

文章编号: 1671-1505(2020)05-0929-18 DOI: 10.7605/gdxb.2020.05.063

黔中瓮安早震旦世磷块岩的形成环境及成因机制*

杨海英^{1,2} 肖加飞¹ 胡瑞忠¹ 夏 勇¹ 何洪茜^{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 瓮安磷矿为鄂—湘—黔成矿带的重要组成部分, 位于黔中古陆的东侧, 其中, 大塘矿段位于发育完整的下震旦统陡山沱组中, 该组地层自下而上为下白云岩段、A 矿层、上白云岩段和 B 矿层。元素地球化学特征表明: A 矿层 P_2O_5 高于 B 矿层, 而 Sr 含量、Mg/Ca 值却相反, 表明从 A 矿层到 B 矿层, 气候干旱炎热程度升高。碳酸盐 C、O 同位素表明: $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{18}O$ 和 Z 值在 A 矿层分别为 $-4.30\text{‰} \sim -2.03\text{‰}$ 、 $-11.30\text{‰} \sim -7.53\text{‰}$ 、112~119, B 矿层分别为 $-1.16\text{‰} \sim 1.49\text{‰}$ 、 $-8.41\text{‰} \sim -2.26\text{‰}$ 、123~129, 表明 A 矿层的盐度较低, B 矿层的盐度较高。 Ce_{anom} 在 A 矿层均大于 -0.1 , 在 B 矿层均小于 -0.1 , 另外, Mo、U、V 元素在 A 矿层高于 B 矿层, 表明氧化还原条件从 A 矿层的还原转变为 B 矿层的氧化条件。A 矿层稀土元素呈“左倾型”配分曲线和热水元素的富集, 指示海相热水输入; Si、Al、Ti 含量占一定比例, 指示了陆源风化物质输入; $\delta^{13}C$ 阶段性变化指示了上升洋流带来的深海海水, 因此, 陡山沱组磷块岩成矿物质可能有多个来源。A 矿层“左倾型”稀土配分曲线以及磷酸盐球状、团块状结构和较高磨圆度, 表明其成矿作用机制主要为海水机械动力; B 矿层稀土元素呈“帽型”配分模式和大量微生物碎屑发育, 表明其成矿机制主要为微生物生长成矿作用, 伴随海水机械动力。

关键词 地球化学 形成环境 成矿物质 成因机制 黔中

第一作者简介 杨海英, 女, 1991 年生, 博士研究生, 主要从事矿床地球化学研究。E-mail: yanghy527@163.com。

通讯作者简介 肖加飞, 男, 1961 年生, 研究员, 主要从事沉积矿产研究。E-mail: xiaojiafei5@163.com。

中图分类号: P588.24⁺4 文献标志码: A

Formation environment and metallogenic mechanism of Weng'an phosphorite in the Early Sinian, Central Guizhou Province

Yang Hai-Ying^{1,2} Xiao Jia-Fei¹ Hu Rui-Zhong¹ Xia Yong¹ He Hong-Xi^{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 Weng'an phosphorites are located at the east of Central Guizhou oldland and are important constituent of Hubei-Hunan-Guizhou phosphorite belt. Among them, the Datang ore block developed intact Early Ediacaran stratigraphic sequence, and the phosphorite occurred in the Doushantuo Formation which

* 国家自然科学基金联合基金项目 (编号: U1812402)、国家自然科学基金项目 (编号: 41972095, 41830432) 和贵州省科技计划项目 (黔科合基础 [2017] 1194) 联合资助。[Co-funded by United Foundation of the National Natural Science Foundation of China (No. U1812402), National Natural Science Foundation of China (Nos. 41972095, 41830432) and Science and Technology Planning Project of Guangzhou (No. [2017](1194))]

收稿日期: 2020-06-30 改回日期: 2020-08-10

are divided into the lower layer of dolomite, layer A, the upper layer of dolomite, and layer B. Geochemistry showed that the P_2O_5 concentration of phosphorites in the layer A was higher than that of layer B, while the Sr and Mg/Ca were opposite. These characteristics indicate the degree of aridity and torridity increased from layer A to layer B. $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, and Z value in layer A are $-4.30\text{‰} \sim -2.03\text{‰}$, $-11.30\text{‰} \sim -7.53\text{‰}$, and $112 \sim 119$, respectively, and those of layer B are $-1.16\text{‰} \sim 1.49\text{‰}$, $-8.41\text{‰} \sim -2.26\text{‰}$, and $123 \sim 129$, respectively, indicating that the salinity increased from layer A to layer B. Ce_{anom} of the layer A are greater than -0.1 , whereas those of the layer B are less than -0.1 , suggesting the redox conditions changing from anoxic to oxic. The NASC-normalized REE distribution patterns of the layer A show “left-inclining”, indicating the input of hydrothermal fluids. Furthermore, the Si, Al, and Ti content in the phosphorite and the periodical change of $\delta^{13}C$ indicate the input of terrigenous weathering and deep seawater. The “left-inclining” REE plots, high pseplicity, and intraclast and blocky textures of phosphate from the layer A collectively suggest the phosphorite formed via mechanical power of seawater. The “hat-shaped” REE plots and microbial debris of phosphate from the layer B indicate the phosphorite formed via microbially mediated accretionary growth.

Key words geochemistry, formation environment, ore-forming material, metallogenic mechanism, Central Guizhou

About the first author Yang Hai-Ying, born in 1991, is a doctoral candidate of Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. She is mainly engaged in geochemistry. E-mail: yanghy527@163.com.

About the corresponding author Xiao Jia-Fei, born in 1961, is a professor of Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. He is mainly engaged in sedimentary mineral. E-mail: xiaojiafei5@163.com.

新元古代后期, 地球环境发生了重要变革, 出现了一系列影响深远的重大事件。随着 Rodinia 超大陆的裂解, 成冰纪 (南华纪) 发生了全球性的冰川作用 (Kerr, 2000), 出现了至少 2 次冰封雪冻的“雪球地球”事件 (Kirschvink, 2000; Hoffman *et al.*, 2012), 在此恶劣的气候条件下, 大气、海洋之间的交换受阻, 海洋表层缺乏光合作用, 生物的初始生产力几乎停止 (Hoffman *et al.*, 1998), 海水总体呈现缺氧状态。随后, 在震旦纪气候变暖、冰川消融、海平面上升。在此期间出现了海洋的大氧化事件 (Fike *et al.*, 2006; Canfield *et al.*, 2007; Scott *et al.*, 2008; Och and Shields-Zhou, 2012), 并伴随着成磷事件 (Cook, 1992) 和生物大辐射, 首次出现了大规模的海相磷酸盐沉积和后生动物的兴起。

全球性的成磷事件导致了在亚洲、非洲、澳洲、南美洲及欧洲都有磷块岩的分布 (Cook, 1992), 陡山沱期形成的翁福 (包括翁安和福泉) 超大型磷矿是全球性成磷事件的结果。

黔中瓮福地区储量巨大的磷块岩及其中赋存的瓮安生物群, 引起了不少学者的关注 (单满生, 1987; 杨卫东和曾允孚, 1990; 周传明等, 1998; 吴祥和等, 1999; 袁训来, 1999; 密文天等, 2012, 2013; Xiao *et al.*, 1998; Xue *et al.*, 1999), 提出了许多成矿作用观点, 包括生物成矿作用 (郭庆军等, 2003; 密文天等, 2013), 海相热水成矿作用 (郭庆军等, 2003; 施春华, 2005), 机械成矿作用 (叶连俊等, 1989), 化学/生物化学成矿作用 (殷科华等, 2007)。磷块岩的物质来源和形成环境一直是研究热点问题之一, 研究区磷的来源一直存在争议, 至今未取得一致意见。不同学者认识不同, 有地壳深部 (杨卫东等, 1997; 郭庆军等, 2003; 殷科华等, 2007)、陆源风化 (殷科华等, 2007; 邓小林等, 2009) 和上升洋流 (刘宝珺等, 1987; 密文天等, 2010; 东野脉兴, 2001) 来源之说。另外, 还有宇宙源、幔源 (施春华, 2005)、早期冰川 (殷科华等, 2007) 等也被认为是磷的成矿物质来源。通过对氧化还原敏感

元素、Ce 异常的研究认为, 瓮安陡山沱组磷块岩沉积环境从下矿层的还原条件转变为上矿层的氧化条件 (谢启来等, 2003; 吴凯等, 2006; Muscente *et al.*, 2015)。另外, 黔中地区磷块岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和有机质丰度表明成矿环境是还原性的 (储雪蕾等, 1995; 殷纯嘏等, 1997)。以往对环境的研究主要侧重于氧化还原条件的确定 (谢启来等, 2003; 吴凯等, 2006; 肖朝益等, 2018), 而对其他环境因素则涉及较少 (杨卫东等, 1997)。

作者拟通过对黔中瓮安大塘矿区陡山沱组的沉积序列开展地球化学研究, 确定其环境变化, 阐明磷块岩形成的物质来源和环境, 探讨陡山沱期磷块岩的成因机制。

1 地质背景

黔中—湘西—鄂西一带发育的早震旦世陡山沱期 (635—551 Ma, 据 Condon *et al.*, 2005) 磷块岩 (图 1) 为此时期全球成磷事件的结果, 形成一系列大型—超大型的磷矿床 (东野脉兴, 2001)。黔中磷矿 (主要包括开阳磷矿和瓮安磷矿) 位于扬子板块东南缘 (图 2-a), 瓮安陡山沱期磷矿是著名的超大型矿床 (吴祥和等, 1999), 位于黔中古陆的东北部 (图 2-b), 属瓮安—福泉 (翁福) 矿带

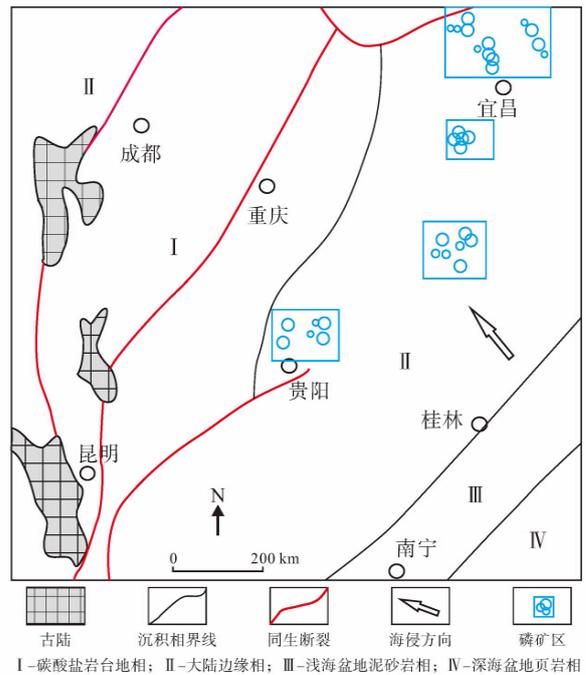
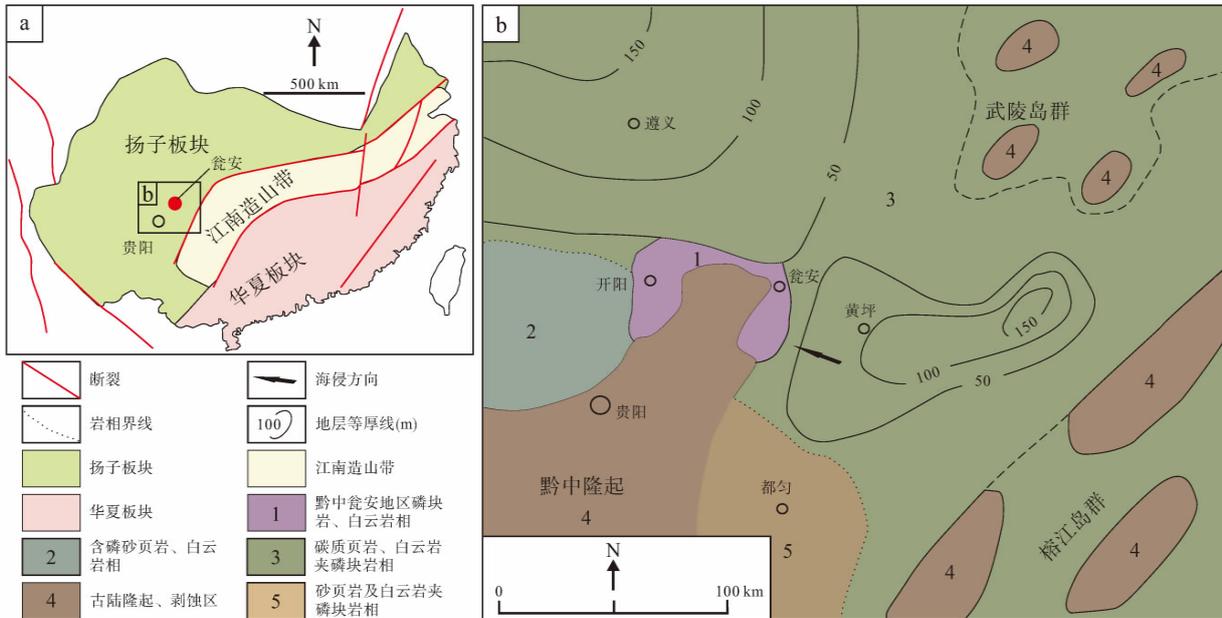


图 1 鄂—湘—黔地区震旦纪陡山沱期岩相古地理及磷矿带分布图 (据东野脉兴, 1996; 有修改)

Fig. 1 Palaeogeography and phosphorite belt distributions of Hubei-Hunan-Guizhou Area (modified from Dongye, 1996)

的北段 (图 3) (叶德书等, 2014)。其中的大塘矿区发育有完整的陡山沱组含磷岩系剖面 (图 4), 含磷岩系与下伏南沱组冰碛岩或清水江组泥岩平行不



a—黔中磷矿大地构造位置 (舒良树, 2012); b—瓮安磷矿区古地理位置 (叶连俊等, 1986)

图 2 黔中地区瓮安磷矿陡山沱期大地构造及古地理位置

Fig. 2 Geotectonics and palaeogeographic location of Weng'an phosphorite, Central Guizhou

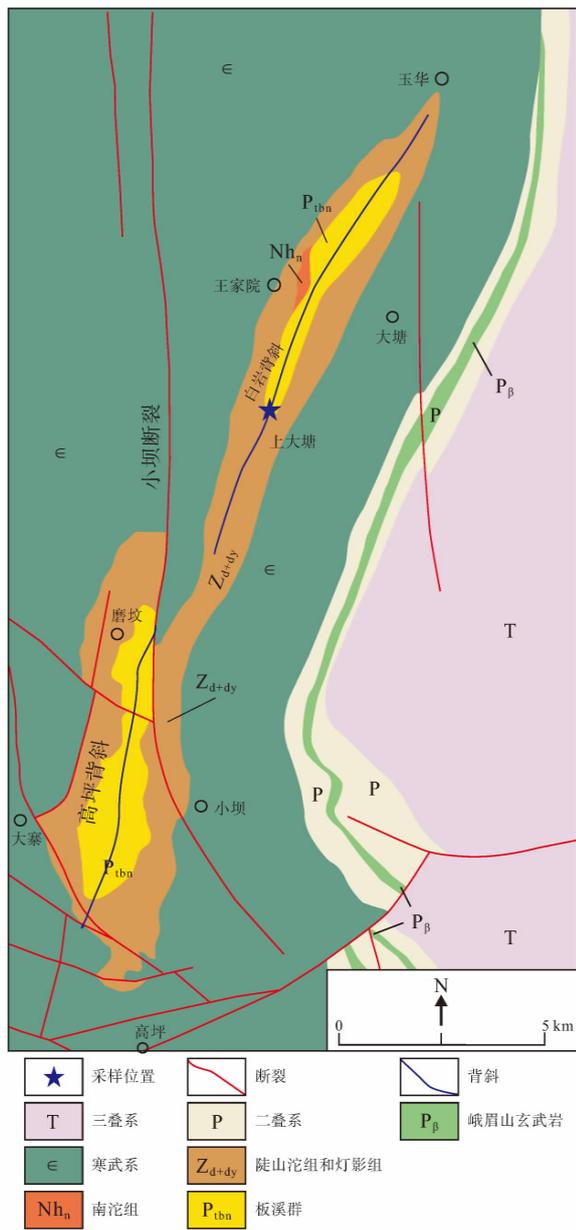


图 3 瓮安磷矿大塘矿区地质略图
(据贵州省地质局, 1972)

Fig. 3 Geologic scheme of Datang ore block, Weng'an phosphorite deposit (after Guizhou Geology Bureau, 1972)

整合接触, 与上覆灯影组白云岩整合接触。

陡山沱组自下而上由 4 个段组成: (1) 下白云岩段, 厚约 8.5 m, 主要为灰色薄—中厚层及厚层微晶—细晶白云岩组成(图 5-a), 底部(厚约 0.8 m)为灰绿色薄层泥岩夹灰色薄层白云岩透镜体(图 5-a); 中上部夹有薄层白云质泥岩。白云石多呈自形—半自形的粒状(图 5-b), 含量 95%

左右, 含少量自形板柱状重晶石(1%~3%)及半自形—他形粒状石英(<1%)和半自形粒状黄铁矿(<1%)。(2) A 矿层(即下磷矿段), 厚约 5.5 m, 灰黑—黑色薄层磷块岩(图 5-c), 具水平层理。主要为球粒磷灰石, 球粒呈次圆状、圆状, 分选性较好(图 5-d), 局部见磷灰石边缘隐晶级磷灰石重结晶成层纤状磷灰石环边胶结, 另见少量的陆源碎屑(石英、岩屑和长石等)。填隙物主要为他形粒状磷灰石(2%~3%)、他形纤维状—粒状的硅质(2%)、半自形—自形鳞片状黏土矿物(1%~2%)及零星分布的半自形—他形粒状黄铁矿。(3) 上白云岩段, 厚约 1.1 m, 为灰色薄层泥—微晶白云岩(图 5-c)。主要由自形—半自形粒状的白云石组成(92%), 见有少量的黏土矿物(呈半自形—自形鳞片状晶体, 3%)和内碎屑(占量 3%左右, 为隐晶砂屑级磷灰石, 呈次圆状、圆状, 磨圆度和分选性均良好); (4) B 矿层(即上磷矿段), 厚约 16 m, 主要为灰黑色薄层白云质磷块岩(图 5-e), 具水平层理, 下部和中上部夹有灰色薄层泥晶白云岩。磷块岩主要由碎屑颗粒和填隙物组成, 前者主要为磷酸盐化生物碎屑和磷灰石砂屑, 含量一般在 50%~70%, 局部高达 90%, 呈次圆状、圆状, 磨圆度和分选性均较好(图 5-f); 后者含量在 30%~40%之间, 主要为自形—半自形粒状白云石, 尚有极少量的磷灰石、硅质及黏土矿物等。另见隐晶级磷灰石重结晶呈粉—细晶级柱粒状磷灰石零星分布于其中。

扫描电镜下可将磷酸盐碎屑颗粒分为球粒(图 6-a, 6-b)、团块(图 6-c, 6-d)、砂屑(图 6-e)和生物碎屑(图 6-f, 6-g, 6-h, 6-i), 球粒主要有圆状—次圆状(图 6-a, 6-d), 颗粒粒径 200~500 μm, 球度较好, 碎屑内含石英和白云石颗粒。部分磷酸盐球粒外部发育等厚外壳, 壳厚 5~10 μm(图 6-b)。团块状磷酸盐(图 6-c, 6-d)无明显形状, 被石英、白云石充填碎屑内部, 团块状磷酸盐发育收缩裂纹(图 6-c)。砂屑磷酸盐粒径 600~1000 μm, 球度较好, 内含石英和白云石颗粒(图 6-e)。生物碎屑主要包括团簇状(图 6-f)、不规则环带状(图 6-g)微生物单体和球粒状微生物集合体(图 6-h)。微生物单体粒径约 10 μm, 微生物集合体粒径大小不等, 可达 500 μm, 多为球粒状, 颗粒外部发育等厚壳, 壳约 5 μm 厚(图

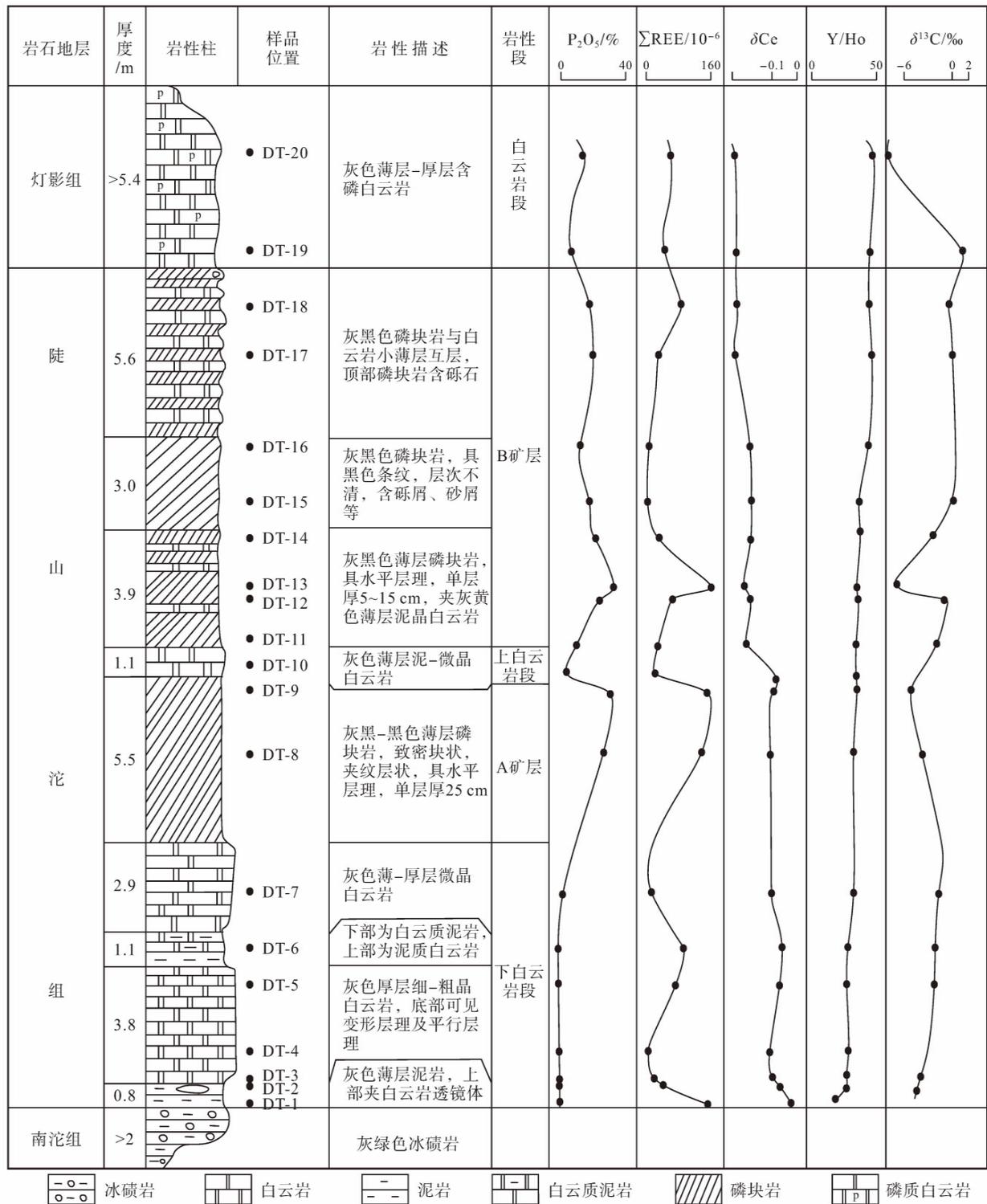


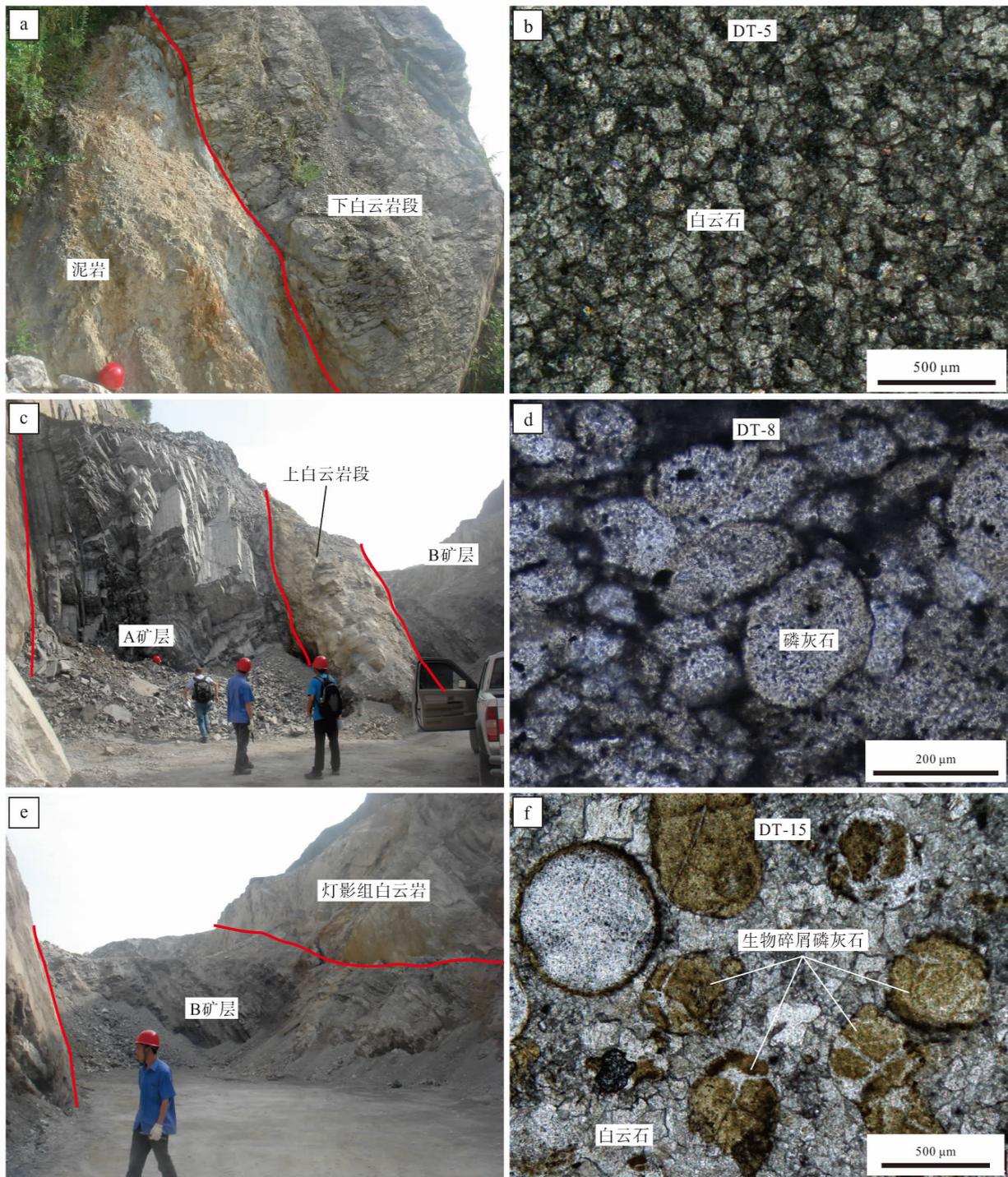
图 4 瓮安磷矿大塘矿段陡山沱组剖面及元素变化趋势

Fig. 4 Profile and element variations of the Doushantuo Formation from Datang ore block, Weng'an phosphorite deposit

6-h)。在生物碎屑磷酸盐颗粒内部, 也发育收缩裂纹(图 6-i), 微生物内部发生破坏。

综上, 瓮安矿区的矿石类型主要为颗粒磷块

岩, 进一步分为球粒状磷块岩、砂屑磷块岩和生物碎屑磷块岩, 以及它们之间的过渡类型。球粒状磷块岩主要分布在 A 矿层中, 填隙物除磷酸盐



a—下白云岩段; b—下白云岩中白云石, 单偏光; c—A矿层及上白云岩段; d—A矿层中球粒状磷灰石, 单偏光; e—B矿层及灯影组; f—B矿层中磷酸盐生物碎屑和砂屑磷灰石, 单偏光

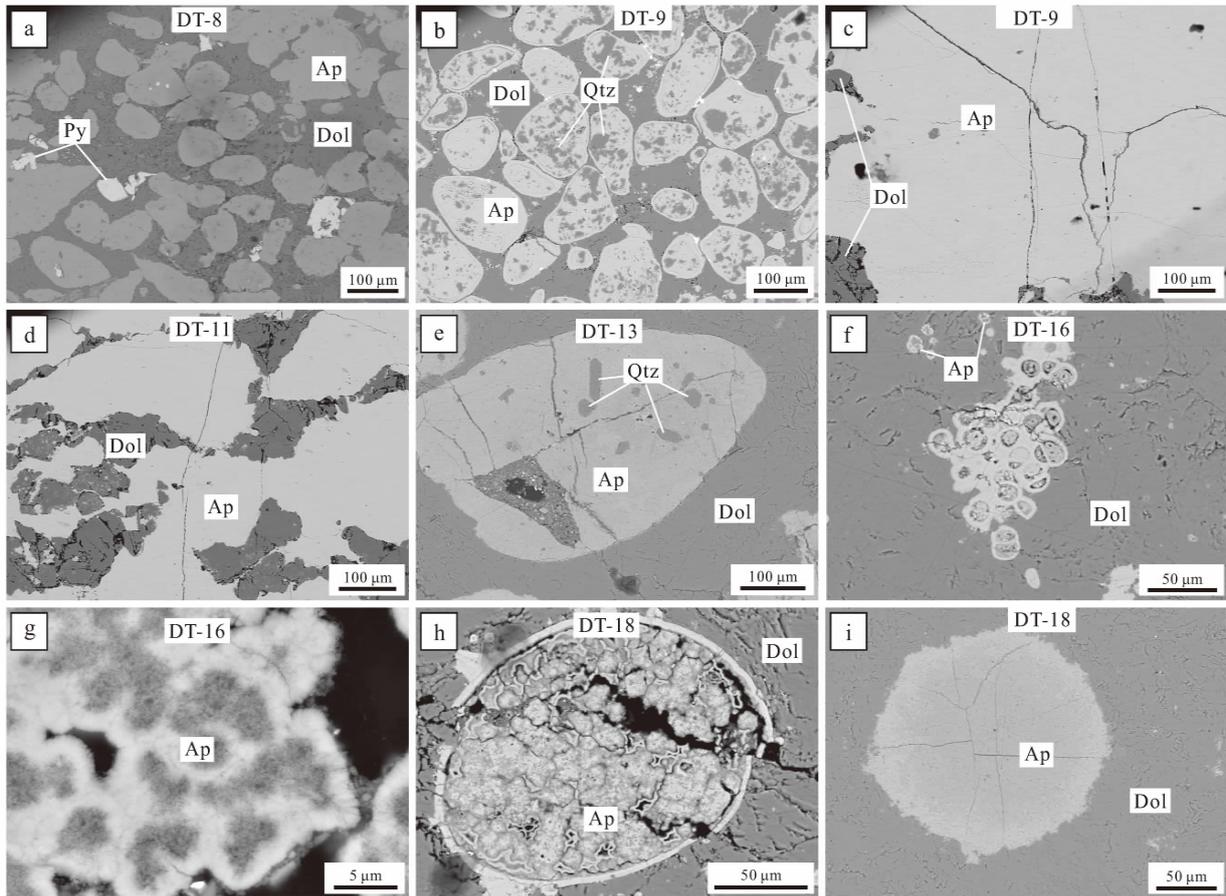
图 5 瓮安磷矿大塘矿段陡山沱组剖面露头及显微镜下结构特征

Fig. 5 Outcrop and texture characteristics under microscope of Datang ore block, Weng'an phosphorite deposit

外, 尚有硅质和黏土矿物; 砂屑磷块岩和生物碎屑磷块岩主要分布在 B 矿层中, 填隙物主要为白云石。

2 地球化学特征

地球化学样品取自大塘矿段, 其在剖面上的位



图片均为扫描电镜下背散射图片, a-c 来自 A 矿层, d-i 来自 B 矿层。a—圆状磷酸盐碎屑; b—团块状磷酸盐碎屑; c—收缩裂纹; d—次圆状磷酸盐碎屑; e—圆状生物单体磷酸盐碎屑; f—团簇状生物集合体磷酸盐碎屑; g—环带状生物集合体磷酸盐碎屑; h—球状生物集合体磷酸盐碎屑; i—收缩裂纹

Ap 表示磷灰石, Dol 表示白云石, Qtz 表示石英, Py 表示黄铁矿

图 6 瓮安磷矿大塘矿段陡山沱组磷酸盐碎屑结构特征

Fig. 6 Texture characteristics of phosphate minerals from Datang ore block, Weng'an phosphorite deposit

置见图 4。共 20 件样品, 其中, 下白云岩段 7 件, A 矿层 2 件, 上白云岩段 1 件, B 矿层 8 件, 灯影组底部 2 件。进行了主量、微量和稀土元素及碳氧同位素分析。主量元素分析由澳实分析检测 (广州) 有限公司岩矿分析实验室完成, 分析方法为 X 射线荧光光谱分析; 微量和稀土元素分析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完成, 分析方法为 ICP-MS; 碳氧同位素分析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, 由 MAT253 稳定同位素质谱仪分析。样品的主量、微量、稀土元素及碳氧同位素的分析结果, 分别列于表 1、表 2、表 3 及表 4。

主量元素分析了下白云岩段、A 矿层、上白云岩段、B 矿层及灯影组磷质白云岩的 P_2O_5 、

Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 MgO 等含量表明, A 矿层的 P_2O_5 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 F 的含量明显高于 B 矿层, 但 A 矿层的 MgO 含量则明显低于 B 矿层, 表明 A 矿层为硅质白云岩, B 矿层为白云质磷块岩, 与矿物学特征一致。磷块岩的 P_2O_5 与 CaO 、F 呈显著的正相关(图 7-a, 7-b), 与 SiO_2 、 Al_2O_3 呈不显著的正相关(图 7-c, 7-d)。

微量元素分析表明 A 矿层的大部分微量元素含量高于 B 矿层(表 2), 例如: V、Co、Ni、Cu、Pb、As、Sr、Mo、Ba、Th、U 等。相比于北美页岩 (NASC), A 和 B 矿层不同程度地富集 Sr、Ba、Pb、U, 亏损 V、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Th。下白云岩段和上白云岩段的微量元素特征表明, 除了极个别样品的元素差异很大, 例如 DT-1 的 V、Cr、

表 1 黔中地区瓮安磷矿大塘矿段磷块岩及围岩主量元素含量 (%)

Table 1 Major element contents (%) of the phosphorite and country rocks from Datang ore block, Weng'an phosphorite deposit, Central Guizhou

层位	样号	岩性	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	F	LOI	Mg/Ca
灯影组	DT-20	磷质白云岩	11.60	1.17	0.22	0.20	37.4	14.75	—	33.55	0.33
	DT-19	磷质白云岩	4.41	1.85	0.17	0.14	32.6	18.85	0.4	41.50	0.49
B 矿层	DT-18	白云质磷块岩	17.45	0.17	0.17	0.21	40.9	11.60	1.6	26.58	0.24
	DT-17	白云质磷块岩	20.40	0.76	0.12	0.19	42.6	10.40	1.8	23.77	0.21
	DT-16	白云质磷块岩	11.80	0.89	0.10	0.18	37.6	15.25	1.0	33.70	0.34
	DT-15	白云质磷块岩	16.70	0.33	0.05	0.18	40.4	12.45	1.4	28.12	0.26
	DT-14	白云质磷块岩	20.20	0.96	0.27	0.24	42.4	10.40	1.8	23.82	0.21
	DT-13	白云质磷块岩	37.60	2.42	0.73	0.52	52.0	0.30	3.2	2.64	0.00
	DT-12	白云质磷块岩	21.90	5.49	0.50	0.37	41.8	8.21	2.0	19.64	0.16
	DT-11	白云质磷块岩	11.55	5.89	0.84	0.69	35.0	13.40	1.0	30.66	0.32
上白云岩段	DT-10	白云岩	0.88	15.36	2.21	1.14	25.0	16.20	—	37.37	0.54
A 矿层	DT-9	硅质磷块岩	32.80	10.40	2.12	1.32	46.0	0.34	3.2	2.93	0.01
	DT-8	硅质磷块岩	27.20	15.75	3.77	1.80	39.6	1.57	2.7	5.04	0.03
下白云岩段	DT-7	白云岩	0.10	4.58	0.90	0.46	28.5	19.95	—	44.54	0.59
	DT-6	泥质白云岩	0.04	34.95	7.39	1.48	15.35	11.30	—	25.33	0.62
	DT-5	白云岩	0.03	15.73	1.51	1.12	24.6	17.10	—	38.40	0.58
	DT-4	白云岩	0.05	2.78	0.56	0.70	29.3	20.3	—	45.65	0.58
	DT-3	白云岩	0.11	6.10	0.67	1.11	28.2	19.10	—	42.78	0.57
	DT-2	白云岩	0.03	12.69	2.52	1.12	25.7	17.20	—	39.15	0.56
	DT-1	泥岩	0.10	67.43	17.08	3.15	0.14	1.32	—	4.08	7.92

DT-3 的 Ba 元素明显偏高, 其余样品的微量元素含量相差无几。与世界碳酸盐岩相比, 下白云岩段的 V、Co、Ba 和 Th 高于碳酸盐岩, 而 Ni、Pb、Zn、Sr、U 低于碳酸盐岩, Cu 接近。上白云岩段的 Co、Zn 和 Ba 高于碳酸盐岩, 而 Ni、Pb、Sr、U 低于碳酸盐岩, V、Cu、Th 接近(表 2)。

稀土元素特征(表 3) 表明, 下白云岩段的 ΣREE 多在 $(10\sim 200)\times 10^{-6}$ 之间, LREE/HREE 值变化范围较大(1.40~4.83), 具弱的负 Ce 异常(Ce_{anom} 为 -0.08~0.05) 和变化大的负 Eu 异常(Eu/Eu^* 为 0.11~1.11); A 矿层的 ΣREE 较高, 平均为 222×10^{-6} , LREE/HREE 平均值为 1.36, 具弱的负 Ce 异常(Ce_{anom} 平均为 -0.07), Eu 不具异常; 上白云岩段的 ΣREE 仅为 21×10^{-6} , LREE/HREE 值为 1.99, 具弱的负 Ce 异常(Ce_{anom} 为 -0.02) 和负 Eu 异常(Eu/Eu^* 为 0.7); B 矿层的 ΣREE 整体较低, 且变化范围较大, 为 $(8\sim 256)\times 10^{-6}$ (平均 84.9×10^{-6} 左右), LREE/HREE 值为 0.88~1.21, 具负 Ce 异常(Ce_{anom} 为 -0.19~-0.29), Eu 具有负异常到不具异常的变化特点

(Eu/Eu^* 为 0.56~1.08); 灯影组底部白云岩的 ΣREE 为 $(60\sim 98)\times 10^{-6}$, LREE/HREE 值为 1.84~2.43, 具负 Ce 异常(Ce_{anom} 为 -0.29~-0.33) 和正 Eu 异常(Eu/Eu^* 为 1.03~1.09)。陡山沱组含磷岩系样品经 NASC (北美页岩) 标准化的稀土配分曲线特征表明, 除 B 矿层中部的白云质磷块岩不具中稀土富集特征、顶部含磷白云岩略向右倾的特征外, 其他 B 矿层的样品都具有中稀土富集的“帽型”特点, A 矿层的样品总体上呈“左倾”特征, 且 2 矿层的 Ho 多具正异常, 而 Dy 则多具负异常(图 8-a)。围岩(白云岩和泥岩)的配分曲线多呈微向“左倾”的直线型, 具弱的负 Eu 异常, 不具 Ce 异常。但几个样品的曲线较特殊, 下白云岩段底部的泥岩和中部的泥质白云岩的曲线呈“反 L 型”, LREE 呈向右陡倾, 而 HREE 则呈向左缓倾, 具明显的负 Eu 异常; 底部泥岩中所夹的白云岩透镜体的曲线则具有微弱的“帽型”特征; 灯影组底部的白云岩曲线, 总体上中稀土富集, 但具有显著的负 Ce 异常和正 Eu 异常(图 8-b)。

碳氧同位素特征(表 4) 表明碳同位素值在下

表 2 黔中地区瓮安磷矿大塘矿段磷块岩及围岩微量元素含量 (10^{-6})
Table 2 Trace element contents (10^{-6}) of the phosphorite and country rocks from Datang ore block,
Weng'an phosphorite deposit, Central Guizhou

层位	样号	V	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Zr	Ba	Pb	Th	U
灯影组	DT-20	6.68	3.02	7.26	4.39	17.65	4.39	241.00	0.20	4.95	72.50	2.53	0.75	2.94
	DT-19	6.99	12.10	6.12	2.20	15.52	1.08	105.00	0.09	3.20	22.10	1.14	0.66	1.30
B 矿层	DT-18	8.76	2.99	11.80	2.19	32.64	3.79	382.00	0.14	6.30	219.00	3.19	0.45	4.49
	DT-17	9.46	2.90	8.19	1.59	25.81	3.78	527.00	0.17	5.35	324.00	2.83	0.25	5.40
	DT-16	11.30	2.65	7.50	1.14	25.64	3.30	286.00	0.11	3.20	289.00	1.61	0.10	3.14
	DT-15	9.99	2.41	8.41	3.84	23.42	3.57	425.00	0.07	3.69	183.00	2.11	0.10	4.89
	DT-14	7.00	2.25	7.60	2.14	18.81	6.88	524.00	0.12	10.80	283.00	2.28	0.43	5.04
	DT-13	41.10	3.91	10.50	3.84	21.11	8.88	1180.00	0.45	29.80	945.00	6.79	1.40	11.20
	DT-12	15.90	6.72	9.30	6.62	10.11	4.49	692.00	0.10	11.60	2290.00	3.48	0.48	5.68
	DT-11	12.00	4.60	9.03	17.80	14.28	12.80	365.00	0.08	15.50	260.00	4.45	0.84	3.61
上白云岩段	DT-10	20.10	8.11	8.51	4.01	54.38	30.80	220.00	0.19	27.40	1080.00	4.74	1.73	1.49
A 矿层	DT-9	16.60	6.74	13.00	10.90	10.20	11.80	1020.00	0.65	47.80	648.00	30.30	2.45	12.70
	DT-8	25.90	9.15	17.10	12.80	25.46	31.00	846.00	1.42	56.60	528.00	56.40	3.30	10.40
下白云岩段	DT-7	8.17	5.64	5.59	1.94	14.90	1.65	90.90	0.09	10.80	1960.00	2.58	0.69	2.11
	DT-6	105.00	8.60	7.14	9.23	12.42	9.17	61.90	0.22	88.70	136.00	8.53	7.54	4.28
	DT-5	82.10	6.18	5.66	3.27	8.28	3.57	60.90	0.02	13.30	286.00	2.47	1.21	2.09
	DT-4	11.10	4.95	6.76	1.91	19.60	3.77	80.70	0.06	6.60	1030.00	1.08	0.46	0.62
	DT-3	5.51	13.20	8.06	4.11	13.66	11.80	110.00	0.01	8.18	4810.00	3.02	0.57	0.78
	DT-2	14.50	9.68	9.89	8.09	26.43	7.34	86.80	0.11	27.30	43.70	6.81	1.78	0.49
	DT-1	78.50	7.49	11.50	8.43	40.45	22.90	73.40	0.39	204.00	250.00	16.40	4.23	2.44
北美页岩(NASC)	150	23	55	50	85	—	200	1	210	650	20	14.6	3.1	
世界碳酸盐岩	20.00	0.10	20.00	4.00	20.00	1.00	610.00	0.40	—	10.00	9.00	1.70	2.20	

白云岩段变化较大, 从下向上 $\delta^{13}\text{C}$ 值逐渐升高, 从 -3.00‰ 升至 -0.13‰ ; 而在 A 矿层, $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-2.00\text{‰} \sim -4.30\text{‰}$, 与下白云岩对比呈下降趋势; 而到了 B 矿层, $\delta^{13}\text{C}$ 值虽有波动, 但总体上呈向上增高的趋势 ($\delta^{13}\text{C}$ 值变化于 $-1.16\text{‰} \sim 1.49\text{‰}$ 之间); 而灯影组白云岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则由 2.24‰ 剧降至 -9.30‰ 。氧同位素值在下白云岩段同位素组成较均一 ($\delta^{18}\text{O}$ 值为 $-6.88\text{‰} \sim -7.05\text{‰}$), 但在该段顶部却剧升至 -3.80‰ ; 而在 A 矿层, 从下向上 $\delta^{18}\text{O}$ 值呈强烈下降, 从 -7.53‰ 降到 -11.30‰ ; 到了 B 矿层, $\delta^{18}\text{O}$ 值虽有波动, 但仍呈上升趋势 ($\delta^{18}\text{O}$ 值从 -8.05‰ 变至 -2.26‰); 在灯影组底部 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $-3.36\text{‰} \sim -5.30\text{‰}$ 。

3 讨论

3.1 古环境条件分析

3.1.1 古气候条件

磷是对古气候变化较为灵敏的元素之一。在炎

热气候下, 水体蒸发引起盐度急剧增高, 某些低等生物因不适应这种高盐度而死亡并参与成岩, 从而使其层位的 P 元素相对富集, 因此, P 元素含量相对高的层位表明干旱炎热条件下的高盐度环境 (熊小辉和肖加飞, 2011)。 P_2O_5 含量在下白云岩段仅为 $0.03\% \sim 0.11\%$, 上白云岩段升至 0.88% , 而上覆灯影组底部白云岩已升高到 $4.41\% \sim 20.40\%$ 。由此可见, 由下至上干旱炎热的程度逐渐增高。

Mg/Ca 值对古气候的变化也非常敏感, 潮湿温热的环境中, 由于 Ca^{2+} 活性比 Mg^{2+} 高, Mg^{2+} 优先沉淀析出, 导致沉积物中 Mg/Ca 值较低; 而在干旱条件下, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 迅速成盐类析出, 导致 Mg/Ca 值较高, 因此, 高值指示干旱气候, 低值反映潮湿气候 (宋明水, 2005), 而当钾盐、钠盐层位出现时, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 已消耗殆尽, Mg/Ca 值较低。A 矿层磷块岩的 Mg/Ca 值平均为 0.02 左右, 而 B 矿层磷块岩的 Mg/Ca 值达 $0 \sim 0.35$, 表明 B 矿层磷块岩较 A 矿层磷块岩形成于较干旱的气候条件下。

表 3 黔中地区瓮安磷矿大塘矿段磷块岩及围岩稀土元素含量 (10^{-6})
 Table 3 Rare earth element contents (10^{-6}) of the phosphorite and country rocks from Datang ore block, Weng'an phosphorite deposit, Central Guizhou

层位	样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	∑REE	LREE	HREE	LR/HR	Y/Ho	Ce _{anom}	Eu*/Eu*
灯影组	DT-20	16.80	18.60	4.32	19.10	3.57	1.05	3.54	0.46	2.40	0.49	1.34	0.15	0.77	0.10	25.30	97.99	63.44	34.55	1.84	51.84	-0.33	1.30
	DT-19	10.10	12.90	2.87	13.50	2.62	0.64	2.51	0.28	1.55	0.26	0.71	0.08	0.38	0.06	11.70	60.14	42.63	17.52	2.43	45.88	-0.29	1.09
	DT-18	14.40	19.50	4.22	20.00	5.10	1.44	6.81	1.02	5.83	1.19	2.95	0.37	1.75	0.22	53.30	138.10	64.66	73.44	0.88	44.79	-0.27	1.08
B 矿层	DT-17	6.10	7.63	1.64	7.68	1.93	0.49	2.34	0.38	2.08	0.44	1.23	0.15	0.60	0.10	21.10	53.90	25.47	28.42	0.90	48.28	-0.29	1.02
	DT-16	1.07	1.55	0.27	1.18	0.26	0.04	0.44	0.06	0.41	0.07	0.19	0.03	0.13	0.02	3.64	9.36	4.37	4.99	0.88	48.66	-0.21	0.56
	DT-15	0.94	1.31	0.23	1.05	0.21	0.05	0.32	0.06	0.32	0.08	0.19	0.04	0.13	0.01	3.26	8.18	3.78	4.41	0.86	42.17	-0.23	0.80
	DT-14	5.64	9.19	1.67	7.78	1.94	0.51	2.47	0.43	2.65	0.55	1.43	0.20	0.91	0.13	20.90	56.39	26.73	29.66	0.90	37.86	-0.19	1.02
	DT-13	29.60	41.20	7.82	36.90	9.36	2.35	12.12	1.98	11.50	2.48	6.49	0.87	4.00	0.57	89.30	256.54	127.23	129.31	0.98	36.01	-0.24	0.97
	DT-12	12.50	19.10	3.24	14.50	3.09	0.78	4.01	0.61	3.46	0.74	2.09	0.22	1.26	0.17	31.60	97.36	53.21	44.15	1.21	42.93	-0.19	0.97
	DT-11	7.28	9.39	1.88	8.34	2.01	0.56	2.57	0.45	2.51	0.51	1.42	0.21	1.00	0.12	20.80	59.04	29.46	29.59	1.00	40.86	-0.26	1.07
上白云岩段	DT-10	3.18	6.68	0.80	2.99	0.65	0.10	0.63	0.10	0.63	0.13	0.47	0.07	0.47	0.07	4.67	21.64	14.40	7.24	1.99	37.06	-0.02	0.70
A 矿层	DT-9	29.50	57.30	6.84	29.80	6.32	1.70	7.66	1.30	8.17	2.03	6.22	0.93	5.24	0.73	72.00	235.75	131.46	104.29	1.26	35.47	-0.07	1.07
	DT-8	27.60	53.90	6.40	28.50	5.81	1.49	6.75	1.14	6.93	1.63	5.13	0.68	4.08	0.54	58.10	208.68	123.70	84.98	1.46	35.64	-0.07	1.04
下白云岩段	DT-7	2.35	3.91	0.39	1.60	0.36	0.01	0.40	0.06	0.34	0.07	0.19	0.03	0.21	0.03	2.65	12.60	8.62	3.98	2.16	36.15	-0.08	0.11
	DT-6	27.80	51.40	4.87	15.50	1.41	0.25	1.29	0.28	1.76	0.44	1.56	0.22	1.54	0.26	13.60	122.18	101.23	20.95	4.83	30.84	-0.02	0.80
	DT-5	4.58	8.42	0.81	2.81	0.49	0.08	0.48	0.09	0.57	0.16	0.49	0.08	0.48	0.07	4.90	24.50	17.19	7.31	2.35	31.61	-0.03	0.69
	DT-4	2.05	3.63	0.42	1.59	0.30	0.04	0.43	0.06	0.39	0.08	0.27	0.03	0.20	0.04	3.19	12.72	8.03	4.69	1.71	39.48	-0.07	0.50
	DT-3	2.29	4.77	0.63	3.11	1.67	0.40	2.22	0.22	0.89	0.17	0.35	0.03	0.28	0.03	4.99	22.07	12.87	9.20	1.40	29.70	-0.08	0.92
	DT-2	8.82	19.30	2.09	8.24	1.69	0.43	1.75	0.28	1.47	0.30	0.96	0.13	0.86	0.13	10.10	56.54	40.57	15.97	2.54	33.67	0.00	1.11
	DT-1	30.50	75.50	8.08	28.80	4.18	0.68	3.38	0.68	4.12	0.87	2.68	0.43	2.69	0.41	18.10	181.10	147.74	33.36	4.43	20.92	0.05	0.79

注: $Eu*/Eu^* = 2Eu_{SN}/(Sm_{SN} + Gd_{SN})$ (Bau and Dulski, 1996); $Ce_{anom} = Lg(3 * Ce_N / (2 * La_N + Nd_N))$ (Taylor and McLennan, 1985)。

表 4 黔中地区瓮安磷矿大塘矿段碳酸盐
碳氧同位素组成 (‰)

Table 4 The C and O isotope compositions (‰) of carbonates of
Datang ore block in Weng'an deposit, Central Guizhou Province

层位	样号	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$	Z
灯影组	DT-20	-9.33	-5.30	105.55
	DT-19	2.24	-3.36	130.22
B 矿层	DT-18	0.19	-4.60	125.40
	DT-17	1.49	-2.26	129.22
	DT-15	1.02	-3.34	127.72
	DT-14	-1.16	-3.81	123.03
	DT-12	0.24	-8.41	123.61
	DT-11	-0.04	-8.05	123.21
A 矿层	DT-9	-4.30	-11.30	112.88
	DT-8	-2.03	-7.53	119.40
	DT-7	-0.13	-3.82	125.13
下白云岩段	DT-6	-1.07	-7.05	121.59
	DT-5	-1.14	-6.97	121.49
	DT-3	-2.65	-6.88	118.44
	DT-2	-3.20	-6.88	117.32

注: $Z = 2.048 (\delta^{13}\text{C} + 50) + 0.498 (\delta^{18}\text{O} + 50)$ (Keith 和 Weber, 1964)。

P_2O_5 含量、Mg/Ca 值呈现出较好的一致性, 均表明陡山沱组从 A 矿层至 B 矿层, 气候干旱炎热程度升高。

3.1.2 环境的古盐度

碳酸盐 C、O 同位素值与成岩介质的盐度有很大关系, 由于蒸发作用优先蒸发轻同位素, 而雨水中具有较海水轻的同位素, 因此, 在温度大概恒定的情况下, 盐度越高, 海水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的值越大 (张秀莲, 1985)。从同位素组成来看, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 在 A 矿层最低 (-9.4‰), 其次是下白云岩段 (-6.32‰), B 矿层的平均值较高 (-4.30‰), 表明 A 矿层的盐度较低, 下白云岩段盐度次之, B 矿层的盐度较高。Keith 和 Weber (1964) 对侏罗纪以来沉积的海相灰岩和淡水灰岩碳氧同位素进行测定, 把 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 结合起来, 提出判别沉积介质盐度 (Z 值) 经验公式, $Z = 2.048 \times (\delta^{13}\text{C} + 50) + 0.498 \times (\delta^{18}\text{O} + 50)$ 。研究认为 Z 值小于 120 为淡水, Z 值大于 120 为海相, Z 值越高, 海水盐度越高 (Keith and Weber, 1964)。从表 4 中的数据可以看出, 下白云岩段由下至上 Z 值逐渐增高 (从 117 增至 125, 平均值为 122), 而 A 矿层的 Z

值又下降至 115 左右, B 矿层 Z 值有波动, 变化在 123~129 之间, 平均为 125.4。Z 值的变化表明与同位素组成指示了相同的盐度变化。

3.1.3 环境的氧化还原状态

Ce 异常作为氧化还原的指标, 很早就被学者建立 (Shimizu and Masuda, 1977) 和证实 (Wang *et al.*, 1986; Murray *et al.*, 1990)。Ce 在水中的地球化学性质明显不同于其他镧系元素, 在氧化海水中 Ce^{3+} 转变为 Ce^{4+} , 导致 Ce 与其他稀土元素的分离, 生成的 CeO_2 以悬浮态的方式在水中很难沉淀, 从而使沉积物产生负 Ce 异常; 另外, 在氧化、次氧化条件下, Ce^{4+} 不能以类质同象替换磷灰石晶格中的 Ca^{2+} , 在氧化环境下的沉积物中表现为负异常 (Micheal and Peter, 1996; Wilde *et al.*, 1996), 因此, Ce 的异常可用于指示氧化还原条件。Wright 等 (1987) 曾定义铈异常 (Ce_{anom}) 为 Ce 与相邻的 La 和 Nb 的相对变化, 其公式为 $\text{Ce}_{\text{anom}} = \log [3\text{CeN}/(2\text{LaN} + \text{NdN})]$, 以北美页岩为标准。当 $\text{Ce}_{\text{anom}} < -0.1$ 为 Ce 的亏损, 指示氧化环境; 当 $\text{Ce}_{\text{anom}} > -0.1$ 为 Ce 的富集, 指示缺氧、还原的古环境 (Haskin *et al.*, 1968)。A 矿层以及下白云岩段和上白云岩段的 $\text{Ce}_{\text{anom}} > -0.1$ (表 3), 而 B 矿层以及上覆灯影组白云岩的 $\text{Ce}_{\text{anom}} < -0.1$ (表 3)。这表明 A 矿层以及其上下的白云岩段形成于还原环境, 而 B 矿层以及上覆灯影组白云岩形成于氧化环境。Y/Ho 值也可以反映环境的氧化还原状态。在氧化的浅海环境, Ho 比 Y 更倾向于被铁或锰的氢氧化物吸附并下沉到海底, 所以在氧化水体环境中会出现较高的 Y/Ho 值; 而在缺氧的水体环境中, 由于铁锰氧化物的还原释放, 会造成还原水体中 Ho 的增加量, 导致 Y/Ho 值降低 (Bau *et al.*, 1997)。Y/Ho 值在各层段的变化为: A 矿层约为 36、B 矿层平均为 43、下白云岩段平均为 34、上白云岩段约为 37、灯影组白云岩则升高为 51。A 矿层以及其上下的白云岩段 Y/Ho 值相对较低, 反映了还原环境; 而 B 矿层和灯影组白云岩 Y/Ho 值相对较高, 反映了氧化环境。

V、Mo、U 是氧化还原的敏感元素, 其富集与亏损特征, 通常被用来指示沉积环境的氧化还原条件 (常华进等, 2009)。在氧化一次氧化的海水环境中 U、V 和 Mo 不会富集, 缺氧的条件下 U 和 V 富集, 而在硫化 (含溶解的硫化氢) 的沉积环境

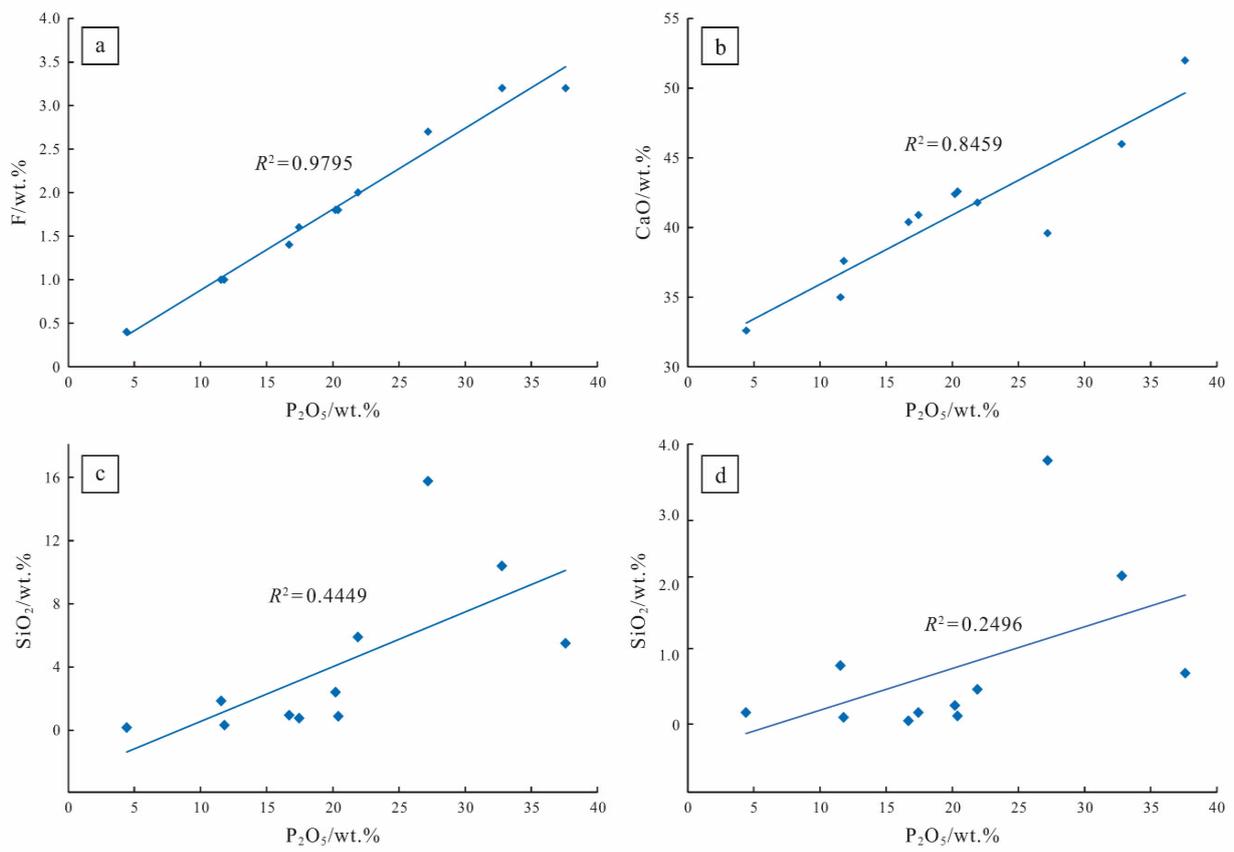


图 7 瓮安磷块岩的 P_2O_5 与 F, CaO, Al_2O_3 , SiO_2 相关性分析

Fig. 7 Relationships between P_2O_5 and F, CaO, Al_2O_3 and SiO_2 of Weng'an phosphorite

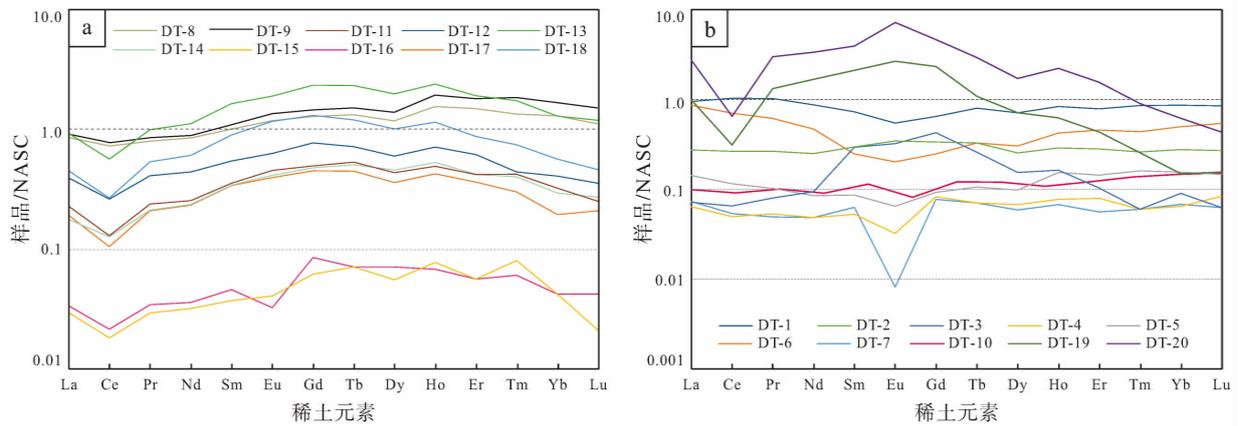


图 8 瓮安陡山沱组磷块岩 (a) 及围岩 (b) 稀土元素 NASC 标准化稀土元素配分图

Fig. 8 NASC-normalized REE distribution patterns of the Doushantuo phosphorites and country rocks of Weng'an deposit

中 U、V 和 Mo 在沉积物中都会强烈地富集 (常华进等, 2009)。A 矿层的 V、Mo、U 的含量比 B 矿层高 2~3 倍, 并且 A 矿层的 V 含量较现代海底磷块岩高, 而 B 矿层的 V 含量低于现代海底磷块岩, 这些都表明 A 矿层的形成环境的还原性强于 B 矿

层。

综上, 赋存于瓮安陡山沱组中的 2 层磷矿 (A 矿层和 B 矿层) 的特征存在差异, 它们所反映的环境条件也不一样。A 矿层形成于弱干旱-温湿气候条件下, 环境的盐度较低且呈还原状态; B 矿层

形成于较干旱炎热的气候条件下, 沉积环境的盐度较高且呈氧化状态。

3.2 成矿物质来源

海相热水一直被认为是海相磷块岩成矿物质的主要来源 (杨卫东等, 1997; 郭庆军等, 2003; Jiang *et al.*, 2003; 殷科华等, 2007)。研究认为, 正常海水中, 以溶解状态进入海水的稀土元素, 轻稀土元素含量远高于中稀土元素和重稀土元素, 且优先于中稀土元素和重稀土元素沉淀进入沉积物中, 导致稀土元素 PAAS (澳大利亚后太古代页岩) 标准化配分模式呈平坦型或略微的“右倾型”配分曲线 (Goldberg *et al.*, 1966; Henderson, 1984); 然而热液流体中的稀土元素常以氟化物络合物的形式存在, 且 LREE 的络合物稳定性高于 HREE 络合物的稳定性, 因此 HREE 优先进入沉积物导致沉积物稀土配分模式为“左倾型”配分 (Marchig *et al.*, 1982; Henderson, 1984; Bau and Möller, 1992)。磷块岩样品呈现出重稀土富集的“帽型”配分模式, 可能指示了正常海水和海相热水来源的稀土元素混合。另外, 在正常水沉积中 ΣREE 一般低于 200×10^{-6} , 在热水沉积中高于 200×10^{-6} (Wang *et al.*, 1989), 瓮安磷块岩样品中 ΣREE 均低于 200×10^{-6} , 磷块岩的 ΣREE 记录了正常海水参与成矿的特点。微量元素分析, 发现瓮安磷块岩相对富集 Pb、As、Ba、U 等, 指示热水沉积特征; 另外, 微量元素特征表明, 瓮安磷块岩的 U/Th 值极高, 表明沉积盆地内发生热水作用, 也从侧面指示了物质来源于海相热水。

上升洋流也是不可忽略的成矿物质来源 (Knoll and Walter, 1992; Kaufman and Knoll, 1995; 密文天等, 2010), 早期冰川融化带来的海侵作用必然使深海中的物质进入浅海区。研究表明, 埃迪卡拉海洋中存在一个巨大的有机碳库 (DOC), 这个 DOC 富 ^{12}C (王新强, 2010; Bowring *et al.*, 2007), 随着冰川溶化使得海平面上升时, 大量富 ^{12}C 的海水被带到相对浅水地区, 导致碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 的负漂移 (Jiang *et al.*, 2007; 密文天等, 2010)。陡山沱早期沉积磷块岩中整体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 较负, 其原因是上升洋流携带富 ^{12}C 海水进入浅水区, 使得沉积岩中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 负偏移。整体而言, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 呈现出脉冲式的阶段性负漂, 表明海侵作

用的阶段性。上升洋流携带物质来源还得到了岩相古地理和地层层序的支持, 研究表明, 高品位磷块岩基本对应海侵作用 (刘宝珺等, 1987; 密文天等, 2010)。在整个海侵期间, 作为冷水的上升洋流, 与海相热水混合, 上升至沉积盆地附近, 为磷块岩的沉积提供物质来源。因此, 海相热水喷流带来的热卤水和上升洋流均有可能提供了成矿物质, 冷热水流交汇一定程度上造成了磷块岩的形成。

通常, Si、Al、Ti 在一定程度上代表陆源碎屑, 较高的 Si、Al、Ti 含量代表接近浅海的陆源区域 (朱祥坤等, 2013)。在瓮安磷块岩中, Si、Al 含量较高, A 矿层 SiO_2 、 Al_2O_3 含量分别为 12.9%、2.17%, B 矿层分别为 2.11%、0.35%, 表明成矿期间有陆源碎屑物质输入, 另外 Al_2O_3 、 SiO_2 与 P_2O_5 呈微弱的正相关关系 (图 7-c, 7-d), 表明 P_2O_5 可能与 Al_2O_3 、 SiO_2 同源, 陆源物质贡献了部分 P_2O_5 。

成矿物质的来源与古构造和成矿时古地理环境吻合, 南华纪时期由于板块拉张, 形成华南裂谷盆地, 在一系列的地堑—地垒裂谷盆地中, 发育深大断裂, 有相当强烈的火山活动, 不仅有爆发作用, 还有喷溢作用, 震旦纪承袭早期的古构造格局, 火山和断裂活动趋于平稳, 活动不如前期剧烈。海水顺着断裂下渗, 在断裂下部被加热形成热卤水, 地下热卤水以热泉或者火山喷发的形式进入海水底部, 湘西地区发现的凝灰岩证实了同期海底火山喷发 (杨卫东等, 1997)。元素分析表明 A 矿层微量元素, 如 Pb、Zn、As、Ba、U (表 2) 和 P_2O_5 、 Al_2O_3 及 SiO_2 (表 1) 远高于 B 矿层, 表明在陡山沱早期, 海相热水和陆源碎屑都有大量的输入, 提供了成矿物质来源。这与全球海洋—陆地环境大陆风化作用是一致的, 新元古代晚期由于气候变暖, 冰川融化, 导致海水上涌 (叶连俊等, 1989), 带来大量的深海物质, 另外, 由于大陆风化作用逐渐增强, 陆源风化物质输入海洋。因此, 作者认为, 海相热水、陆源风化和上升洋流带来的深海物质为磷块岩的形成提供了物质来源。

3.3 成因机制

瓮安陡山沱组磷块岩形成于黔中古陆北缘浅海边缘沉积环境, 同时伴随不稳定的气候条件和海平面的频繁波动。上述地球化学分析表明, 陡山沱期海洋环境从弱干旱—温湿的气候条件和低盐度、还

原的沉积环境过渡到干旱炎热的气候条件和高盐度、氧化的沉积环境,这使得早期磷块岩和晚期磷块岩成磷作用受控于不同的成矿机制。

矿物学特征表明,一部分磷酸盐呈现出团块状(图 6-c, 6-d),并且内部发育裂纹,指示了磷质沉积物沉淀后受到机械破碎。A 矿层和 B 矿层下部胶磷矿多为球粒状、椭球状的非生物颗粒(图 6-a, 6-b),颗粒均为内碎屑,较少见陆源碎屑,其磨圆度较好,表明经历了海水动力的磨圆作用。矿物学特征表明磷酸盐碎屑颗粒形成于具有一定海水机械动力的滨海带环境,磷质沉积物在弱固结或未固结的时候,受海水潮汐、波浪等作用被搬运至沉积盆地经分选再沉积(张亚冠等, 2016),因此磷块岩的形成是沉积—破碎—淘洗—搬运—再沉积—胶结形成的产物。B 矿层中部和上部多为球状生物碎屑,部分被破碎呈不规则状,扫描电镜下生物碎屑磷灰石的形态多样(Yang *et al.*, 2019),其形态反映出微生物单体生长—聚集—死亡沉积—成岩胶结的生长规律:团簇状(图 6-f)、不规则环带状(图 6-g)生物碎屑表现出单体微生物生长形态;集合体状生物碎屑(图 6-h)内部包含多种微生物形态的磷灰石,和球粒状磷灰石相似。碎屑被破坏(图 6-h)表明海水机械动力作用,生物碎屑外部也有一层 5~10 μm 的等厚均质磷灰石壳(图 6-h),为后期成岩作用形成。因此,认为 A 矿层成矿机制为海水机械动力,动力来源于冰川融化后海侵作用带来的海水动荡, B 矿层成矿机制为微生物富集成矿为主,伴随海水机械动力成矿,由于陡山沱期海水氧化,微生物繁盛,生物生长吸收和代谢磷酸盐,为磷酸盐的形成提供了动力,由于海侵作用,动荡的海水持续提供机械动力。另外, A 矿层稀土元素呈“左倾型”配分曲线,表明其记录了海相热水来源的稀土特征,未受到微生物、沉积环境及后期成岩作用的影响。B 矿层“帽型”的配分模式除了混合来源导致,也可能受微生物优先吸附中稀土导致,与矿物学特征一致,也表明了微生物或者有机质参与成矿(Henderson, 1984)。

磷酸盐的运移机制和磷酸根沉淀过程是解释磷酸岩成矿机制的重要因素,在富磷海水中,正常海洋环境中磷酸盐矿物是远不饱和的,直接从海水中沉淀的可能性较小(杨卫东等, 1997)。热水喷流能够造成一部分磷酸盐的沉淀,大部分的成矿元素

可能被某种物质迁移到水岩沉积界面进入沉积物,一些学者认为这种物质是氢氧化铁(Shaffer, 1986; Muscente *et al.*, 2015),海底热水中富含铁元素,在氧化水体中被氧化成+3价,与海水中的氢氧根离子结合,以 FeOOH 络合物形式存在。这种氢氧化物吸附 PO_4^{3-} 离子,将其带到沉积界面,由于水岩沉积界面附近水体为缺氧的环境,氢氧化铁被还原分解, Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} 并释放出 PO_4^{3-} (Cappellen and Berner, 1988; Shen *et al.*, 2000; Jiang *et al.*, 2011; Pufahl and Hiatt, 2012),使得磷酸根进入沉积物,形成磷质沉积物。这能合理地解释还原水体中的磷酸根运移和沉淀,但解释不了在氧化水体中的磷酸根沉淀。研究认为,在氧化水体中,微生物大量生长,能够快速吸附并且代谢磷酸根(Ruttenberg and Berner, 1993; Stout *et al.*, 2014),在缓慢生长或者快速埋藏阶段,微生物被掩埋(She *et al.*, 2013),释放出 PO_4^{3-} ,导致孔隙水中磷酸根含量升高,形成胶磷矿(Muscente *et al.*, 2015)。

陡山沱早期,黔中隆起浅海边缘地区海水动荡,海水机械运动是胶磷矿成矿的重要机制,其成矿过程可分为以下几个阶段。(1)富磷沉积物沉淀阶段。 PO_4^{3-} 以络合物的形式被携带至水岩沉积界面,由于水岩沉积界面处于还原条件, FeOOH 络合物被分解释放出 PO_4^{3-} , PO_4^{3-} 进入沉积物,形成富磷沉积物。(2)磷酸盐化阶段。释放的 PO_4^{3-} 与 F^- 、 Ca^{2+} 等其他成矿物质结合,通过磷酸盐化作用生成磷酸盐。胶磷矿中的海绵状构造、收缩裂纹等(Yang *et al.*, 2019)能够很好地反映该过程。(3)机械破碎和磨圆阶段。未完全固结的磷酸盐在海浪、潮汐等作用下,被破碎、剥蚀形成大小不一的砂屑、砾屑颗粒,这些砂屑、砾屑颗粒经过海水搬运到新的环境沉淀下来。在该过程中,破碎的磷酸盐颗粒被磨圆、淘洗,形成球度和磨圆度较好的碎屑颗粒。(4)成岩阶段。孔隙水中的磷酸根与 F、Ca 等元素结合形成磷灰石,在沉淀的胶磷矿表面形成一层亮晶纤维状磷灰石包壳(刘魁梧等, 1994),成为第一世代胶结物(赵东旭, 1985; She *et al.*, 2013)。成岩阶段晚期,形成的胶磷矿颗粒被白云石等矿物胶结,白云石成为第二世代胶结物(赵东旭, 1985; She *et al.*, 2013),部分砂屑颗粒可能再次被海水迁移悬浮于海水中,并

随海水搬运至其他地方再次沉淀。

陡山沱晚期, 微生物繁殖并产生大量胞外聚合物 (EPS) 来完成, 这种胞外聚合物是一种高分子蛋白质, 在成矿过程中扮演着极其重要的角色, EPS 具有粘结吸附性 (Liu *et al.*, 2004), 可吸附海水中成矿物质和碎屑物质, 提供磷酸盐晶体的成核位置 (She *et al.*, 2013)。生物碎屑磷酸盐的规律性衬度变化, 原因可能是由于 EPS 对成矿物质的吸附导致局部地区磷含量降低, 而后周围海水的迅速补给使得含量升高, 如此重复循环导致周期性海水 P 含量的变化。另外, 部分生物碎屑残体或破碎表明在微生物死后沉淀过程中被海水机械破坏。生物磷酸盐碎屑结构可以很好地反映藻类微生物成磷作用过程, 生物碎屑磷灰石形成主要经历 4 个阶段。(1) 微生物繁盛和 EPS 产生阶段。冰期过后, 气候回暖, 海水环境适宜, 藻类微生物爆发, 这些微生物吸附磷等物质满足自身的生长需要, 形成花瓣状、球状的微生物。与此同时, 微生物产生大量的 EPS, 这些 EPS 以微生物为中心, 不断地吸附钙、磷、氟等成矿物质, 提供了磷酸盐晶体的成核位置并促使聚合颗粒增长 (梁天佑等, 1984; She *et al.*, 2013)。(2) 颗粒生长阶段 (可分为相对富磷生长阶段和相对贫磷生长阶段)。在海水相对富磷阶段, EPS 吸附较丰富的钙、磷、氟以及其他成矿物质, 形成富 P 环带; 由于局部地区磷的消耗, 海水磷含量暂时降低, 形成贫 P 环带, 而后得到周围海水的补给后磷含量恢复平均含量, 导致海水中磷含量阶段性变化。(3) 缓慢沉积阶段/机械作用阶段。在间歇性的贫微生物和 EPS 阶段, 微生物死亡沉积进入缓慢沉积阶段, 在该阶段微生物内部吸附的成矿物质发生磷酸盐化, 形成磷酸盐。沉积过程中, 由于受到海水机械动力扰动, 部分微生物残体被破坏, 沉积后形成微生物残体。(4) 成岩阶段。等厚磷灰石壳的生成过程与球粒状磷灰石壳的形成过程一致, 早期成岩阶段, 孔隙水富含丰富的成矿物质, 形成磷灰石, 充填于生物碎屑磷灰石间, 并在其外部形成等厚均质的磷灰石壳。

4 结论

1) 赋存在陡山沱组中的磷块岩地球化学特征存在差异, A 矿层的 P_2O_5 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 F 含量明显高于 B 矿层, 但 MgO 的含量则相反; A 矿层

的 V、Co、Ni、Cu、Pb、As、Sr、Mo、Ba、Th、U 等含量高于 B 矿层; A 矿层的 ΣREE 明显高于 B 矿层, A 矿层的稀土配分曲线总体上向左倾, 而 B 矿层的稀土配分曲线呈中稀土富集的“帽型”特点; A 矿层的碳同位素组成具有向上呈强烈下降趋势, 而 B 矿层总体上呈向上增高的趋势。

2) A 矿层和 B 矿层的特征不同, 它们所反映的环境条件也不一样。A 矿层形成于弱干旱—温湿气候条件下, 环境的盐度较低, 沉积环境呈还原状态; B 矿层形成于较干旱炎热的气候条件下, 沉积环境的盐度较高, 沉积环境呈氧化状态。

3) 磷块岩成矿物质可能有多个来源, 包括海相热水输入、陆源风化物质和上升洋流带来的深海海水。这与全球海洋—陆地环境大陆风化作用是一致的, 新元古代晚期由于气候变暖, 大陆风化作用逐渐增强, 陆源风化物质输入海洋。C 同位素的阶段性变化表明阶段性的海侵带来深海海水。因此, 海相热水、陆源风化和上升洋流带来的深海物质为磷块岩的形成提供了物质来源。

4) 陡山沱组磷块岩矿物学特征表明: A 矿层和 B 矿层成矿机制不同, A 矿层成矿作用机制主要为海水机械动力, B 矿层成矿机制主要为微生物生长成矿作用为主, 伴随海水机械动力作用。A 矿层成矿过程分为富磷沉积物沉淀阶段、磷酸盐化阶段、机械破碎和磨圆阶段、成岩阶段; B 矿层成矿过程分为微生物繁盛和 EPS 产生阶段、颗粒生长阶段、缓慢沉积阶段/机械作用阶段、成岩阶段。

致谢 在野外工作中得到了瓮福磷矿公司的邓代友工程师、周玉华高级工程师的热情帮助, 在此深表感谢。

参考文献 (References)

- 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 黄晶, 张启锐. 2009. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义. 地质论评, 55(1): 91-99. [Chang H J, Chu X L, Feng L J, Huang J, Zhang Q R. 2009. Redox sensitive trace elements as paleoenvironments proxies. Geological Review, 55(1): 91-99]
- 储雪蕾, 封兰英, 陈其英. 1995. 贵州开阳晚震旦世磷块岩的硫同位素组成及意义. 科学通报, 40(2): 148-150. [Chu X L, Feng L Y, Chen Q Y. 1995. Sulfur isotope and its significance of the Late Sinian phosphorites in Kaiyang District, Guizhou Province. Chinese Science Bulletin, 40(2): 148-150]
- 邓小林, 姚超美, 王吉平, 姜新华, 杨更生. 2009. 扬子地区磷矿成矿

- 规律. 化工矿产地质, 31(1): 1-12. [Deng X L, Yao C M, Wang J P, Jiang X H, Yang G S. 2009. Mineralized regularity of phosphorite in the Yangtze area. *Geology of Chemical Minerals*, 31(1): 1-12]
- 东野脉兴. 1996. 上升洋流与陆缘坳. 化工矿产地质, 18(3): 13-19. [Dongye M X. 1996. Upwelling oceanic currents & Epicontinental Chi. *Geology of Chemical Minerals*, 18(3): 13-19]
- 东野脉兴. 2001. 扬子地块陡山沱期与梅树村期磷矿区域成矿规律. 化工矿产地质, 23(4): 193-209. [Dongye M X. 2001. Regional ore-forming regulation of phosphorite in Yangtze Massif in the times of Doushantuo and Meishucun Ages. *Geology of Chemical Minerals*, 23(4): 193-209]
- 郭庆军, 杨卫东, 刘丛强, Harald Strauss, 王兴理, 赵元龙. 2003. 贵州瓮安生物群和磷矿形成的沉积地球化学研究. 矿物岩石地球化学通报, 22(3): 11-17. [Guo Q J, Yang W D, Liu C Q, Harald S, Wang X L, Zhao Y L. 2003. Sedimentary geochemistry research on the radiation of Weng'an biota and the formation of the phosphorite ore deposit, Guizhou. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 22(3): 11-17]
- 梁天佑, 常安之, 张民堂, 陈岩成. 1984. 细晶磷灰岩结构特征及成因机理的研究. 长春地质学院学报, 14(3): 35-45. [Liang T Y, Chang A Z, Zhang M T, Chen Y C. 1984. On the research of texture, characteristics and genetic mechanism of francolite. *Journal of Changchun University of Earth Science*, 14(3): 35-45]
- 刘宝珺, 许效松, 罗安屏, 康承林. 1987. 中国扬子地块西缘寒武纪风暴事件与磷矿沉积. 沉积学报, 5(3): 28-39. [Liu B J, Xu X S, Luo A P, Kang C L. 1987. Storm events and phosphate deposition in Cambrian on the western margin of the Yangtze Platform, China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 5(3): 28-39]
- 刘魁梧, 陈其英. 1994. 磷块岩的胶结作用. 地质科学, 29(1): 62-70. [Liu K W, Chen Q Y. 1994. Cementation processes of phosphorites. *Scientia Geologica Sinica*, 29(1): 62-70]
- 密文天, 林丽, 马叶情, 王新利, 任才云, 周玉华. 2010. 贵州瓮安陡山沱组含磷岩系沉积序列及磷块岩的形成. 沉积与特提斯地质, 30(3): 46-52. [Mi W T, Lin L, Ma Y Q, Wang X L, Ren C Y, Zhou Y H. 2010. Sedimentary sequence of phosphatic rock series and formation of phosphorites in the Doushantuo formation in weng'an, Guizhou. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 30(3): 46-52]
- 密文天, 王新利, 冯志强, 陈安清, 任才云, 周玉华. 2012. 贵州瓮安陡山沱组碳同位素特征及古海洋意义. 成都理工大学学报(自然科学版), 39(3): 296-304. [Mi W T, Wang X L, Feng Z Q, Chen A Q, Ren C Y, Zhou Y H. 2012. Carbon isotope characteristics and the implication for the ancient ocean evolution of Doushantuo Formation in Weng'an, Guizhou, China. *Journal of Chengdu University of Technology(Science & Technology Edition)*, 39(3): 296-304]
- 密文天, 李德亮, 冯志强, 武新春, 牛显. 2013. 贵州瓮安陡山沱组磷块岩的地球化学特征. 地质找矿论丛, 28(1): 101-105. [Mi W T, Li D L, Feng Z Q, Wu X C, Niu X. 2013. Research on the geochemical characteristics of phosphorites of Doushantuo Formation in Weng'an County, Guizhou. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 28(1): 101-105]
- 单满生. 1987. 震旦系陡山沱组磷块岩的成岩作用和成岩环境. 长春地质学院学报, 17(2): 169-170. [Shan M S. 1987. Diagenesis and diagenetic environments of phosphorite from Doushantuo Formation, Sinian System. *Journal of Changchun University of Earth Science*, 17(2): 169-170]
- 施春华. 2005. 磷矿的形成与 Rodinia 超大陆裂解与生物爆发的关系: 以瓮安、开阳、织金磷矿床为例. 中国科学院研究生院博士学位论文. [Shi C H. 2005. Formation of phosphorite deposit, breakup of Rodinia supercontinent and biology explosion: A case study of Weng'an, Kaiyang and Zhijin phosphorite deposits of Guizhou Province. *Doctoral dissertation of Chinese Academy of Sciences*]
- 宋明水. 2005. 东营凹陷南斜坡沙四段沉积环境的地球化学特征. 矿物岩石, 25(1): 67-73. [Song M S. 2005. Sedimentary environment geochemistry in the Shasi Section of Southern Ramp Dongying Depression. *Journal of Mineralogy Petrology*, 25(1): 67-73]
- 王新强. 2010. 华南地区晚埃迪卡拉纪一早寒武世海水分层的有机碳同位素证据. 中国地质大学(北京) 博士学位论文: 1-101. [Wang X Q. 2010. Organic carbon isotope evidence for late Ediacaran-early Cambrian ocean stratification in South China. *Doctoral dissertation of China University of Geosciences(Beijing)*: 1-101]
- 吴凯, 马东升, 潘家永, 聂文明, 周健, 夏菲, 刘莉. 2006. 贵州瓮安磷矿陡山沱组地层元素地球化学特征. 东华理工学院学报, 29(2): 108-114. [Wu K, Ma D S, Pan J Y, Nie W M, Zhou J, Xia F, Liu L. 2006. The geochemistry of phosphorite of doushantuo formation in Weng'an, China: Insights from trace elements and REE. *Journal of East China Institute of Technology*, 29(2): 108-114]
- 吴祥和, 韩至钧, 蔡继锋, 肖永连. 1999. 贵州磷块岩. 北京: 地质出版社. [Wu X H, Han Z J, Cai J F, Xiao Y L. 1999. *Phosphorites in Guizhou*. Beijing: Geological Publishing House]
- 肖朝益, 张伟伟, 何承真, 温汉捷, 樊海峰. 2018. 华南埃迪卡拉纪磷矿的沉积环境. 矿物岩石地球化学通报, 37(1): 121-138. [Xiao C Y, Zhang Z W, He C Z, Wen H J, Fan H F. 2018. The depositional environment of Ediacaran phosphorite deposits, South China. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(1): 121-138]
- 谢启来, 陈多福, 漆亮, 陈先沛. 2003. 贵州瓮安陡山沱组磷块岩的稀土元素地球化学特征与沉积古环境. 矿物学报, 23(4): 289-295. [Xie Q L, Chen D F, Qi L, Chen X Q. 2003. REE geochemistry of Doushantuo phosphorites and paleoenvironmental changes in Weng'an area, South China. *Acta Mineralogica Sinica*, 23(4): 289-295]
- 熊小辉, 肖加飞. 2011. 沉积环境的地球化学示踪. 地球与环境, 39(3): 405-414. [Xiong X H, Xiao J F. 2011. Geochemical indicators of sedimentary environments: A summary. *Earth and Environment*, 39(3): 405-414]
- 杨卫东, 曾允孚. 1990. 黔中陡山沱期磷块岩成因的系统研究. 沉积学报, 8(3): 84-92. [Yang W D, Zeng Y F. 1990. Systematic research on the origin of the phosphorites of Doushantuo stage Central Guizhou, China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 8(3): 84-92]

- 杨卫东,肖金凯,于炳松,方涛,陈丰,鲁晓莺. 1997. 滇黔磷块岩沉积学、地球化学与可持续开发战略. 北京: 地质出版社, 1-106. [Yang W D, Xiao J K, Yu B S, Fang T, Chen F, Lu X Y. 1997. The Sedimentology and geochemistry on Phosphorites in Yunnan and Guizhou, with Continuable Developing Strategy. Beijing: Geological Publishing House, 1-106]
- 叶德书,赵爽,陈海,钟祖峰. 2014. 贵州省瓮福磷矿沉积环境及矿床成因探讨. 矿产与地质, 28(4): 422-430. [Ye D S, Zhao S, Chen H, Zhong Z F. 2014. Sedimentary environment and deposit genesis of Wengfu phosphorus deposit in Guizhou. Mineral Resources and Geology, 28(4): 422-430]
- 叶连俊,陈其英,刘魁梧. 1986. 工业磷块岩物理富集成矿说. 沉积学报, 4(3): 1-22. [Ye L J, Chen Q Y, Liu K W. 1986. Chinese phosphorite rock. Acta Sedimentologica Sinica, 4(3): 1-22]
- 叶连俊,陈其英,赵东旭,陈志明,陈有明,刘魁梧. 1989. 中国磷块岩. 北京: 科学出版社, 1-341. [Ye L J, Chen Q Y, Zhao D X, Chen Z M, Chen Y M, Liu K W. 1989. China Phosphorite Rock. Beijing: Science Press, 1-341]
- 殷纯焜,张昀,姜乃煌. 1997. 贵州瓮安新元古代陡山沱组磷块岩中的有机化合物. 北京大学学报(自然科学版), 35(4): 509-517. [Yin C J, Zhang Y, Jiang N H. 1997. Organic matters from the fossil-bearing phosphorites of the Neoproterozoic Doushantuo Formation in Guizhou, South China. Universitatis Pekinensis(Acta Scientiarum Naturalium), 35(4): 509-517]
- 殷科华,金华英,叶德书,朱成林. 2007. 福泉磨坊晚震旦世磷块岩矿床地质特征及沉积环境. 化工矿地质, 29(4): 215-221. [Yin K H, Jin H Y, Ye D S, Zhu C L. 2007. Geologic feature and sedimentary environment of upper Sinian Mofang phosphorite deposit in Fuquan. Geology of Chemical Minerals, 29(4): 215-221]
- 袁训来. 1999. 新元古代陡山沱期瓮安生物群研究概况. 微体古生物学报, 16(3): 281-286. [Yuan X L. 1999. A review of studies on a Neoproterozoic microfossil assemblage Weng'an biota at Weng'an, Guizhou, SW China. Acta Micropalaeontologica Sinica, 16(3): 281-286]
- 张秀莲. 1985. 碳酸盐岩中氧、碳稳定同位素与古盐度、古水温的关系. 沉积学报, 3(4): 17-30. [Zhang X L. 1985. Relationship between carbon and oxygen stable isotope in carbonate rocks and paleosalinity and paleotemperature of seawater. Acta Sedimentologica Sinica, 3(4): 17-30]
- 张亚冠,杜远生,陈国勇,刘建中,王泽鹏,徐圆圆,谭代卫,李磊,王大福,吴文明. 2016. 黔中开阳地区震旦纪陡山沱期富磷矿沉积特征与成矿模式. 古地理学报, 18(4): 581-594. [Zhang Y G, Du Y S, Chen G Y, Liu J Z, Wang Z P, Xu Y Y, Tan D W, Li L, Wang D F, Wu W M. 2016. Sedimentary characteristics and mineralization model of high-grade phosphorite in the Sinian Doushantuo Age of Kaiyang area, central Guizhou Province. Journal of Palaeogeography (Chinese Edition), 18(4): 581-594]
- 赵东旭. 1985. 震旦纪陡山沱组的球粒磷块岩. 岩石学报, 1(2): 41-50. [Zhao D X. 1985. Pelletal phosphorites of the Doushantuo Formation in Sinian period. Acta Petrologica Sinica, 1(2): 41-50]
- 周传明,薛耀松,张俊明. 1998. 贵州瓮安磷矿上震旦统陡山沱组地层和沉积环境. 地层学杂志, 22(4): 308-314. [Zhou C M, Xue Y S, Zhang J M. 1998. Stratigraphy and sedimentary environment of the upper Sinian Doushantuo Formation in Weng'an phosphorite deposit, Guizhou Province. Journal of Stratigraphy, 22(4): 308-314]
- 朱祥坤,彭干云,张仁彪,安正泽,张飞飞,闫斌,李津,高兆富,覃英,潘文. 2013. 贵州省松桃县道坨超大型锰矿地质地球化学特征. 地质学报, 87(9): 1335-1348. [Zhu X K, Peng Q Y, Zhang R B, An Z Z, Zhang F F, Yan B, Li J, Gao Z F, Qin Y, Pan W. 2013. Geological and geochemical characteristics of the Daotuo super-large manganese ore deposit at Songtao County in Guizhou Province. Acta Geologica Sinica, 87(9): 1335-1348]
- Bau M, Möller P. 1992. Rare earth element fractionation in metamorphic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. Mineralogy and Petrology, 45: 231-246.
- Bau M, Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. Precambrian Research, 79(1-2): 37-55.
- Bau M, Möller P, Dulski P. 1997. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. Marine Chemistry, 56: 123-131.
- Bowring S A, Grotzinger J P, Condon D J, Ramezani J, Newall M J, Allen P A. 2007. Geochronologic constraints on the chronostratigraphic framework of the neoproterozoic Huqf Supergroup, Sultanate of Oman. American Journal of Science, 307(10): 1097-1145.
- Canfield D E, Poulton S W, Narbonne G M. 2007. Late-Neoproterozoic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life. Science, 315(5805): 92-95.
- Cappellen P V, Berner R A. 1988. A mathematical model for the early diagenesis of phosphorus and fluorine in marine sediments: Apatite precipitation. American Journal of Science, 288(4): 289-333.
- Condon D C, Zhu M Y, Samuel B, Wang W, Yang A H, Jin Y G. 2005. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. Science, 308(5718): 95-98.
- Cook P J. 1992. Phosphogenesis around the Proterozoic-Phanerozoic transition. Journal of the Geological Society, 149(4): 615-620.
- Fike D A, Grotzinger J P, Pratt L M, Summors R E. 2006. Oxidation of the Ediacaran Ocean. Nature, 444: 744-747.
- Haskin L A, Wildeman T R, Haskin M A. 1968. An accurate procedure for the determination of the rare earths by neutron activation. Journal of Radioanalytical Chemistry, 1(4): 337-348.
- Henderson P. 1984. Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1-510
- Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P, Schrag D P. 1998. A Neoproterozoic snowball earth. Science, 281: 1342-1346.
- Hoffman P F, Halverson G P, Domack E W, Maloof A C, Swanson-Hysell N L, Cox G M. 2012. Cryogenian glaciations on the southern tropical paleomargin of Laurentia (NE Svalbard and East Greenland), and a primary Origin for the upper Russøya (Islay) carbon isotope excursion.

- sion. *Precambrian Research*, 206: 137–158.
- Jiang G Q, Sohl L E, Christeblick N. 2003. Neoproterozoic stratigraphic comparison of the Lesser Himalaya (India) and Yangtze block (south China): Paleogeographic implications. *Geology*, 31(10): 917–920.
- Jiang G Q, Kaufman A J, Christie-Blick N, Zhang S H, Wu H C. 2007. Carbon isotope variability across the Ediacaran Yangtze Platform in South China: Implications for a large surface-to-deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ gradient. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(1–2): 303–320.
- Jiang G Q, Shi X Y, Zhang S H, Wang Y, Xiao S H. 2011. Stratigraphy and paleogeography of the Ediacaran Doushantuo Formation (ca. 635–551 Ma) in South China. *Gondwana Research*, 19(4): 831–849.
- Kaufman A J, Knoll A H. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotope composition of seawater—stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, 73(1–4): 27–49.
- Keith M L, Weber J N. 1964. Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 23: 1786–1816.
- Kerr A R. 2000. An appealing snowball earth that's still hard to swallow. *Science*, 287: 1734–1736.
- Knoll A H, Walter M R. 1992. Latest Proterozoic stratigraphy and earth history. *Nature*, 356(6371): 673–678.
- Liu Y Q, Liu Y, Tay J H. 2004. The effects of extracellular polymeric substances on the formation and stability of biogranules. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 65(2): 143–148.
- Marchig V, Gundlach H, Möller P, Schley F. 1982. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metaliferous sediments. *Marine Geology*, 50(3): 241–256.
- Micheal B, Peter D. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79: 37–35.
- Murray R W, Tenbrink M R B, Jones D L, Gerlach D C, Russ G P. 1990. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in cherts and shale. *Geology*, 18(3): 268–271.
- Muscante A D, Hawkins A D, Xiao S. 2015. Fossil preservation through phosphatization and silicification in the Ediacaran Doushantuo Formation (South China): A comparative synthesis: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 434(4331): 46–62.
- Och L M, Shields-Zhou G A. 2012. The Neoproterozoic oxygenation event: Environmental perturbations and biogeochemical cycling. *Earth-Science Reviews*, 110: 26–57.
- Pufahl P K, Hiatt E E. 2012. Oxygenation of the Earth's atmosphere-ocean system: A review of physical and chemical sedimentologic responses. *Marine and Petroleum Geology*, 32(1): 1–20.
- Scott C, Lyones T W, Bekker A, Shen Y, Poulton S W, Chu X, Anbar A D. 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the proterozoic ocean. *Nature*, 452: 456–459.
- Shaffer G. 1986. Phosphate pumps and shuttles in the Black Sea. *Nature*, 321(6069): 515–517.
- She Z, Strother P, McMahon G, Nittler L R, Wang J, Zhang J, Sang L, Ma C, Papineau D. 2013. Terminal Proterozoic cyanobacterial blooms and phosphogenesis documented by the Doushantuo granular phosphorites I: In situ micro-analysis of textures and composition. *Precambrian Research*, 235: 20–35.
- Shen Y N, Schidlowski M, Chu X L. 2000. Biogeochemical approach to understanding phosphogenic events of the terminal Proterozoic to Cambrian. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 158(1–2): 99–108.
- Shimizu H, Masuda A. 1977. Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation. *Nature*, 266(5600): 346–348.
- Stout L M, Joshi S R, Kana T M, Jaisi D P. 2014. Microbial activities and phosphorus cycling: An application of oxygen isotope ratios in phosphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 138(1): 101–116.
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution, An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks*. Blackwell: Scientific Publications, Oxford.
- Wang Y L, Liu Y L, Schmitt A A. 1986. Rare earth element geochemistry of south Atlantic deep sea sediments: Ce anomaly change approximately 54 My. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(7): 1337–1355.
- Wang Z G, Ding X Y, Zhao Z H. 1989. *Rare Earth Element Geochemistry*. Beijing: Science Press.
- Wilde P, Quinby-Hunt M S, Erdtmann B. 1996. The whole-rock cerium anomaly: A potential indicator of eustatic sea-level change in shales of the anoxic facies. *Sedimentary Geology*, 101: 43–53.
- Wright J, Schrader H, Holser W T. 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 631–644.
- Xiao S H, Zhang Y, Knoll A H. 1998. Three-dimensional preservation of algae and animal embryos in a Neoproterozoic phosphorite. *Nature*, 391: 553–558.
- Xue Y S, Tang T F, Yu C L, Zhou C M. 1999. Animal embryos, a misinterpretation of Neoproterozoic microfossils. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 16(1): 1–4.
- Yang H Y, Xiao J F, Xia Y, Xie Z J, Tan Q P, Xu J B, Guo H Y, He S, Wu S W. 2019. Origin of the Ediacaran Weng'an and Kaiyang phosphorite deposits in the Nanhua Basin, SW China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 182: 1–24.

(责任编辑 郑秀娟; 英文审校 陈吉涛)