

文章编号:0258-7106(2004)04-0484-10

黔西新华大型磷矿磷块岩稀土元素地球化学及其成因意义*

王 敏¹ 孙晓明^{1,2} 马名扬¹

(1 中山大学地球科学系, 广东 广州 510275; 2 南京大学成矿作用国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘 要 利用 ICP-MS 测试方法系统分析了黔西织金新华磷矿磷块岩的稀土元素组成,同时还测定了贵州遵义和湖南张家界等华南下寒武统黑色岩系中磷块岩的稀土元素含量。结果显示:①新华磷块岩稀土元素总量(ΣREE)较高,变化较大,为 $164.23 \times 10^{-6} \sim 1395.01 \times 10^{-6}$,平均 642.54×10^{-6} ,轻重稀土分异明显,LREE/HREE 值为 5.04 ~ 6.52,平均 5.69,而华南其他地区磷块岩的 ΣREE 和 LREE/HREE 分别为 $156.69 \times 10^{-6} \sim 637.41 \times 10^{-6}$ (平均 431.75×10^{-6})和 3.17 ~ 6.95(平均 4.37);②新华磷块岩的 δCe 为 0.26 ~ 0.53,华南其他地区磷块岩的 δCe 为 0.30 ~ 0.66,均具明显的 Ce 负异常,表明它们均为典型海相沉积磷块岩,主要形成于陆缘海环境,且新华磷块岩形成的深度较深;③大多数样品具不明显的 Eu 正异常,少部分出现较高的 Eu 正异常, δEu 介于 0.98 ~ 2.40,显示这些磷块岩的形成过程中可能有较高温($>200^\circ\text{C}$)、强还原热液的加入;④新华磷块岩中 HREE 相对亏损,且多数样品 $\text{La}_N/\text{Nd}_N > 1$,而 $\delta\text{Y} > 1.5$, δY 与 δCe 之间不存在相关性,说明磷块岩遭受了较强的后期风化淋滤作用,深埋成岩作用基本未改变其 REE 组成。

关键词 地球化学 磷块岩 稀土元素 下寒武统黑色岩系 织金 黔西

中图分类号: P619.21⁺3;P595

文献标识码: A

海相磷块岩是世界上磷的主要来源(叶连俊等,1989;田生平,2000)。华南震旦纪-寒武纪的海相沉积磷矿的磷块岩与下寒武统黑色岩系中富含 Ni-Mo-PGE 层在时空上有着必然的联系(叶连俊等,1989;陈其英,1995;范德廉等,1991;张爱云等,1987;李胜荣,1994;李胜荣等,1995;吴朝东等,1999),对其成因的研究将有助于揭开黑色岩系中 PGE 的来源之谜,并能揭示该“生物大爆炸”时代的地球化学特征等重要信息。

贵州的磷块岩矿床多属震旦纪-寒武纪的海相沉积磷块岩矿床,储量居全国第三(甘朝勋等,1998),其主要产区有开阳、瓮福、织金等地,开阳和瓮福地区的磷矿,因其中赋存有丰富的疑源类化石而研究较多(尹崇玉等,2002;2003),但对于织金地区的磷矿,只有个别学者进行过矿物学和岩石学方面的初步研究(吴祥和等,1999),对其地球化学特征

和成因方面尚未有系统工作。本文分析了该区磷块岩的稀土元素(REE)组成,并与华南其他地区下寒武统黑色页岩中磷块岩的稀土元素组成进行对比,初步讨论了其成因。

1 区域和矿床地质概况

新华磷矿区位于织金新华背斜北西翼部的 F₁ 断层北西侧,其中出露的地层由老到新为上震旦统、下寒武统、中石炭统、二叠系、下三叠系、第四系(张永源,1974)。矿区走向 NE,长约 20 km,宽 0.4 ~ 4 m,面积约 32 km²。矿区因处新华背斜的近轴部,岩层倾斜度多在 10 ~ 15° 之间,断裂较简单,以走向正断层为主。从 SW 到 NE,矿区可划分为高山、戈仲伍、果化、佳垮、大嘎等 4 个矿段(图 1),本文工作主要集中在戈仲伍矿段。矿区含磷岩系分为上、下两

* 本研究得到国家自然科学基金(编号:40173025)、国家教育部跨世纪优秀人才培养计划基金、国家重点基础研究发展规划(973)项目(No. 2002CB412610)资助

第一作者简介 王 敏,女,1978 年生,博士研究生,主要从事矿床地球化学研究。

收稿日期 2003-12-01;改回日期 2004-04-26。张绮玲编辑。

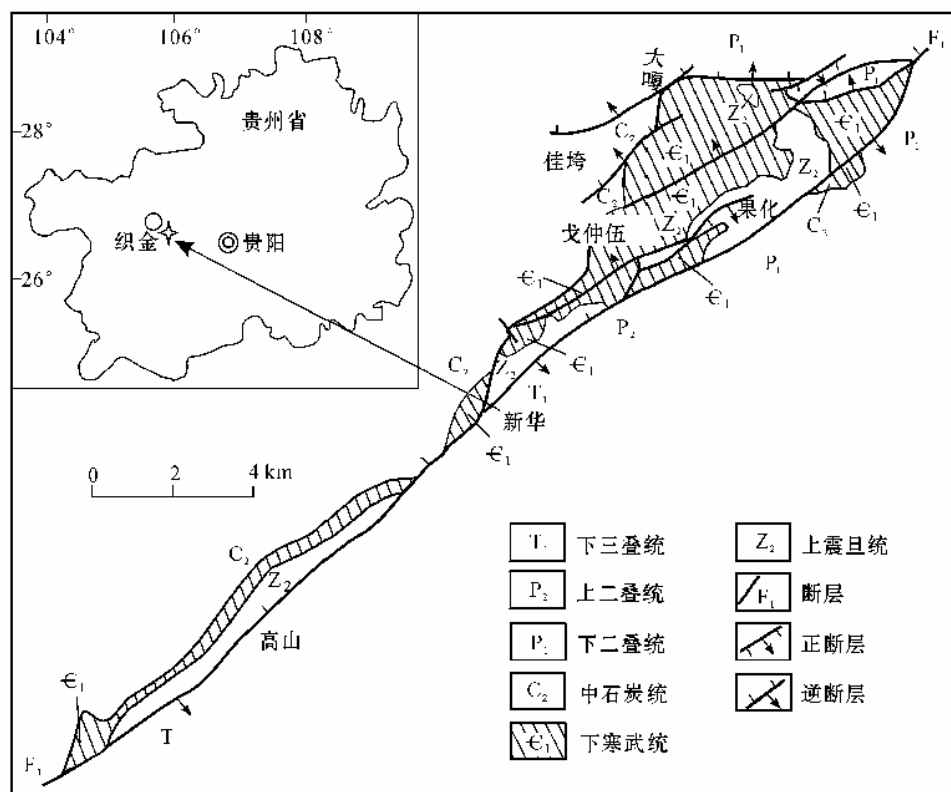


图 1 新华磷矿区域地质图(据吴祥和等,1999 改编)

Fig.1 Geological map of the Xinhua phosphorite ore district(after Wu et al.,1999)

段。下段主要为白云质生物碎屑砂砾屑磷块岩与含磷白云岩交替沉积,含丰富的微生物及带壳小动物化石,为淹没台地生物碎屑滩沉积类型;上段主要为含磷的黑色粘土岩和粉砂岩,其底部为含硅质磷块岩结核及似层状透镜体,属开阔海潮下悬浮沉积和滞积类型。矿层位于下寒武统底部,上震旦统硅化白云岩古岩溶侵蚀面之上,在贵州境内习称“上磷矿层”。其上覆地层为下寒武统粉砂岩、泥岩,下伏地层为上震旦统的浅灰、灰白色硅化白云岩(刘家仁,1999)。矿石类型主要分为生物屑内碎屑磷块岩、凝胶磷块岩、结核状硅质磷块岩。前人研究表明其矿物组成主要包括碳氟磷灰石、白云石、方解石、重晶石、石英、玉髓、伊利石、黄铁矿和有机质等(吴祥和等,1999)。

2 样品及分析方法

新华磷矿样品主要采自戈仲伍矿段的剖面 1 和 2。为了对比研究,还采集了贵州遵义及湖南张家界下寒武统黑色岩系中的磷块岩。

在戈仲伍矿段的剖面上,可见深浅相间的白云质生物碎屑砂砾屑磷块岩和含磷质白云岩呈条带状近似平行展布,薄层与中厚层交替沉积(图 2),由北东向南西变薄,局部有尖灭现象。

详细的镜下矿物学特征观察表明,所研究的磷块岩内含有 25%~75% 的泥晶磷灰石和微量至 60% 的碳酸盐矿物,还有微量至 20% 的石英、微量至 10% 的绢云母、微量至 40% 的不透明有机质和硫化物,少量铁锰氧化物、粘土矿物、微量绿泥石、沸石、重晶石、斜长石。泥晶磷灰石多以泥晶的形式交代生物残骸存在于磷块岩中,或以泥晶的形式包嵌细晶石英充填空洞,呈薄皮鲕状泥晶胶结结构,或呈凝胶状分布于华南其他黑色岩系磷块岩中,在单偏光下因被铁锰氧化物染色而呈黄褐色,半透明,正交偏光下全消光。碳酸盐矿物主要为白云石,在白云质生物碎屑砂砾屑磷块岩中一般为 20%~30%,而在含磷质白云岩中总量一般超过 50%。石英以细晶的形式和泥晶磷灰石、碳酸盐矿物一起充填在空洞中或交代生物残骸,它们多数具溶蚀边。绢云母多呈长条状,以细晶的形式分布于磷块岩中;铁锰氧化物

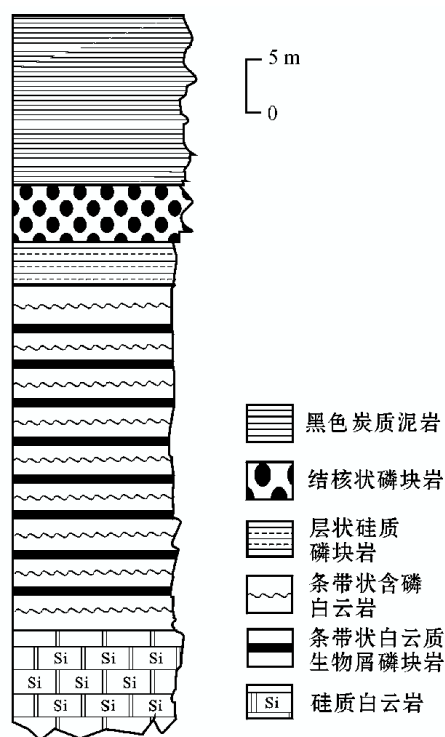


图2 新华磷块岩矿床剖面柱状示意图(据张永源,1974 改编)

Fig.2 Schematic columnar section of the Xinhua phosphorites deposit (modified after Zhang et al., 1974)

呈红褐色、黄褐色,分布在其他矿物表面或裂隙中。

样品分析在香港大学地球科学系 ICP-MS 研究实验室完成。样品准备流程:先将粉末样(200 目)100 mg 样品放入内胆为特福隆瓶的不锈钢溶样装置中,加入 1 ml 的 HF(38%)和 3 ml 的 HNO₃(68%),将溶样装置封闭后放入电烤箱中(190℃)恒温12 h,取出冷却后打开溶样装置,在电热盘上(150℃)蒸干,加入 1 ml HNO₃后再度在电热盘上蒸干(150℃),加入 1 ml 浓度为 10⁻⁶的 Rh 内标溶液和 1 ml 的 HNO₃(40%)后再蒸干。残留物用 8 ml 的 HNO₃(40%)溶解,然后再将溶样装置封闭后放入电烤箱中恒温(150℃)3 h。冷却后用去离子水稀释溶样装置中的溶液,待测。测试的仪器为英国 VG 公司 PQ Excell 型号 ICP-MS 仪器。标样为美国地质调查局 USGS-SDO-1,元素的分析精度 <5%。稀土元素数据用澳大利亚后太古代页岩(PAAS)(Taylor et al., 1985)进行标准化。

3 分析结果及讨论

3.1 REE 组成

由新华磷矿和华南下寒武统黑色页岩中磷块岩

的稀土元素组成(表1)及其后太古代页岩(PAAS)标准化曲线图(图3、图4)可见:①新华磷块岩中稀土总量(ΣREE)较高,变化很大,介于 $164.23 \times 10^{-6} \sim 1395.01 \times 10^{-6}$ 之间,平均 642.54×10^{-6} ,符合“寒武纪磷块岩”或“老磷块岩”的总体特性(Ilyin, 1998a),一般说来, ΣREE 与磷块岩中的碳酸盐含量成反比关系,而华南其他地区磷块岩的 ΣREE 变化相对较小,为 $156.69 \times 10^{-6} \sim 637.41 \times 10^{-6}$;②所有磷块岩富含轻稀土(LREE)而亏损重稀土(HREE),LREE/HREE 介于 3.17~6.95,而相对于华南其他地区磷块岩,新华磷块岩轻、重稀土分馏更为明显。前者 LREE/HREE 为 3.17~6.95,平均值为 4.37,而后者 LREE/HREE 为 5.04~6.52,平均值为 5.69;③虽然亏损 HREE,但相比 PAAS 的 HREE 平均值 17.5×10^{-6} 来说,本区磷块岩 HREE 含量仍然较高,为 $22.48 \times 10^{-6} \sim 185.55 \times 10^{-6}$,平均 91.44×10^{-6} 。锆石是众所周知的 HREE 富集矿物,但本区磷块岩中 Zr 的低含量(表1)表明其中较高的 HREE 并非由于含有锆石所致。

3.2 Ce 异常

本文所分析样品的 Ce 异常系数 [$\delta\text{Ce} = 2\text{Ce}_N / (\text{La}_N + \text{Pr}_N)$]见表1。笔者同时用公式 $\delta\text{Ce} = 3\text{Ce}_N / (2\text{La}_N + \text{Pr}_N)$ 计算了 Ce 异常系数,两者所得结果差别甚小。表1和图6b可见,所有样品均出现明显的 Ce 负异常, δCe 介于 0.26~0.69,其中新华磷块岩的 δCe 比华南其他地区磷块岩更低,前者为 0.26~0.43,

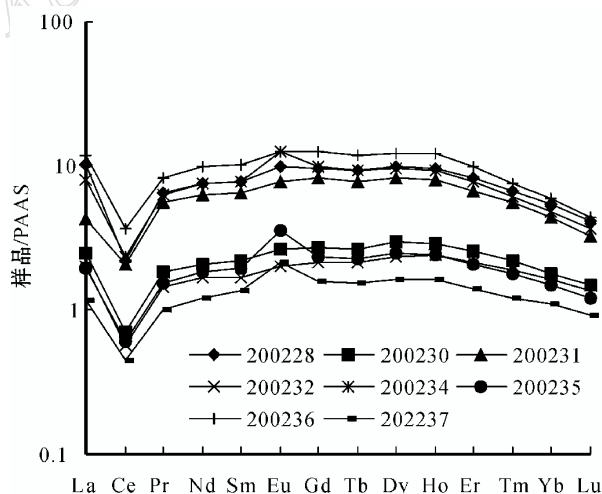


图3 新华磷矿磷块岩稀土元素标准化配分模式图
PAAS:澳大利亚后太古代页岩

Fig.3 PAAS-normalized REE patterns of phosphorites from the Xinhua deposit
PAAS denotes Post-Archean shale in Australia

表 1 新华磷矿及华南下寒武统黑色岩系中磷块岩的微量元素和稀土元素含量及有关参数
Table 1 Trace elements and REE compositions and related parameters of phosphorites in Xinhua deposit and Lower Cambrian black rock series in southern China

样号	采样地点	岩 性	$w_B/10^{-6}$														$w_B/10^{-6}$													
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu														
200228	新华磷矿剖面 1	黑色块状磷块岩	386.61	175.34	58.23	238.68	43.36	10.98	44.98	7.11	44.08	9.70	24.16	2.72	15.15	1.78														
200230	新华磷矿剖面 1	纹层状磷块岩	93.87	57.09	16.28	66.32	12.17	2.93	12.66	2.02	12.92	2.91	7.33	0.88	5.06	0.63														
200231	新华磷矿剖面 1	纹层状磷块岩	162.88	167.39	49.39	200.54	36.40	8.66	38.37	5.96	36.35	8.06	19.58	2.21	12.21	1.39														
200232	新华磷矿剖面 1	深灰块状磷块岩	77.04	45.25	12.88	53.23	9.57	2.23	10.09	1.63	10.41	2.40	6.21	0.75	4.60	0.58														
200234	新华磷矿剖面 2	深灰块状磷块岩	306.84	187.55	56.17	238.24	43.72	13.72	45.91	7.10	42.78	9.34	22.47	2.48	13.53	1.60														
200235	新华磷矿剖面 2	浅色块状磷块岩	73.73	49.19	13.76	58.42	10.84	3.91	11.09	1.77	10.85	2.39	6.05	0.72	4.23	0.53														
200236	新华磷矿剖面 1	纹层状磷块岩	446.86	296.10	74.15	320.64	57.66	14.06	59.70	9.14	54.41	12.04	28.62	3.06	16.67	1.91														
200237	新华磷矿剖面 2	黑色块状磷块岩	44.92	35.57	9.09	38.86	7.70	2.39	7.56	1.19	7.27	1.63	4.11	0.48	3.06	0.40														
200202	遵义新土沟	黑色块状磷块岩	39.23	49.30	7.39	29.11	5.99	3.19	6.32	0.93	6.00	1.36	3.65	0.49	3.30	0.43														
200205	遵义新土沟	黑色块状磷块岩	111.36	144.16	30.12	131.24	28.91	7.87	29.63	5.39	38.96	9.79	27.31	3.77	24.24	3.22														
200211	遵义中南村	黑色块状磷块岩	76.47	90.16	19.86	81.56	17.34	3.68	17.63	3.05	20.43	4.72	12.17	1.58	10.13	1.30														
200213	遵义中南村	灰色块状磷块岩	142.90	139.76	33.26	142.79	28.72	6.65	29.51	4.91	31.77	7.26	18.40	2.24	13.30	1.67														
200223	遵义大元	黑色块状磷块岩	71.78	91.33	12.78	50.05	9.61	3.84	9.79	1.58	9.80	2.22	5.71	0.69	4.14	0.53														
200241	张家界大坪	黑色块状磷块岩	143.49	109.06	36.19	153.43	33.73	8.50	34.49	6.29	44.39	10.50	27.52	3.59	23.24	2.99														
200243	张家界大坪	黑色块状磷块岩	124.02	74.44	26.74	109.85	22.54	5.90	24.57	4.40	31.49	7.63	20.05	2.69	17.27	2.25														
200248	张家界柑子坪	黑色块状磷块岩	129.12	74.51	22.41	91.78	18.27	4.62	20.48	3.54	24.48	5.90	15.84	2.04	12.64	1.66														
200251	张家界后坪	黑色块状磷块岩	88.94	67.14	20.04	84.12	17.03	4.02	18.72	3.20	21.85	5.10	13.32	1.75	10.92	1.42														
样 号	$w_B/10^{-6}$		$w_B/10^{-6}$														$w_B/10^{-6}$													
	ΣREE	ΣLREE	ΣHREE	ΣHREE	ΣHREE	ΣHREE	ΣHREE	ΣHREE	ΣHREE	ΣHREE	ΣHREE	ΣHREE	ΣHREE	ΣHREE	ΣHREE	ΣHREE														
200228	1062.86	913.2	149.68	6.10	1.15	0.26	2.19	1.36	1.36	1.29	3.025	905.175	887.826	19.097	583.034															
200230	293.07	248.66	44.41	5.60	1.09	0.33	1.90	1.31	1.19	1.35	2.558	527.266	274.935	14.715	149.634															
200231	749.39	625.26	124.13	5.04	1.07	0.43	2.12	1.33	0.68	1.27	3.914	419.509	729.32	19.27	467.987															
200232	236.86	200.2	36.67	5.46	1.05	0.33	1.92	1.30	1.22	1.38	2.041	127.022	224.258	10.67	123.531															
200234	991.45	846.24	145.21	5.83	1.42	0.33	2.07	1.29	1.08	1.25	2.523	2690.08	891.882	19.742	532.134															
200235	247.48	209.85	37.63	5.58	1.65	0.35	1.87	1.27	1.06	1.27	2.383	386.23	240.503	8.914	122.598															
200236	1395.01	1209.47	185.55	6.52	1.11	0.37	1.94	1.21	1.17	1.20	5.003	306.268	590.268	35.91	639.995															
200237	164.23	138.53	25.7	5.39	1.45	0.40	1.73	1.23	0.97	1.20	1.891	159.175	140.152	7.14	76.684															
200202	156.69	134.21	22.48	5.97	2.40	0.66	1.75	1.09	1.13	1.27	8.574	2312.74	266.083	113.028	64.3															
200205	595.94	453.66	142.31	3.19	1.25	0.57	2.16	1.15	0.71	1.72	5.584	637.32	415.258	15.469	542.48															
200211	360.07	289.07	71.01	4.07	0.98	0.53	1.55	1.21	0.79	1.50	6.984	1741.64	218.842	99.681	195.773															
200213	603.12	494.08	109.06	4.53	1.06	0.47	1.84	1.20	0.84	1.41	2.921	1840.3	329.843	18.19	360.07															
200223	273.84	239.39	34.46	6.95	1.84	0.69	2.01	1.06	1.21	1.30	3.268	2252.675	1310.957	27.928	449.37															
200241	637.41	484.4	153.01	3.17	1.16	0.35	1.62	1.32	0.79	1.67	2.034	612.39	711.306	9.396	365.42															
200243	473.82	363.49	110.35	3.29	1.16	0.30	1.83	1.38	0.95	1.78	2.034	612.39	711.306	9.396	365.42															
200248	427.29	340.71	86.58	3.94	1.10	0.31	2.08	1.33	1.18	1.71	1.646	552.35	458.094	11.635	321.39															
200251	357.56	281.29	76.28	3.69	1.04	0.37	1.42	1.30	0.89	1.63	3.847	3612.59	413.515	35.327	193.34															

注：有关参数按澳大利亚后太古代页岩 PAAS(Taylor et al., 1985)标准化；* 单位为 1。

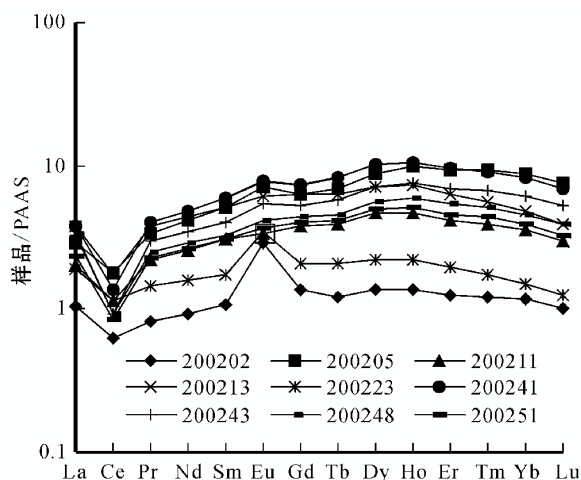


图 4 华南下寒武统黑色岩系磷块岩稀土元素标准化配分模式图

PAAS: 澳大利亚后太古代页岩

Fig. 4 PAAS-normalized REE patterns of phosphorites from Lower Cambrian black rocks in South China
PAAS denotes Post-Archean shale in Australia

平均 0.35, 而后者平均为 0.47; 在 δCe 和 ΣREE 之间, 新华磷块岩基本没有相关性, 而华南其他地区磷块岩具不明显的负相关性。

多数磷块岩样品为轻稀土富集型, 其中 La 有时会超常富集, 从而造成 δCe 计算上的失真 (Shields et al., 2001), 为解决此问题, Bau 等 (1996) 引入了 Pr 异常系数 [$\delta\text{Pr} = 2\text{Pr}_N / (\text{Ce}_N + \text{Nd}_N)$] 的概念。由于 Pr 和 Nd 均为 +3 价, 在地质过程中不可能形成 Pr 和 Nd 的异常, 地质样品中 Ce 的负异常必然导致 $\delta\text{Pr} > 1$; 同时, 如果样品中 $\delta\text{Pr} = 1$, 则任何 Ce 的异常必由 La 的异常富集所致 (Bau et al., 1996)。图 5 可见, 新华和华南黑色岩系中磷块岩均落在 C2 区域内, 表明这些样品的 Ce 异常为真正的负异常。

磷块岩中常见的中稀土 (MREE) 富集亦会导致 δCe 计算上的失真 (Shields et al., 2001)。Holser (1997) 提出用 $2\text{Gd}_N / (\text{La}_N + \text{Lu}_N)$ 来估算 MREE 富集效应, 但磷块岩测定中常见的 La 偏高和包括 Lu 在内的重稀土 (HREE) 亏损 (见后文) 将会影响到该值的精确性。因此, Shields 等 (2001) 用 $\text{Dy}_N / \text{Sm}_N$ 替代磷块岩中 MREE 富集效应将会导致 $\text{Dy}_N / \text{Sm}_N < 1$ 。表 1 和图 6 (G) 中的磷灰岩, $\text{Dy}_N / \text{Sm}_N$ 均 > 1 , 且 δCe 和 $\text{Dy}_N / \text{Sm}_N$ 之间基本不存在相关性, 表明该磷块岩中 δCe 的计算没有受到 MREE 富集效应的明显影响。

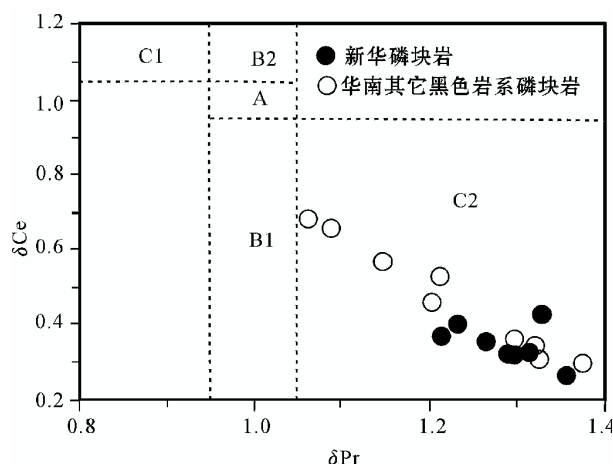


图 5 新华磷矿和华南下寒武统黑色岩系中磷块岩 δPr - δCe 图

图中 A—无异常区域; B1—正 La 异常导致视负 Ce 异常区域; B2—负 La 异常导致视正 Ce 异常区域; C1—真正正 Ce 异常区域; C2—真正负 Ce 异常区域 (据 Bau et al., 1996)

Fig. 5 δPr - δCe diagram of phosphorites from the Xinhua deposit and Lower Cambrian black rocks in South China
The definitions of δCe and δPr are shown in Table 1. ●—Phosphorites from the Xinhua deposit; ○—Phosphorites from black rocks of South China; A—Barren field; B1—Field of positive La anomalies causing apparent negative Ce anomalies; B2—Field of negative La anomalies causing apparent positive Ce anomalies; C1—Field of real positive Ce anomalies; C2—Field of real negative Ce anomalies (after Bau et al., 1996)

Ilyin (1998a; 1998b) 的研究表明: 磷块岩可形成于陆缘海 (peri-continental sea) 和陆表海 (epi-continental sea) 两种沉积盆地中, 前者多呈明显的 Ce 负异常, 且 Ce 异常程度与海水深度呈正比, 而后者多呈 Ce 正异常或无异常。其原因在于前者与大洋直接相连, 其中沉积的磷块岩继承了大洋中海水的 REE 组成特点, 而后者与大洋相对隔绝, 沉积的磷块岩的物质来源主要为周围大陆。对比而言, 新华磷块岩和华南黑色岩系中磷块岩可能均形成于陆缘海环境, 且新华磷块岩的形成深度较华南黑色岩系磷块岩的大。

3.3 Eu 异常

本文所分析磷块岩样品的 Eu 异常系数 [$\delta\text{Eu} = 2\text{Eu}_N / (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N)$] 见表 1, 可见大多数样品具不明显的 Eu 正异常, 少部分出现较高的 Eu 正异常, δEu 介于 0.98 ~ 2.40。同时, δEu 与稀土总量 (ΣREE) 基本不存在相关性 (图 6c)。

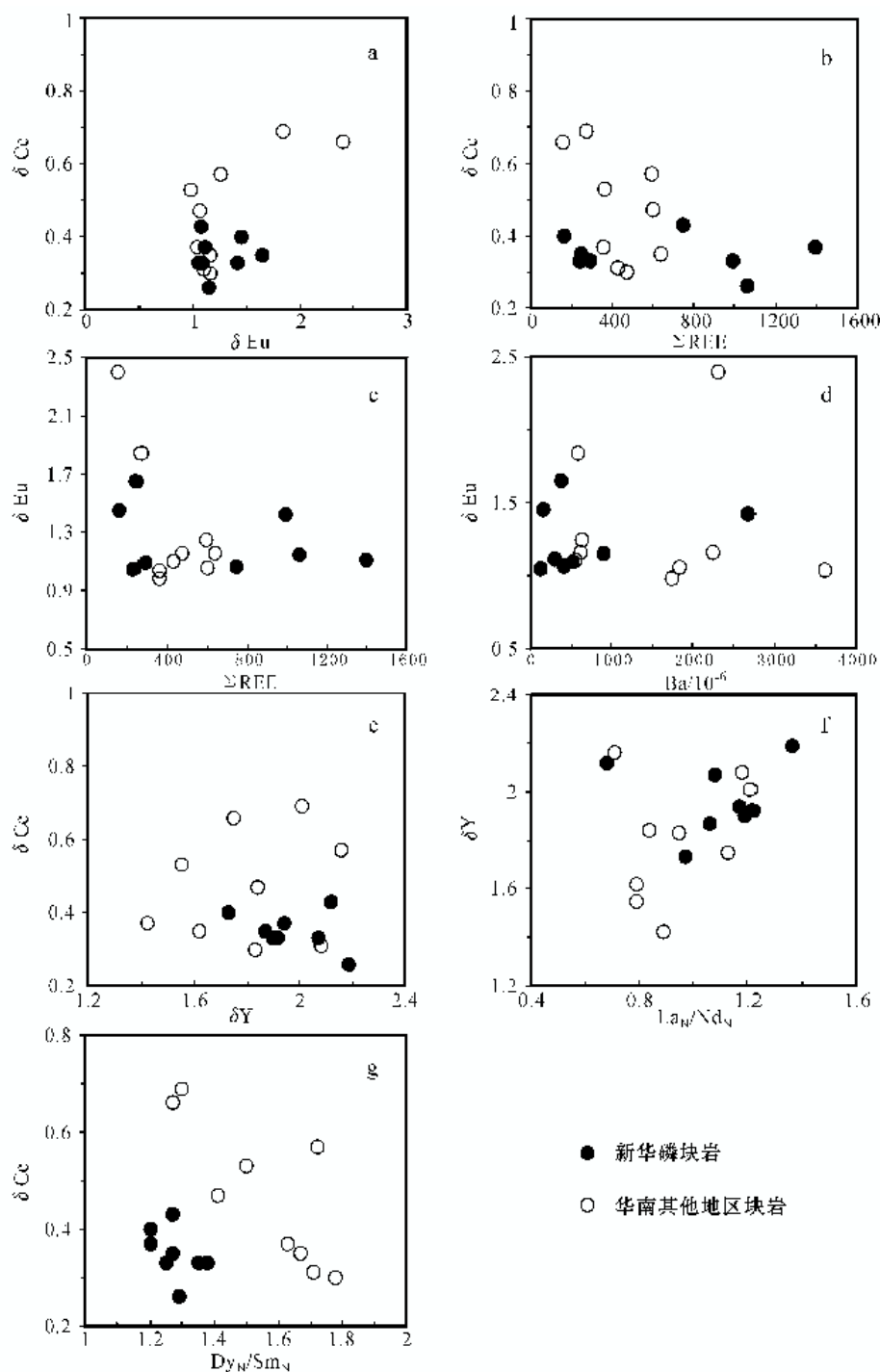


图 6 新华磷矿和華南下寒武统黑色岩系中磷块岩稀土元素各种参数相关图

a— δCe 和 δEu 相关图; b— δCe 和 ΣREE 相关图; c— δEu 和 ΣREE 相关图; d— δEu 和 Ba 相关图; e— δCe 和 δY 相关图;
f— La_N/Nd_N 和 δY 相关图; g— δCe 和 Dy_N/Sm_N 相关图

Fig. 6 Correlogram of various REE parameters of phosphorites from the Xinhua deposit and Lower Cambrian black rocks of South China

●—Phosphorites from the Xinhua deposit; ○—Phosphorites from black rocks of South China; a— δCe - δEu diagram; b— δCe - ΣREE diagram;
c— δEu - ΣREE diagram; d— δEu - Ba diagram; e— δCe - δY diagram; f— La_N/Nd_N - δY diagram; g— δCe - Dy_N/Sm_N diagram

与湘黔其他磷块岩中普遍出现的 Eu 负异常(杨卫东等,2001)完全不同,本研究中磷块岩的 REE 组成可能基本未受到后期成岩作用的影响,因为深埋成岩过程将导致磷块岩 Ce 的富集和 Eu 的亏损(Shields et al.,2001)。图 6a 所示的 δEu 和 δCe 之间微弱的相关性再次证实了这点。

Shields 等(2001)的研究显示,在 ICP-MS 分析中,Ba 的高含量可能会干扰 Eu 的测定,导致地质样品中 Eu 的正异常。但图 6d 可见,本次分析中 δEu 与 Ba 含量之间无相关性, $r^2 = 0.0016$,说明 Ba 的高含量并未对 δEu 的计算产生影响。

Mazumdar 等(1999)在印度 Krol Belt 地区下寒武统磷块岩中也发现了较明显的 Eu 正异常,他们认为样品中富含重晶石所致。但本区磷块岩中 δEu 与 Ba 之间极低的相关性基本排除了这种可能性。

Eu 是稀土元素中除 Ce 以外的唯一可变价元素, Eu^{3+} 可在一定条件下(如强还原和偏碱性)还原为 Eu^{2+} 。在正常海水中,Eu 只能以 Eu^{3+} 存在。因此,正常海水沉积物一般无明显的 Eu 异常,或具微弱的 Eu 负异常。海相沉积物中出现明显的 Eu 正异常一般有两种可能:①在沉积过程中有富含 Ca 长石类矿物的火山岩碎屑加入,因为富 Ca 长石多呈明显的 Eu 正异常;②沉积过程中有较高温和强还原性的热液加入,其中的 Eu^{2+} 可稳定存在(Sverjensky,1984)。新华矿区及其周围区域未发现任何火山岩,第一种可能基本可以排除,因此,新华磷块岩部分样品中出现明显的 Eu 正异常可能主要源于其沉积过程中较高温($>200^\circ\text{C}$)强还原热液的加入,这种热液最可能来源于海底沉积物中的建造水或盆地热卤水(Sverjensky,1984)。事实上,系统的流体包裹体 He-Ar 同位素组成研究清楚地显示华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿的成矿流体主要由建造水和正常海水组成(孙晓明等,2003)。

3.4 HREE 亏损

绝大部分下寒武统的磷块岩具有重稀土(HREE)亏损的特征(Ilyin,1998a;Shields et al.,2001),新华磷块岩亦如此。从图 3 和图 4 中可见:新华磷矿和华南其他地区磷块岩均出现较明显的 HREE 亏损,且前者更为明显。

关于下寒武统磷块岩 HREE 亏损的原因,MaArthur 等(1984)和 Ilyin(1998a;1998b)等认为是早寒武纪海水中 HREE 亏损的反映,而 Shields 等(2001)则认为后期风化蚀变是导致磷块岩中 HREE

亏损的主要因素,因为在风化淋滤过程中,REE 以带出为主,且 HREE 比 LREE 更容易从地质体中带出(Bonnoit-Courtois et al.,1989;Shields et al.,2001)。

为证明此点,Shields 等(2001)引入了 La 异常(La_N/Nd_N)和 Y 异常(δY)的概念,其中 δY 的计算方法是: $\delta\text{Y} = 2\text{Y}_N/(\text{Dy}_N + \text{Ho}_N)$,因为 Y^{3+} 的离子半径介于 Dy^{3+} 和 Ho^{3+} 之间。

磷块岩原始沉积物从海水中沉积后,其 REE 组成会受到深埋成岩作用和风化淋滤作用的影响,深埋成岩作用会导致 Ce、中稀土(MREE)的富集和 Eu 的亏损,并使 La 异常($\text{La}_N/\text{Nd}_N < 1.0$)和 Y 异常($\delta\text{Y} < 1.5$)逐渐减低,而由于四重组分效应的影响,在风化淋滤过程中,La、Gd 和 Y 相对于其他稀土元素倾向于留在地质体中,从而逐渐增加 La 异常($\text{La}_N/\text{Nd}_N > 1.0$)和 Y 异常($\delta\text{Y} > 2.0$)(Shields et al.,2001)。表 1 和图 6e、6f 中可见:①新华和华南其他地区磷块岩的 La_N/Nd_N 值多数 >1.0 ,而 δY 大多数 >1.5 ,表明其原始沉积物沉积后,导致 HREE 亏损的主要因素是后期的风化淋滤;②新华磷块岩的 La_N/Nd_N 和 δY 相对较高,表明其受到后期风化淋滤的影响可能相对较强;③本文磷块岩的 δY 和 δCe 之间不存在相关性,再次表明深埋成岩作用基本没有改变其 REE 组成;④本文磷块岩 La_N/Nd_N 值和 δY 间呈现一定的正相关关系,说明 La 和 Y 在磷块岩风化淋滤过程中的地球化学性状较为相似。

3.5 P 的来源

在(La_N/Yb_N)-REE 图(图 7)上,新华和华南其他地区磷块岩主要落在花岗岩区域,少部分落在玄武岩区域的碱性玄武岩范围附近。 SiO_2 - TiO_2 图解结果显示新华磷块岩和华南其他磷块岩的物源和火成岩有关(另文发表)。以上分析数据综合表明,这些磷块岩中的 P 可能主要来自陆缘海周围的花岗质陆壳,部分来自碱性玄武岩的风化淋滤。

4 主要结论

(1) 新华磷块岩的稀土元素总量(ΣREE)较高,变化较大, $164.23 \times 10^{-6} \sim 1395.01 \times 10^{-6}$ (平均 642.54×10^{-6}),轻重稀土分异明显,LREE/HREE 值介于 $5.04 \sim 6.52$ (平均 5.69)之间,而华南其他地区磷块岩的 ΣREE 和 LREE/HREE 分别为 $156.69 \times 10^{-6} \sim 637.41 \times 10^{-6}$ (平均 431.75×10^{-6})和 $3.17 \sim 6.95$ (平均 4.37)。

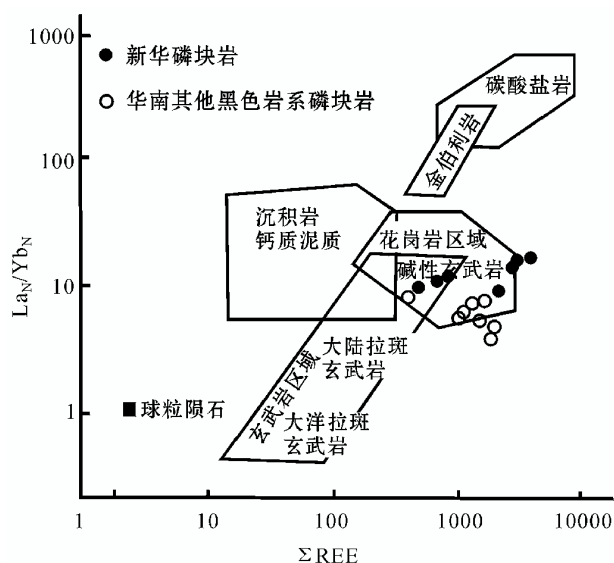


图 7 新华磷矿和華南下寒武统黑色岩系中磷块岩 La_N/Yb_N ΣREE 图解(据李胜荣等, 1995)

Fig. 7 La_N/Yb_N versus ΣREE diagram of phosphorites from the Xinhua deposit and Lower Cambrian black shale in South China (after Li et al., 1995)

(2) 新华磷块岩具明显的 Ce 负异常, $\delta Ce = 0.26 \sim 0.53$, 平均 0.35, 而华南其他磷块岩的 δCe 为 $0.30 \sim 0.66$, 平均 0.47, 表明它们均为典型海相沉积磷块岩, 主要形成于陆缘海环境, 且新华磷块岩形成的深度相对较深。

(3) 无论是新华磷块岩还是华南其他地区的磷块岩, 大多数样品都具不明显的 Eu 正异常, 少部分出现较高的 Eu 正异常, δEu 介于 $0.98 \sim 2.40$ 之间, 显示在这些磷块岩的成矿过程中可能有较高温 ($> 200^\circ C$) 强还原热液的加入。

(4) 新华磷块岩中 HREE 相对亏损, 且多数样品 $La_N/Nd_N > 1$, $\delta Y > 1.5$ 。 δY 与 δCe 之间不存在明显的相关性, 说明沉积后遭受了较强的风化淋滤作用, 而深埋成岩作用基本未改变其 REE 组成。

致 谢 本文野外工作得到中国科学院贵阳地化所胡瑞忠研究员和罗泰义研究员、贵州省织金县国土资源局姜华科长等的大力帮助; 实验部分得到香港大学地球科学系周美夫博士、研究实验室傅晓研究助理、漆亮高级工程师的指导, 谨此致谢!

References

Bau M and Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare earths in the Penge and Kuruman iron-formation, Transvaal Suergrupp, South

Africa [J]. Precambrian Research, 79: 37 ~ 55.

Bonnoit-Courtois C and Flicoteaux R. 1989. Distribution of rare-earth and some trace elements in Tertiary phosphorites from the Senegal Basin and their weathering products [J]. Chem. Geol., 75: 311 ~ 328.

Chen Q Y. 1995. Microbiological progress in genesis of phosphorite deposit [J]. Scientia Geologica Sinica, 30 (1): 153 ~ 157 (in Chinese with English abstract).

Fan D L, Liu T B, Y E J, et al. 1991. Biogeochemistry of black rock series during diagenetic and metallogenetic process [J]. Acta Petrologica Sinica, (2): 65 ~ 71 (in Chinese with English abstract).

Gan Z X, Wei T J and Wang L T. 1998. A overview of geological survey and mineral exploration in Guizhou [J]. Guizhou Geology, 15 (1): 79 ~ 87 (in Chinese with English abstract).

Holser W T. 1997. Evaluation of the application of rare-earth elements of paleoceanography [J]. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 132: 309 ~ 323.

Ilyin A V. 1998a. Rare-earth geochemistry of 'old' phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate [J]. Chem. Geol., 144: 243 ~ 256.

Ilyin A V. 1998b. Rare-earth element geochemistry of the Mesozoic phosphorites of the East European Platform, with applications to some problems of phosphogenesis [J]. Geochem. Int., 36: 489 ~ 495.

Liu J R. 1999. Discussion on comprehensive utilization of Xinhua phosphorite ore in Zhijin, Guizhou [J]. Guizhou Geology, 16 (3): 253 ~ 258 (in Chinese with English abstract).

Li S R and Gao Z M. 1995. REE characteristics of black rock series of the lower Cambrian Niutitang formation in Hunan-Guizhou Provinces, China, with a discussion on the REE patterns in marine hydrothermal sediments [J]. Acta Mineralogica Sinica, 15 (2): 225 ~ 229 (in Chinese with English abstract).

Li S R. 1994. The study on geochemistry of gold and silver and platinum in black rock series of Lower Cambrian in Hunan and Guizhou [Dissertation of post PhD] [D]. The Institute of Geochemistry of Chinese Academy of Science. 1 ~ 118 (in Chinese with English abstract).

Ma Arthur J M and Walsh J N. 1984. Rare earth geochemistry of phosphorites [J]. Chem. Geol., 47: 191 ~ 220.

Mazumdar A, Banerjee D M, Schidlowski M, et al. 1999. 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]. Chem. Geol., 156: 275 ~ 297.

Shields G and Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites [J]. Chem. Geol., 175: 29 ~ 48.

Sun X M, Wang M, Xu T, et al. 2003. He-Ar isotopic systematics of fluid inclusions in pyrites from PGE-polymetallic deposits in Lower Cambrian black rock series, Southern China [J]. Geological Journal of China Universities, 9 (4): 661 ~ 666 (in Chinese with English abstract).

Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution

- [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 67: 70 ~ 78.
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. *The Continental crust: Its composition and evolution* [M]. Oxford: Blackwell Scientific Press. 1 ~ 312.
- Tian S P. 2000. Phosphates characteristics and dispersion regulation [J]. *Geology of Chemical Minerals*, 22(1): 11 ~ 16 (in Chinese with English abstract).
- Wu C D and Chen Q Y. 1999. The genesis and geochemistry characteristics of phosphates of upper Sinian-Lower Cambrian, west Hunan [J]. *Scientia Geologica Sinica*, 34(2): 213 ~ 222 (in Chinese with English abstract).
- Wu X H, Han Z J, Cai J F, et al. 1999. Phosphorites in Guizhou [M]. Beijing: Geol. Pub. House (in Chinese with English abstract).
- Yang W D, Xiao J K, Yu B S, et al. 2001. Phosphorites sedimentology, geochemistry and sustainable development of Yunnan and Guizhou [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 1 ~ 106 (in Chinese).
- Ye L J, Chen Q Y, Zhao D X, et al. 1989. The phosphorites of China [M]. Beijing: Science Press. 1 ~ 339 (in Chinese with English abstract).
- Yi C Y, Gao L Z and Xing Y S. 2002. Advance in the study of permineralized biota of Doushantuo Stage in Weng'an, Guizhou Province and their geological significance [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 23(1): 47 ~ 54 (in Chinese with English abstract).
- Yi C Y, Gao L Z and Yue Z. 2003. New advance in the study of the Sinian Doushantuo acritach genus *Tianzhushanian* [J]. *Geological Bulletin of China*, 22(2): 87 ~ 94 (in Chinese with English abstract).
- Zhang A Y, Wu D M, Guo L N, et al. 1987. Marine black shale formation geochemistry and mineralogenetic significance [M]. Beijing: Science Press. 1 ~ 240 (in Chinese).
- Zhang Y Y. 1974. The geological characteristics of some phosphorite deposit in Guizhou and the smelting experiments on selected ore [A]. The collections of national geological meeting essays of the rare elements (Vol. 1) [C]. Beijing: Geol. Pub. House. 308 ~ 314 (in Chinese).
- (1): 153 ~ 157.
- 范德廉, 刘铁兵, 叶杰, 等. 1991. 黑色岩系成岩成矿过程中的生物地球化学作用 [J]. *岩石学报*, (2): 65 ~ 71.
- 甘朝勋, 韦天蛟, 王立亭. 1998. 贵州省地质与矿产调查史略(下) [J]. *贵州地质*, 15(1): 79 ~ 87.
- 刘家仁. 1999. 试谈织金磷矿的综合利用问题 [J]. *贵州地质*, 16(3): 253 ~ 258.
- 李胜荣. 1994. 湘黔地区下寒武统黑色岩系金铂族元素地球化学研究 [博士论文] [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所. 1 ~ 118.
- 李胜荣, 高振敏. 1995. 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*, 15(2): 225 ~ 229.
- 孙晓明, 王敏, 薛婷, 等. 2003. 华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿中黄铁矿流体包裹体 He-Ar 同位素体系 [J]. *高校地质学报*, 9(4): 661 ~ 666.
- 田升平. 2000. 中国磷矿基本特征及分布规律 [J]. *化工矿产地质*, 22(1): 11 ~ 16.
- 吴朝东, 陈其英. 1999. 湘西磷块岩的岩石地球化学特征及成因 [J]. *地质科学*, 34(2): 213 ~ 222.
- 吴祥和, 韩至钧, 蔡继锋, 等. 1999. 贵州磷块岩 [M]. 北京: 地质出版社. 1 ~ 124.
- 杨卫东, 肖金凯, 于炳松, 等. 2001. 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. 1 ~ 106.
- 叶连俊, 陈其英, 赵东旭, 等. 1989. 中国磷块岩 [M]. 北京: 科学出版社. 1 ~ 339.
- 尹崇玉, 高林志, 邢裕盛. 2002. 贵州瓮安陡山沱期矿化生物群的研究进展和意义 [J]. *地球学报*, 23(1): 7 ~ 54.
- 尹崇玉, 高林志, 岳昭. 2003. 震旦纪陡山沱期疑源类 *Tian Zhushania* 属研究进展 [J]. *地质通报*, 22(2): 87 ~ 94.
- 张爱云, 伍大茂, 郭丽娜, 等. 1987. 海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义 [M]. 北京: 科学出版社. 1 ~ 240.
- 张永源. 1974. 贵州某含稀土磷块岩矿床地质特征及矿石选冶实验 [A]. 见: 全国稀有元素地质会议论文集(第一集) [C]. 北京: 地质出版社. 308 ~ 314.

附中文参考文献

陈其英. 1995. 磷块岩形成过程中的生物作用 [J]. *地质科学*, 30

Rare Earth Elements Geochemistry and Genesis of Xinhua Large-size Phosphorite Deposit in Western Guizhou

Wang Min¹, Sun Xiaoming^{1,2} and Ma Mingyang¹

(1 Department of Earth Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China;

2 National Key Laboratory of Metallogenesis, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)

Abstract

Zhijin County in western Guizhou is one of the most important phosphorite-producing areas in China. To further investigate the genesis of the Xinhua phosphorite deposit in this area, the authors systematically analyzed REE composition of this deposit by ICP-MS method. For comparison, phosphorites from Lower Cambrian black rocks in such areas of South China as Zunyi of Guizhou and Zhangjiajie of Hunan were also analyzed. Some con-

clusions can be reached from the analytical data: ① The Xinhua phosphorite possesses quite high and rather varied total rare earth elements (ΣREE), which vary between 164.23×10^{-6} and 1395.01×10^{-6} , averaging 642.54×10^{-6} , and marked differentiation between light and heavy rare earth elements. The $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ values vary between 5.04 and 6.52, while the ΣREE and $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ values of the Zunyi and Zhangjiajie phosphorites are $156.69 \times 10^{-6} \sim 637.41 \times 10^{-6}$ (431.75×10^{-6} on average) and 3.17 ~ 6.95 (4.37 on average) respectively. ② Phosphorites from Xinhua, Zunyi and Zhangjiajie all show remarkable negative Ce anomalies. Besides, the Xinhua phosphorite possesses lower δCe , varying between 0.26 and 0.53 (0.35 on average), while δCe of phosphorites from Zunyi and Zhangjiajie are 0.30 ~ 0.66, averaging 0.47, suggesting that phosphorites are exclusively typical marine sediments mainly deposited in ancient pericontinental seas, and the depositional position of the Xinhua phosphorite might be relatively deep. ③ Most phosphorites from Xinhua, Zunyi and Zhangjiajie possess indistinct positive Eu anomalies, with only a few samples assuming marked anomalies. δEu vary between 0.98 and 2.4, suggesting that hot ($>200^\circ\text{C}$) and strong reductive hydrothermal fluids might have been involved in the formation of phosphorites. ④ The Xinhua phosphorite is relatively depleted in HREE, whereas $\text{La}_\text{N}/\text{Nd}_\text{N}$ and δY of most samples are higher than 1 and 1.5. Besides, there exists no correlation between δY and δCe , implying that phosphorites were subjected to quite strong weathering and leaching processes, and deep buried rock-forming processes have not remarkably changed the REE composition. ⑤ Phosphorus in the phosphorites might have mainly been derived from weathering and leaching of granitic continents and alkaline basalts around the ancient pericontinental seas.

Key words: geochemistry, phosphorite, rare earth elements (REE), Lower Cambrian black rocks, Zhijin, western Guizhou

<http://www.kcdz.ac.cn/>