷块岩的稀土地球化学特征经常被用来理解磷块岩的成矿环境、磷如何沉淀和累积问题以及一些磷块岩的成因问题^[3-5]。此外磷块岩的地球化学特征被广泛用于评估古海洋地球化学特征^[6]，且海洋磷块岩中 REE 含量、REE 配分模式、Ce 异常以及 Eu 异常是研究海洋沉积环境的重要指标^[2,5,7]。对于新生代的磷块岩已经做了大量的研究工作^[4]，而对于“老磷块岩”的研究主要集中在磷块岩中 REE “帽型”分布特征，“帽型”REE 分布特征可能与特定的地质时期有关，或许指示着地质历史时期海水的 REE 地球化学特征的变化^[2,4-5,8]。但对于“老磷块岩”中不同于现代海水的 REE 配分的解释依旧存在较大争议。本次研究主要以贵州织金早寒武世不同类型的磷块岩为研究对象，通过对 150 件织金不同类型磷块岩样品进行稀土元素含量分析，并用数学统计的方式研究不同 REE 含量区间的磷块岩 REE 地球化学特征，从而初步探讨磷块岩 REE 富集机制。

1 地质背景

扬子地台早寒武世早期是我国地质历史中一次重要的成磷期^[9]。富 REE 磷矿床主要位于织金北东—南西向果化背斜北西翼近轴部，断裂构造以走向正断层为主^[10]。本次研究区(图 1 中红框区域)大地构造位置位于上扬子古陆块黔中隆起(V-2-7-5)西南端。贵州织金戈仲武组(C_{1gz})磷矿是贵州早寒武世早期规模最大的富 REE (Y) 磷矿，剖面厚度达 22m^[11]，主要富 REE (Y) 层为暗灰色薄层白云质磷块岩与深灰色中厚层细粒含磷白云岩不等厚互层^[12]。戈仲武组底部地层为灯影组(Z_2dy)的白云岩，顶部地层为牛蹄塘组(C_{1n})的黑色碳质页岩^[10]。



1-三级构造单位界线 2-四级构造单位界线 3-向斜轴 4-背斜轴 5-断层 6-逆冲断层 7-走滑断层
8-剪切断层 9-研究区范围

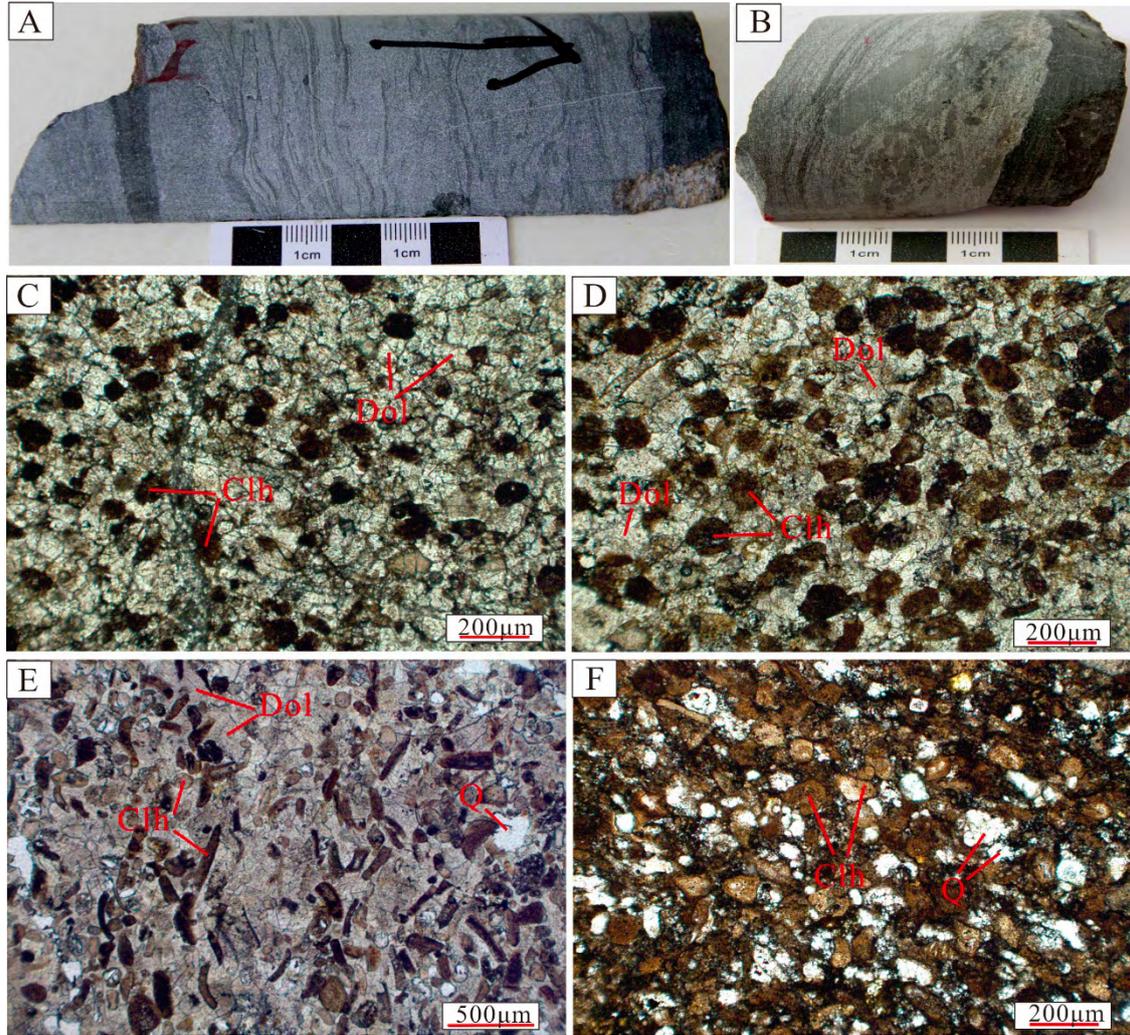
图 1 贵州省大地构造分区图^[13]

Fig. 1. A map showing geotectonic zones of Guizhou Province.

2 矿石特征

织金磷块岩主要为条带状构造、层纹状构造。图 2A、图 2B 所示灰白色含磷白云岩与黑色白云质磷块岩互层产出，其中黑色白云质磷块岩条带厚 0.5~1.5cm。图 2A、图 2B 可见灰白色含磷白云岩中夹黑色磷块岩薄层，且磷块岩薄层层厚 1~2mm。

图 2C、D、E、F 所示, 矿石结构主要为砂屑结构, 胶结物主要为白云质及少量的石英。图 2C 胶磷矿矿物组成约占 12%, 胶磷矿形态为椭圆形, 胶磷矿粒度为 50~100 μm , 整体岩性为含磷白云岩, 全岩 ΣREE 为 138×10^{-6} 。图 2D 胶磷矿矿物组成约占 33%, 胶磷矿形态为椭圆形, 胶磷矿粒度为 50~100 μm , 整体岩性为磷质白云岩, 全岩 ΣREE 为 396×10^{-6} 。图 2E 胶磷矿矿物组成约占 45%, 胶磷矿形态为长柱状, 胶磷矿长轴方向粒度为 120~400 μm , 整体岩性为磷质白云岩, 全岩 ΣREE 为 626×10^{-6} 。图 2F 胶磷矿矿物组成约占 80%, 胶磷矿形态为椭圆形, 胶磷矿粒度为 50~100 μm , 整体岩性为含硅磷块岩, 全岩 ΣREE 为 772×10^{-6} 。图 2C、D、E 中胶结物为白云石, 为基底式胶结。图 2F 中胶结物为少量的石英, 为孔隙式胶结。上述岩性为主要的富稀土岩性。



A、B 灰白色含磷白云岩与黑色白云质磷块岩互层；C 含磷白云岩；D、E 磷质白云岩；F 含硅磷块岩

图 2 织金磷块岩矿石特征

Fig. 2. Ore characteristics of the Zhijin phosphorites .

3 采样和分析

本次研究共选择 150 个贵州织金戈仲武组 (C_{1gz}) 富 REE 样品, 去污干燥后将 150 件样品碾磨成 200 目粉末。磷块岩全岩稀土元素含量在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采用酸溶法经过高温高压消减后通过四级杆型电感耦合等离子体质谱 (Q-ICP-MS) 测试, 型号为 ELAN DRC-e, 相对标准偏差优于 10%。

4 结果

4.1 样品数据统计

地质学样品中微量元素的含量整体服从对数正态分布^[14-16]。为了研究织金磷块岩中稀土数据的总体特征,本次研究将稀土总量进行对数化处理。数据的统计分布特征可以通过频率分布直方图和 Q-Q 图表达。其中 Q-Q 图是通过样本数据是否在一条直线附近分布判断数据是否基本满足正态分布。样本数据的频率分布直方图和 Q-Q 图通过 SPSS 软件绘制,并将置信区间设置为 95%。

本次研究采集的样品为不同类型的磷块岩,来源于织金同一矿区,同一层位。已有的研究发现织金磷块岩中稀土主要赋存在磷灰石中,

ΣREY (La ~ Lu+Y) 与 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 表现为正相关,即样品中稀土含量的多少与磷块岩中磷灰石的含量相关^[13]。研究区内样品的岩性差异主要表现为样品中磷灰石含量的差异,而这种岩性的差异并没有对研究区内整体样品稀土配分模式造成影响,因此此次研究对稀土数据的分类并没有考虑样品的差异性。织金磷块岩 ΣREY 为 $121 \times 10^{-6} \sim 1620 \times 10^{-6}$, ΣREY 数据分布特征如表 1、图 3 所示。图 3A 为磷块岩中 ΣREY 频率分布直方图,图 3B Q-Q 图中样本数据基本位于直线附近,样本数据总体显示正态分布特征。本次研究对磷块岩按 ΣREY 分别计算样本的四分位数以及中位数,分别为 262×10^{-6} (25%)、 527×10^{-6} (50%)、 761×10^{-6} (75%),并将 ΣREY 划分成 4 个区间,分别为 $< 262 \times 10^{-6}$ 、 $262 \times 10^{-6} \sim 527 \times 10^{-6}$ 、 $527 \times 10^{-6} \sim 761 \times 10^{-6}$ 、 $> 761 \times 10^{-6}$ (图 3C)。

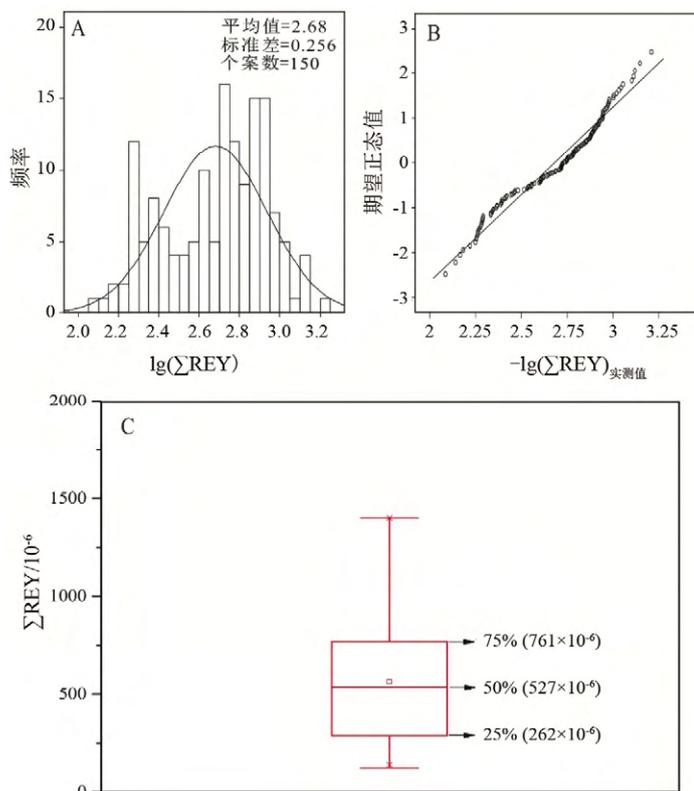


图 3 织金磷块岩样品数据分布图

Fig. 3. The data distribution of samples from the Zhijin phosphorites.

4.2 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 比值

$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为评价轻、重稀土内部分异的重要参数, $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 比值越大轻稀土越富集, $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 比值越大重稀土越亏损。不同 REE 含量区间的磷块岩 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 参数 (表 1) 如下:

1) $< 262 \times 10^{-6}$: 该区间磷块岩样品 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 分别为 0.91 ~ 1.43、0.91 ~ 2.58 之间, 均值分别为 1.19、1.58, 中位数分别为 1.20、1.58;

2) $262 \times 10^{-6} \sim 527 \times 10^{-6}$: 该区间磷块岩样品 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 分别为 0.73 ~ 1.34、1.31 ~ 2.49 之间, 均值分别为 1.08、1.88, 中位数分别为 1.12、1.84;

3) $527 \times 10^{-6} \sim 761 \times 10^{-6}$: 该区间磷块岩样品 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 分别为 0.68 ~ 1.40、0.02 ~ 2.72 之间, 均值分别为 1.00、2.04, 中位数分别为 1.06、2.10;

4) $> 761 \times 10^{-6}$: 该区间磷块岩样品 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 分别为 0.54 ~ 1.19, 1.82 ~ 2.82 之间, 均值分别为 0.87、2.30, 中位数分别为 0.87、2.33。

4.3 Ce、Eu 异常

本次 Ce、Eu 异常的计算均通过线性内插法计算得出 δCe 、 δEu 值, 其中 $\delta\text{Ce}=2\times[\text{Ce}]_N/([\text{La}]_N+[\text{Pr}]_N)$ 、 $\delta\text{Eu}=2\times[\text{Eu}]_N/([\text{Sm}]_N+[\text{Gd}]_N)$ 。不同 REE 含量区间的磷块岩 δCe 、 δEu 参数 (表 1) 如下:

1) $< 262\times 10^{-6}$: 该区间磷块岩样品 δCe 、 δEu 分别为 0.32 ~ 0.47、0.89 ~ 1.25 之间, 均值分别为 0.41、1.03, 中位数分别为 0.41、1.02。

2) $262\times 10^{-6} \sim 527\times 10^{-6}$: 该区间磷块岩样品 δCe 、 δEu 分别为 0.33 ~ 0.45、0.87 ~ 1.25 之间, 均值分别为 0.39、1.02, 中位数分别为 0.39、0.99。

3) $527\times 10^{-6} \sim 761\times 10^{-6}$: 该区间磷块岩样品 δCe 、 δEu 分别为 0.32 ~ 0.44、0.03 ~ 1.22 之间, 均值分别为 0.37、0.99, 中位数分别为 0.37、1.00。

4) $> 761\times 10^{-6}$: 该区间磷块岩样品 δCe 、 δEu 分别为 0.32 ~ 0.54、0.86 ~ 1.31 之间, 均值分别为 0.39、1.01, 中位数分别为 0.38、1.00。

表 1 织金磷块岩 REE 配分结果统计

Table 1. Statistic results of REE parameters of the Zhijin phosphorites

ΣREY 区间/ 10^{-6}	$\Sigma\text{REY}/10^{-6}$	δCe	δEu	δY	$(\text{Dy}/\text{Sm})_N$	$(\text{Er}/\text{Lu})_N$	$(\text{La}/\text{Sm})_N$	$(\text{Gd}/\text{Yb})_N$	
< 262	最大值	262	0.47	1.25	2.34	1.58	2.29	1.43	2.58
	最小值	122	0.32	0.89	1.37	1.09	1.26	0.91	0.91
	均值	205	0.41	1.03	1.90	1.31	1.68	1.19	1.58
	中位数	196	0.41	1.02	1.87	1.32	1.68	1.20	1.58
262 ~ 527	最大值	527	0.45	1.25	2.38	1.48	2.48	1.34	2.49
	最小值	262	0.33	0.87	0.76	1.02	1.46	0.73	1.31
	均值	406	0.39	1.02	1.74	1.26	1.95	1.08	1.88
	中位数	406	0.39	0.99	1.66	1.24	1.93	1.12	1.84
527 ~ 761	最大值	758	0.44	1.22	2.59	1.42	2.39	1.40	2.72
	最小值	528	0.32	0.03	0.69	1.12	1.74	0.68	0.02
	均值	638	0.37	0.99	1.41	1.23	2.03	1.00	2.04
	中位数	628	0.37	1.00	1.42	1.22	2.05	1.06	2.10
> 761	最大值	1620	0.54	1.31	2.47	1.32	2.59	1.19	2.82
	最小值	764	0.32	0.86	0.57	1.04	1.83	0.54	1.82
	均值	954	0.39	1.01	1.32	1.19	2.24	0.87	2.30
	中位数	884	0.38	1.00	1.18	1.21	2.23	0.87	2.33

5 讨论

5.1 磷块岩稀土配分

已有的研究表明蒙古 Khubsugal 盆地寒武纪磷块岩 REE 含量变化范围较大, 稀土总量介于 $15.46\times 10^{-6} \sim 656.3\times 10^{-6}$ 之间, 哈萨克斯坦 Karatau 盆地寒武纪磷块岩稀土总量介于 $201.08\times 10^{-6} \sim 522\times 10^{-6}$ 之间^[2], 织金磷块岩稀土总量介于 $122\times 10^{-6} \sim 1620\times 10^{-6}$ 之间(表 1), 说明“老磷块岩”显示出稀土含量变化范围大的特征。图 5 可见织金不同稀土含量区间磷块岩稀土配分主要表现为 Ce 的负异常、中稀土元素 Gd 的正异常以及重稀土元素 Y 的富集, 但除 Y 之外的重稀土明显亏损。蒙古 Khubsugal 盆地 (图 4A) 以及哈萨克斯坦 Karatau 盆地 (图 4B) “老磷块岩”均显示 Ce 负异常以及重稀土亏损, 尤其是重稀土元素 Yb、Lu 的亏损。因此贵州织金磷块岩稀土配分模式 (图 5) 与 Khubsugal 及 Karatau 盆地磷块岩配分模式 (图 4) 一致。Shields 和 Stille 研究发现寒武纪磷块岩的重稀土 $(\text{Er}/\text{Lu})_N$ 比值为 1.73 ~ 3.37^[17]。研究发现织金磷块岩随着稀土含量的升高 $(\text{Er}/\text{Lu})_N$ 比值的均值及中位数变化分别为 1.68 ~ 2.24、1.68 ~ 2.23 (表 1), 故织金磷块岩 $(\text{Er}/\text{Lu})_N$ 比值与 Shields 和 Stille^[17] 所得寒武纪磷块岩 $(\text{Er}/\text{Lu})_N$ 比值相近。因此早寒武纪的“老磷块岩”REE 配分为 Ce 负异常、重稀土亏损, 尤其亏损重稀土元素 Er ~ Lu。说明“老磷块岩”重稀土亏损的 REE 配分在地质历史时期广泛存在。

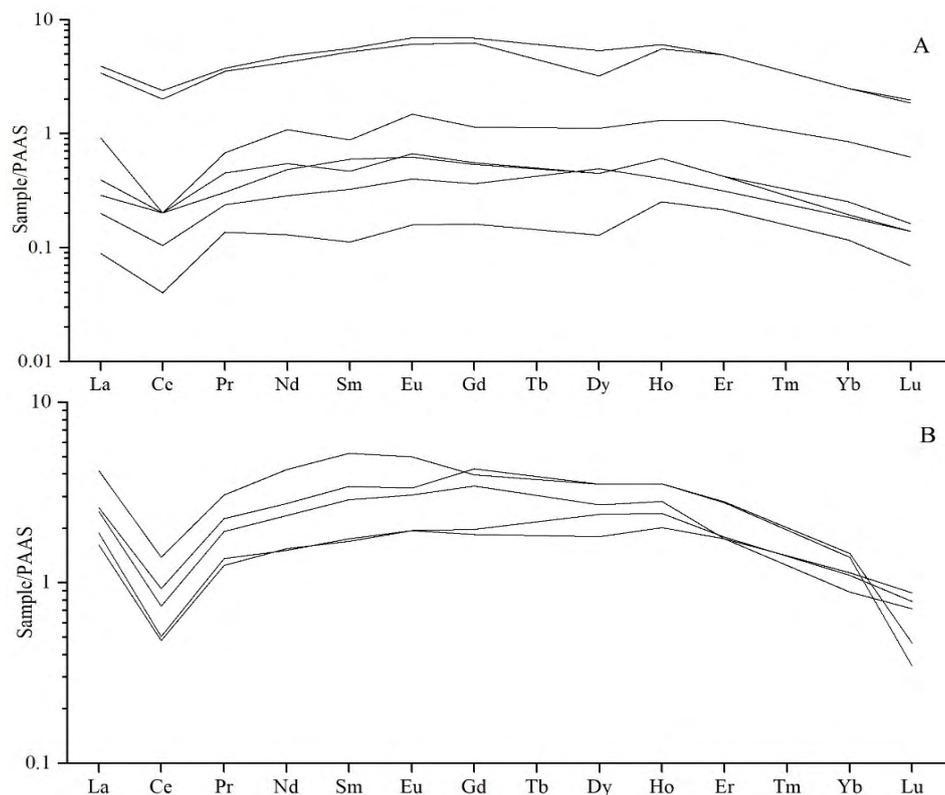


图4 Khubsugal盆地(A)、Karatau盆地(B)磷块岩REE配分模式图

Fig. 4. REE patterns for phosphorites from the Khubsugal (A) and Karatau (B) basins.

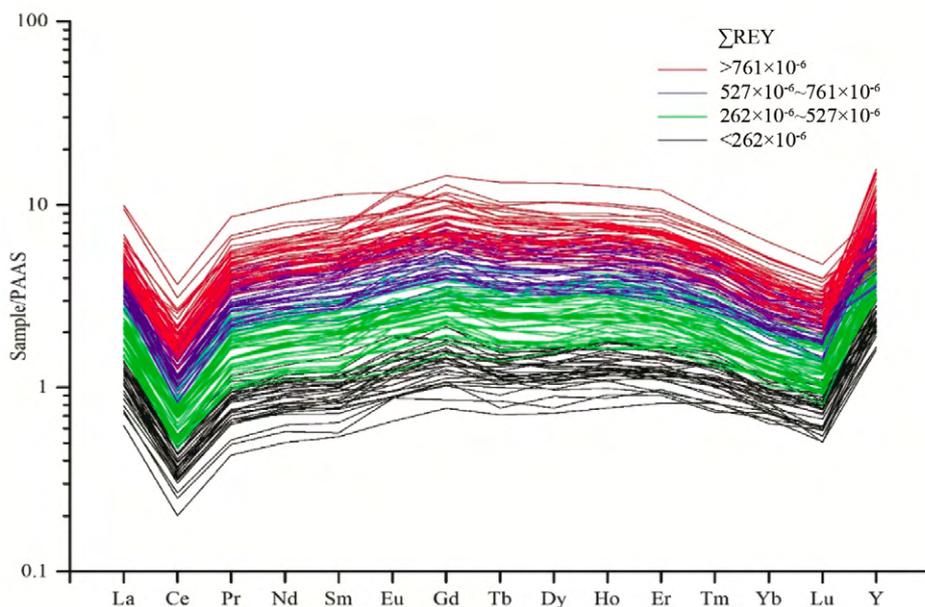


图5 织金磷块岩REE配分模式图

Fig. 5. REE patterns for the Zhijin phosphorites.

5.2 成岩作用对REE的影响

Henry 和 Greaves 通过对北大西洋不同深度海水中稀土的研究发现,不同深度海水稀土配分曲线为“左倾”型曲线,表现为Ce负异常、Eu负异常以及重稀土富集^[18]。“老磷块岩”虽具有海水Ce负异常特征,但现代海水富集重稀土,“老磷块岩”整体亏损重稀土。有学者认为磷块岩稀土配分重稀土亏

损与富集之间没有绝对的时间限定,现代海洋中的稀土配分模式在过去的海洋中本应该是广泛存在^[19],而导致“老磷块岩”重稀土亏损的原因可能是磷酸盐的成岩过程中通常会导致更大稀土含量的富集,尤其是中稀土的富集^[17]。因此如果“老磷块岩”重稀土亏损的稀土配分能够代表地质历史时期沉积时的海水环境,则“老磷块岩”稀土直接来源于海水,如果“老磷块岩”重稀土亏损代表成岩作用的结果,则“老磷块岩”稀土可能来自孔隙水或者早期沉积的胶磷矿或白云石。McARTHUR 和 WALSH^[4]也认为磷块岩中的稀土直接来源于海水或者通过继承早期沉积的碳酸盐中的稀土、吸收封闭及其邻近的生物中再活化的稀土以及成岩过程中孔隙水中的稀土从而造成稀土间接来源于海水,由于稀土可能的多源性造成磷块岩出现“混合的”稀土分布特征。Elderfield 和 Pagett^[20]、Elderfield 和 Sholkovitz^[21]也认为稀土配分能够被埋藏及成岩作用改变;同样 Shields 和 Stille 认为 Gd 的异常会被 La 的异常富集干扰,故提出更加稳定的 $(Dy/Sm)_N$ 比值来评价中稀土的富集,并认为后期成岩作用会导致磷块岩 δCe 与 δEu 好的相关性、 δCe 与 $(Dy/Sm)_N$ 的负相关以及 δCe 与 REE 含量之间的正相关^[17],研究发现不同稀土含量的织金磷块岩 δCe 与 δEu 并无相关性(图6), δCe 与 $(Dy/Sm)_N$ 也无相关性(图7),图8所示稀土含量与 δCe 之间的箱图证实两者无相关性。

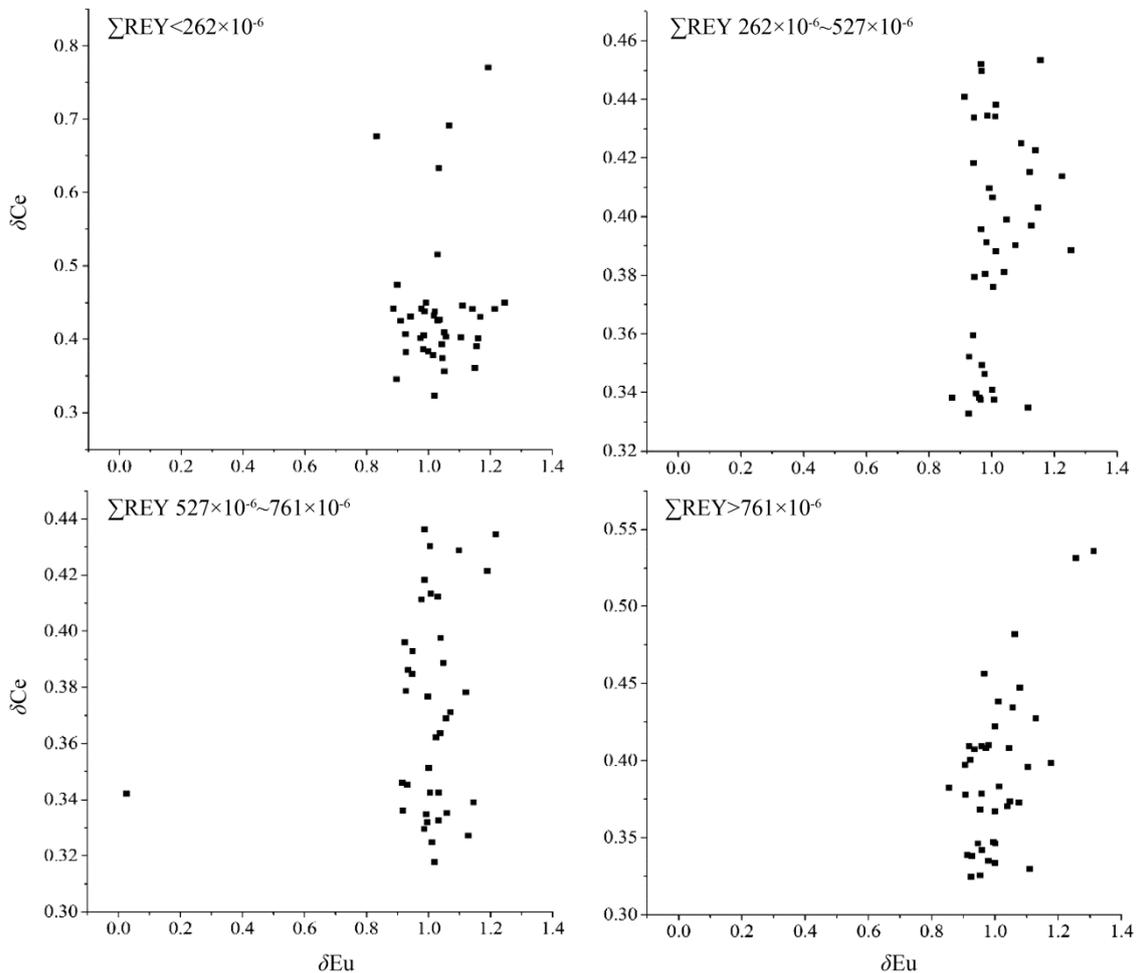
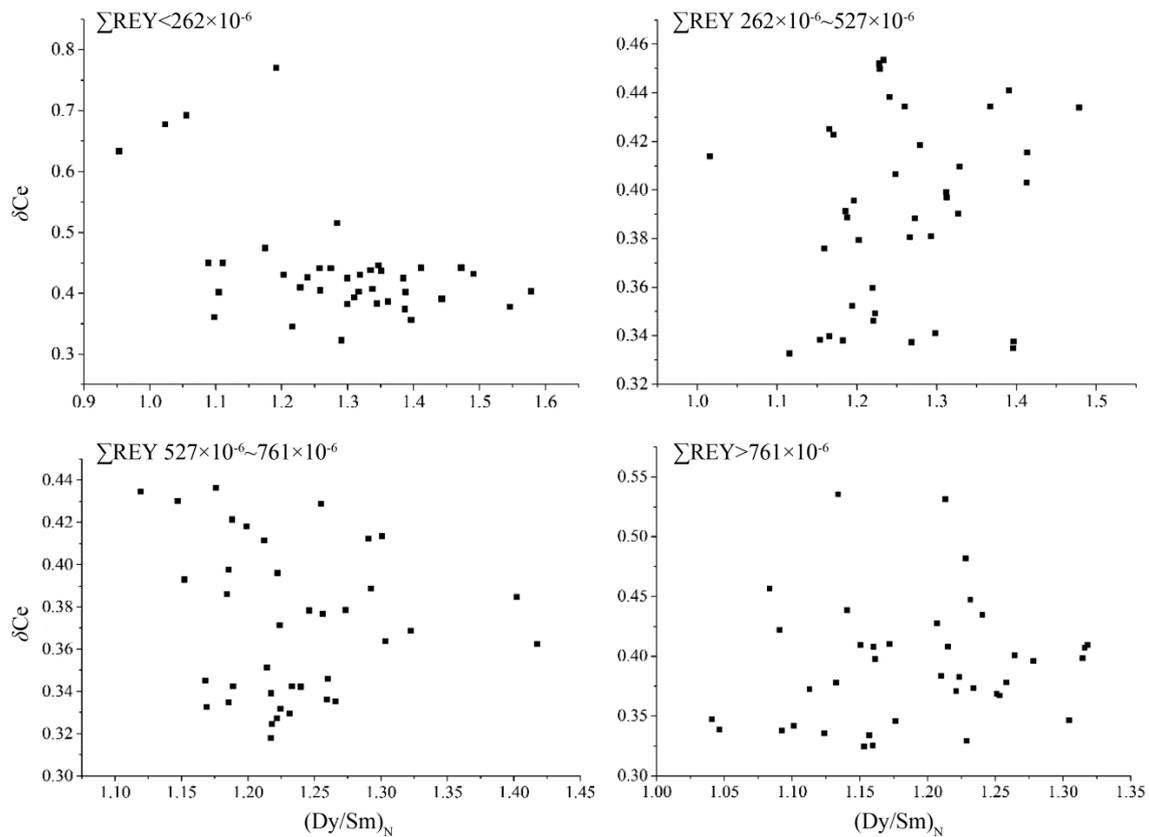


图6 织金磷块岩 δEu - δCe 图解

Fig. 6. The δEu - δCe scatter diagrams for the Zhijin phosphorites.

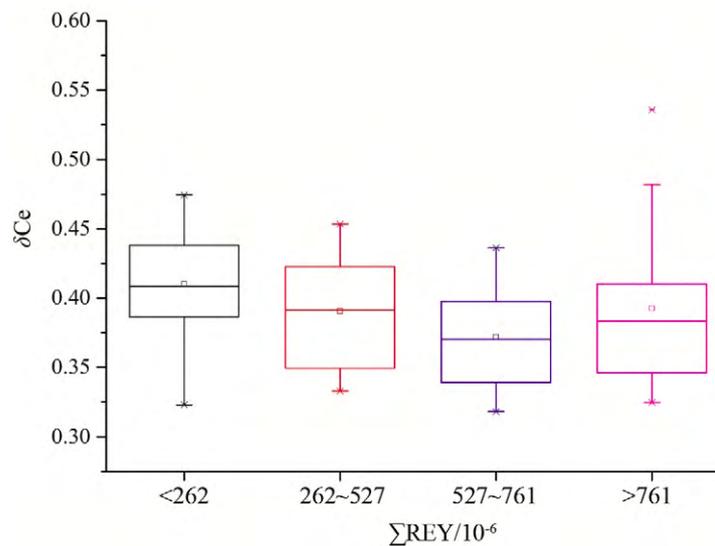
5.3 风化作用对 REE 的影响

对于“老磷块岩”重稀土亏损现象的解释有学者存在不同观点: Bonnot-Courtois 和 Flicoteaux^[22]认为含水的重稀土络合物比轻稀土络合物更稳定,因此风化过程中 Al-Ca 磷酸盐的形成与特定重稀土

图 7 织金磷块岩 $(\text{Dy}/\text{Sm})_{\text{N}}-\delta\text{Ce}$ 图解Fig. 7. The $(\text{Dy}/\text{Sm})_{\text{N}}-\delta\text{Ce}$ scatter diagrams of the Zhijin phosphorites.

的浸出有关。Ilyin^[2]对 Georgina 盆地同一矿床磷块岩研究发现, 风化磷块岩相对未风化磷块岩具有更高的 REE 总量, 且未风化磷块岩 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 比值分别为 0.75、1.29, 风化磷块岩 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 比值分别为 0.82、2.42。由于风化过程中磷块岩 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 比值逐渐升高, 故磷块岩风化过程会造成轻稀土逐渐富集, 重稀土逐渐亏损的现象。说明后期风化作用会导致磷块岩重稀土亏损。从织金磷块岩 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}-\text{Sm}_{\text{N}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}-\text{Yb}_{\text{N}}$ 图解中发现随着 REE 含量的升高, 磷块岩 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 比值从 1.43 降至 0.54, 而磷块岩 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 比值从 0.91 上升至 2.82

(图 9), 说明 REE 富集过程中 LREE、HREE 内部发生明显的分异。织金磷块岩 LREE、HREE 地球化学行为表现为随着 REE 含量的升高向着亏损的方向演化, 导致了 MREE 的富集。轻稀土尽管也朝着亏损方向演化, 但 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}} > (\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$, 故织金磷块岩轻稀土相对重稀土富集。

图 8 不同稀土含量区间样品中 δCe 变化Fig. 8. δCe box plot for samples with different REY contents.

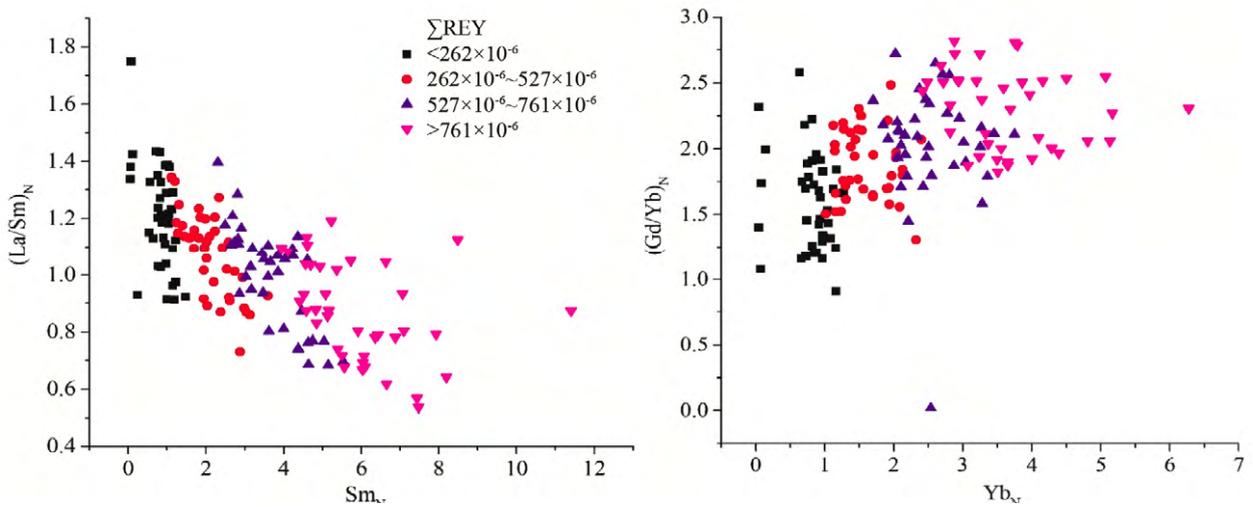


图 9 (La/Sm)_N-Sm_N、(Gd/Yb)_N-Yb_N 图解

Fig. 9. (La/Sm)_N-Sm_N and (Gd/Yb)_N-Yb_N scatter diagrams for the Zhijin phosphorites .

Shields 和 Stille(2001) 认为风化期间由于四分组效应稀土浸出会优先保留 La、Gd 和 Y，淋滤其它稀土元素，并且 La³⁺和 Y³⁺的电子构型与惰性气体相似，Gd³⁺电子构型中含有半充填的 4f 轨道，并通过磷块岩中(La/Nd)_N与 δY (δY=2×[Y]_N/([Dy]_N+[Ho]_N)) 的正相关性证实 La 与 Y 存在相似的地球化学行为^[17]，因此风化作用会导致磷块岩中元素 La、Gd、Y 的富集。研究发现织金不同稀土含量的磷块岩 (La/Nd)_N 与 δY 均存在正相关性 (图 10)。综上所述，Georgina 盆地磷块岩的风化作用会导致重稀土亏损，与织金磷块岩出现类似的稀土富集特征。

此外 (La/Nd)_N 与 δY 的正相关证明织金磷块岩可能由于风化作用导致元素 La、Y 的富集，而织金磷块岩中元素 Gd 的富集正是由于稀土发生分异的缘故，造成稀土发生分异的原因可能与风化作用有关。

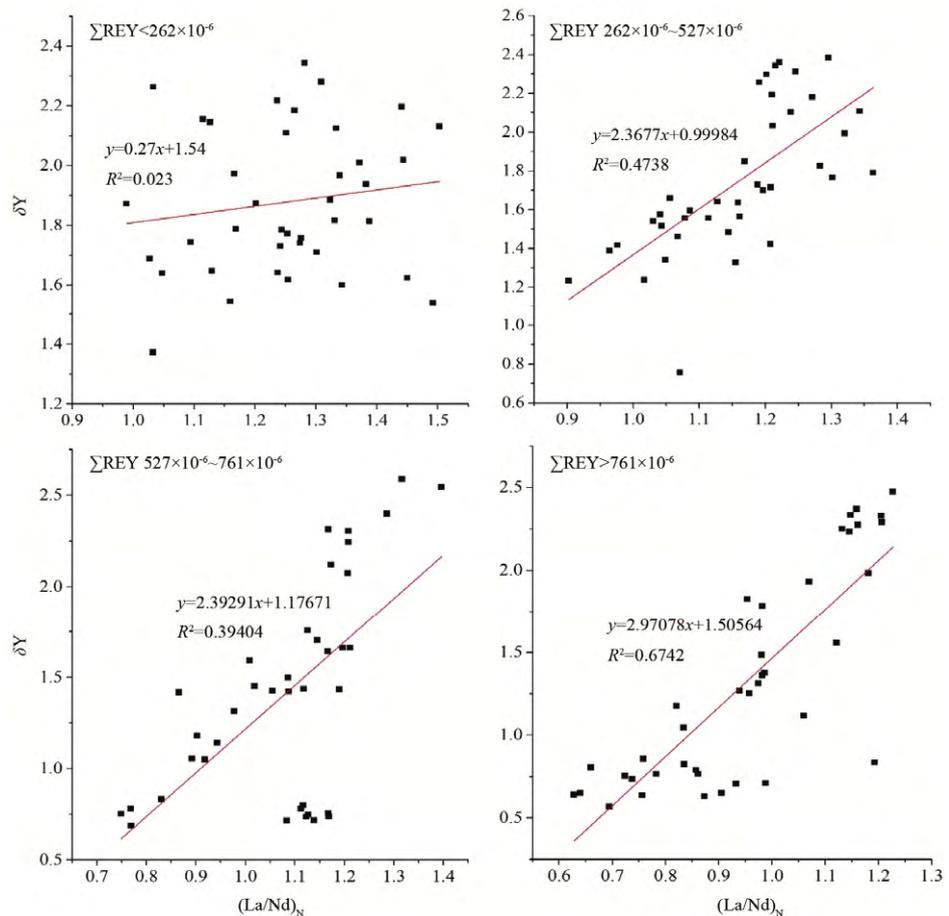


图 10 织金磷块岩(La/Nd)_N-δY 图解

Fig. 10. (La/Nd)_N-δY diagrams for the Zhijin phosphorites.

总之, 贵州织金早寒武纪磷块岩 REE 分布特征具有符合海水特征的 Ce 负异常, 随着磷块岩 REE 含量的升高 MREE 越来越富集且亏损 HREE。作为研究古海水 REE 分布特征的重要研究对象的织金磷块岩 REE 的富集可能受到成岩作用以及风化作用等多方面的影响, REE 来源也可能存在多源性特征, 种种因素均需要更加详细的研究。

5.4 Ce、Eu 异常

McARTHUR 和 WALSH 认为后期成岩作用时期会导致 Ce 异常的变化^[4], 但是 Morad 和 Felitsyn 认为如果 $(La/Sm)_N$ 与 δCe 没有相关性并且 $(La/Sm)_N > 0.35$ 则磷灰石中的 Ce 异常代表海水原始特征^[23]。图 11 所示, 通过对织金磷块岩 $(La/Sm)_N$ 、 δCe 的研究发现, $(La/Sm)_N$ 与 δCe 没有相关性并且 $(La/Sm)_N > 0.35$, 说明织金磷块岩 Ce 负异常代表海水真实的负异常, 且后期成岩作用没有导致 Ce 异常的变化。

前人研究表明如果维持体系稳定的物理化学条件发生改变, Ce、Eu 会与其它稀土元素 (REE^{3+}) 发生分馏: 在氧化环境下 Ce^{3+} 会被氧化成 Ce^{4+} 从而发生沉淀作用; 在还原环境中 Eu^{3+} 会被还原成 Eu^{2+} , 导致 Eu 与其它稀土元素发生分离^[24,25]。因此在海洋中, 氧化环境会造成海水中 Ce 负异常, 还原环境可能会造成 Eu 的正异常。Bau 和 Dulski 认为海水中 Ce 异常的解释会受 La 异常富集的影响, 因此在计算 Ce 异常时, 由于 La 异常富集会导致 Ce 异常的过度计算 ($\delta Ce = 2 \times [Ce]_N / ([La]_N + [Pr]_N)$), 基于在化学上没有理由会出现 Pr、Nd 的异常, 他们提出计算 Pr 异常 ($\delta Pr = 2 \times [Pr]_N / ([Ce]_N + [Nd]_N)$), 由 Ce 化学行为产生的真实 Ce 负异常必然会导致 $\delta Pr > 1$, Ce 正异常则会导致 $\delta Pr < 1$ ^[26]。通过对织金磷块岩 REE 地球化学研究发现不同 REE 含量区间的织金磷块岩 Ce 负异常均落在 IIIb 区域 (图 12), 说明织金磷块岩 Ce 异常为真实的 Ce 异常。

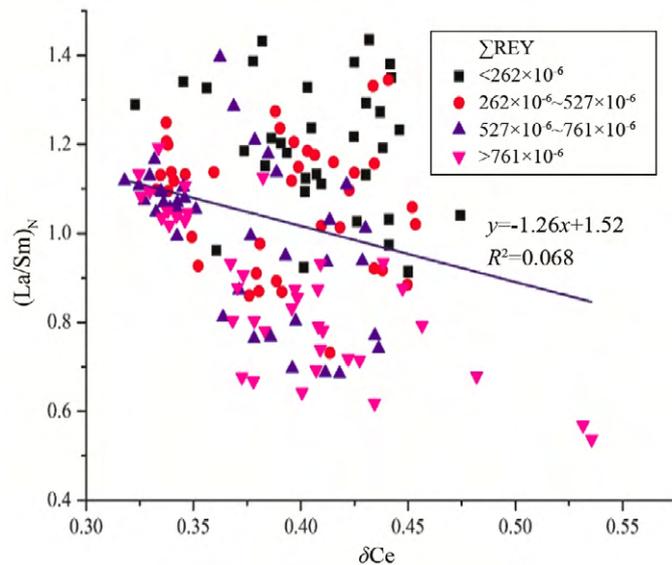


图 11 织金磷块岩 $(La/Sm)_N$ - δCe 散点图

Fig. 11. $(La/Sm)_N$ - δCe scatter diagram for the Zhijin phosphorites.

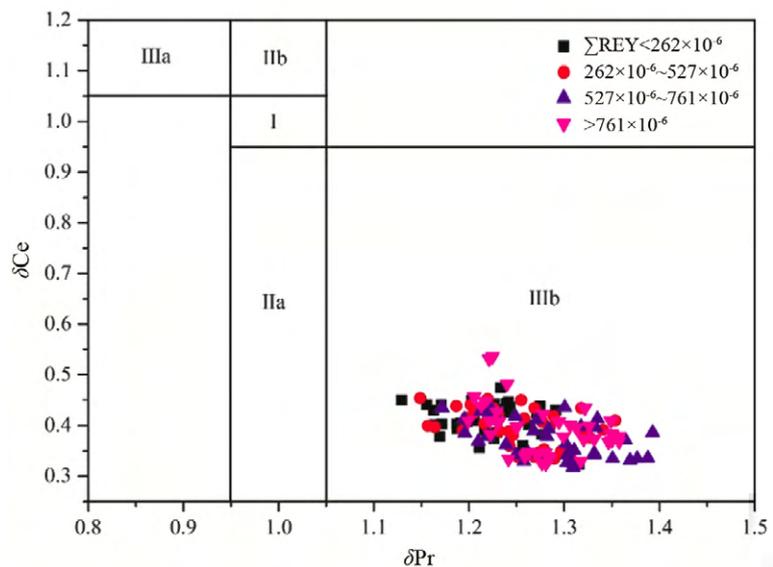


图 12 织金磷块岩 δPr - δCe 图解

Fig. 12. δPr - δCe plot for the Zhijin phosphorites.

本次研究用 $(\text{Dy}/\text{Sm})_N$ 比值代表织金磷块岩 MREE 富集^[17] (表 1)。研究发现, 随着磷块岩中 REE 含量的升高, LREE、HREE 内部均发生明显的分异, 从而造成织金磷块岩 MREE 富集。但是 MREE 的富集与 Ce 的异常不存在相关性 (图 13a), 且不同稀土含量的磷块岩 Ce 负异常在相对较窄的范围内变化 (均值: 0.37~0.41; 中位数: 0.37~0.41) (图 8), 均表现为氧化环境, 说明织金磷块岩 MREE 的富集与氧化环境无关。而 MREE 的富集是因为 REE 在富集过程中发生了分异, 因此当时织金地区海水的氧化环境不是控制 MREE 富集的决定因素, 可能仅代表当时磷块岩的形成环境。

Eu 异常亦在较窄的范围内变化 (均值: 0.99~1.03; 中位数: 0.99~1.02), 整体数据特征表现为 Eu 无明显异常。随着磷块岩中 REE 含量的升高, MREE 的富集与 Eu 的异常不存在相关性 (图 13b), 说明织金磷块岩 MREE 的富集与 Eu 异常无关。研究认为正 Eu 异常被认为与强还原性热液流体注入有关^[27]。MREE 富集与 Eu 异常无关且磷块岩无明显 Eu 正异常, 说明织金磷块岩形成过程中可能没有热水作用的参与。

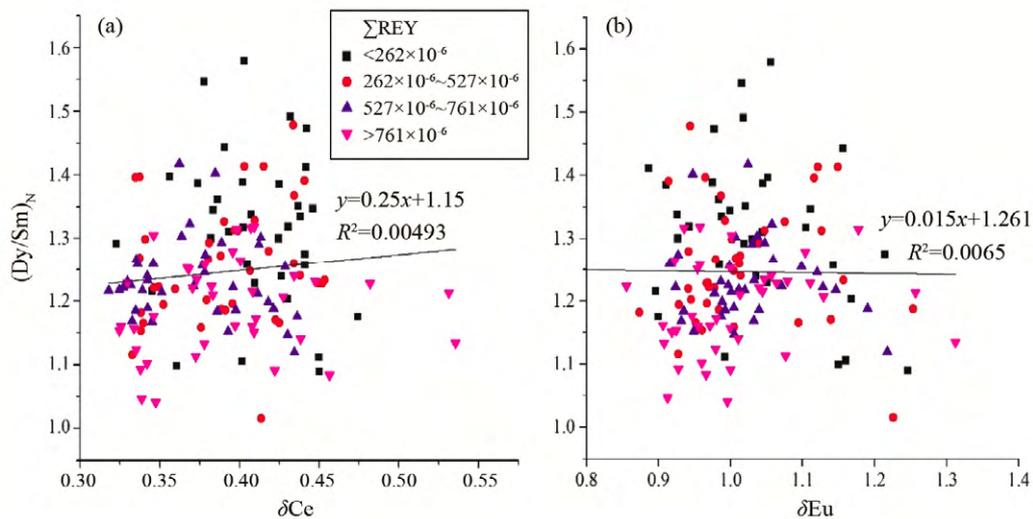


图 13 MREE 富集与 δCe 、 δEu 关系图

Fig. 13. Relationships between the MREE enrichment and respective δCe and δEu values of the Zhijin phosphorites.

6 结论

- 1) 织金磷块岩 REE 配分主要表现为 Ce 的负异常、MREE 富集以及富集重稀土元素 Y 的特征。
- 2) 织金地区当时海水的氧化环境不是控制 MREE 富集的决定因素, 可能仅代表当时磷块岩的形成环境。MREE 富集是由于稀土在富集过程中发生分异所致。Eu 无明显异常表明织金磷块岩形成过程中可能无热水作用的参与。
- 3) 织金磷块岩作为“老磷块岩”与世界其它地区“老磷块岩”一样, 具有 REE 含量变化范围大, 与现代海水相比亏损重稀土, 以及 $(\text{Er}/\text{Lu})_N$ 比值相近的特点。“老磷块岩”重稀土亏损的 REE 配分广泛存在。

参 考 文 献:

- [1] Bushinskii G I. Old phosphorites of asia and their genesis: Drevnie fosfority Azii i ikh genezis[Z]. Israel Program for Scientific Translations, 1969.
- [2] Ilyin A V. Rare-earth geochemistry of 'old' phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate 1 In memory of Richard P. Sheldon 1[J]. Chemical Geology, 1998, 144(3):243-256.
- [3] Altschuler Z S. The geochemistry of trace elements in marine phosphorites: Part I. Characteristic abundances and enrichment[Z]. Special Publications of Sepm, 1980.
- [4] McArthur J M, Walsh J N. Rare-earth geochemistry of phosphorites[J]. Chemical Geology, 1984, 47(3/4): 191-220.
- [5] Jarvis I, Burnett WB, Nathan Y, et al. Phosphorite geochemistry [J]. Eclogae Geol Helv, 1994, 87(3): 643-700.
- [6] Donnelly T H, Shergold J H, Southgate P N, et al. Events leading to global phosphogenesis around the Proterozoic/Cambrian boundary[J]. Geological Society, London, Special Publications, 1990, 52(1): 273-287.
- [7] Baioumy H. Rare earth elements and sulfur and strontium isotopes of upper Cretaceous phosphorites in Egypt[J]. Cretaceous Research, 2011, 32(3):368-377.
- [8] Chen D F, Wei Q D, Liang Q, et al. Possible REE constraints on the depositional and diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna[J]. Chemical Geology, 2003, 201(1):103-118.
- [9] 高慧, 杨瑞东. 早寒武世早期贵州织金含磷岩系地球化学特征与成磷作用[J]. 地球与环境, 2005, 33(1): 33-42.
- [10] 施春华, 胡瑞忠. 贵州织金含磷岩系的 Sm-Nd 同位素年龄及其地质意义[J]. 地球科学, 2008, 33(2): 205-209.
- [11] 施春华, 胡瑞忠, 王国芝. 贵州织金磷矿岩系稀土元素地球化学特征研究[J]. 矿物岩石, 2004, 24(4): 71-75.
- [12] 郭海燕, 夏勇, 何珊, 等. 贵州织金磷块岩型稀土矿地球化学特征[J]. 矿物学报, 2017(6): 755-763.
- [13] 郭海燕. 贵州新磷(稀土)矿床稀土地球化学特征及控矿因素[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2017.
- [14] Stine R A. Explaining normal quantile-quantile plots through animation: The water-filling analogy[J]. The American Statistician, 2017, 71(2): 145-147.
- [15] 谭亲平, 王学求. 秦岭地区水系沉积物和岩石金元素时空分布研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2017, 36(05):824-8331.
- [16] Tan Q P, Wang X, Xia Y, et al. Identifying ore-related anomalies using singularity mapping of stream sediment geochemical data, a case study of Pb mineralization in the Qinling region, China[J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2018, 18(3): 177-184.
- [17] Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeo seawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. Chemical Geology, 2001, 175(1): 29-48.
- [18] Elderfield H, Greaves M J. The rare earth elements in seawater[J]. Nature, 1982, 296(5854): 214-219.
- [19] Shields G A, Webb G E. Has the REE composition of seawater changed over geological time?[J]. Chemical Geology, 2004, 204(1): 103-107.
- [20] Elderfield H, Pagett R. Rare earth elements in ichthyoliths: Variations with redox conditions and depositional environment[J]. Science of the Total Environment, 1986, 49(86):175-197.
- [21] Elderfield H, Sholkovitz E R. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments[J]. Earth & Planetary Science Letters, 1987, 82(3): 280-288.
- [22] Bonnot-Courtois C, Flicoteaux R. Distribution of rare-earth and some trace elements in Tertiary phosphorites from the Senegal Basin and their weathering products[J]. Chemical Geology, 1989, 75(4): 311-328.
- [23] 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(3): 259-264.
- [24] Goldberg E. Chemistry in the oceans[J]. Oceanography, 1961, 67: 583-597.
- [25] Piper D Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary[J]. Chemical Geology, 1974, 14(4): 285-304.
- [26] Bau M, Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa[J]. Precambrian Research, 1996, 79(1/2):37-55.
- [27] 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(4):131-137.