

川南马边黄家坪地区下寒武统麦地坪组磷块岩稀土元素地球化学特征及成因机制

李佐强, 陈敏, 卢君勇, 阳开龙, 张芹贵, 唐茂林

(四川省地质矿产勘查开发局二零七地质队, 四川 乐山 614000)

摘要: 早寒武世梅树村期, 上扬子地台发生了大规模的成磷事件, 磷块岩作为这一事件的产物, 其沉积环境与成因机制尚不明确。为更好理解磷酸盐富集的沉积环境和形成机理, 本文对马边黄家坪地区下寒武统麦地坪组磷块岩地球化学特征进行了研究。研究表明, 磷块岩样品 ΣREE 与 P_2O_5 具明显正相关, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 和 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 分别为 0.98~1.61 和 0.93~1.39, 均指示了 REE 的富集受早期成岩吸附作用影响, 磷块岩较好地保留了稀土元素原始分馏特征; 具有明显的 Ce 负异常 (Ce/Ce^* 均值为 0.44), 且磷块岩内未见草莓状黄铁矿, 指示其沉积于氧化/次氧化水体; Y/Ho 值 (均值为 65) 与现代含氧海水 Y/Ho 值一致, 表明磷酸盐来源于原始氧化海水; 且 Eu 具弱负异常 (Eu/Eu^* 平均值 0.9), 指示磷块岩形成未受热水活动影响; 稀土元素配分模式呈“帽子型”, 指示磷块岩形成受水岩沉积界面 Fe-氧化还原泵作用控制。综合上述发现, 并结合早寒武世海洋存在高度分层的氧化还原结构及广泛发育上升流, 磷块岩是通过铁氢氧化物氧化还原过程中释放的磷酸盐进入浅水区, 并在浅埋藏过程, 受生物降解作用和铁氢氧化物还原释放形成磷酸盐富集, 磷酸盐和 Ca^{2+} 结合形成磷灰石富集的过程。

关键词: 磷块岩; 稀土元素; 氧化还原环境; 麦地坪组

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.01.010

中图分类号: P618 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 01-0075-13

早寒武世梅树村期, 在滇东以及川中地区的梅树村组 (相当层位称渔户村组、麦地坪组、戈仲伍组等) 形成一系列的近南北向展布的“昆阳式”磷矿床, 构成规模庞大的川滇磷成矿带^[1]。前人对川滇磷成矿带磷矿床开展了诸多相关研究工作, 从磷块岩沉积古地理条件^[2]、层序地层演化^[3]、矿床地质特征^[1]、生物成磷作用^[4]、沉积地球化学^[5]、古海洋氧化还原环境^[6-7] 等方面进行了研究和探讨, 在川滇地区磷块岩的成磷沉积环境、成磷物质来源、成磷作用机制和多阶段成矿模式等方面积累了丰富的研究成果。磷块岩的地球化学特征在磷矿成因分析和理解古海洋的氧化还原环境方面有着重要作用^[6,8-9]。四川境内马边—雷波广泛分布下寒武统麦地坪组磷块岩, 但鲜有关于沉积地球化学特征方面的报导, 仅张珂等^[10] 对马边铜厂埂磷矿床稀土元素特征进行了初步探讨, 认

为成矿过程中底层水与孔隙水处于氧化一次氧化状态, 且成矿过程伴随有海底热液活动。

同时, 磷作为控制大洋生产力的限制性营养元素, 磷循环在调节海洋—大气系统的氧化还原状态与生态系统的长期反馈机制中有着重要作用, 探究磷矿床的沉积环境及成因机制, 也有助于更好地理解同时期海洋的氧化还原状态^[7]。近年来, 同属“昆阳式”磷矿的织金地区梅树村期戈仲伍组超常富集稀土的磷块岩引起了广泛关注, 其稀土氧化物储量可达 $144.6 \times 10^4 \text{ t}$ 。前人对于织金地区矿床沉积地质特征、稀土赋存状态及规律、富集机制等已有大量研究^[5,11-14], 但对于同一沉积期及同一相邻地缘形成的品位基本一致的磷块岩, 织金与马边地区磷块岩中稀土含量却相差甚远, 两者在磷块岩形成过程中稀土富集方面是否存在差异性。因此, 本文系统采集了马边黄家坪磷矿

收稿日期: 2022-05-18; 修回日期: 2022-06-10

基金项目: 四川省政府性投资地质勘查项目《四川省乐山市马边彝族自治县黄家坪磷矿普查》(DZ202105)

作者简介: 李佐强 (1995-), 男, 硕士, 主要从事地质调查及矿产勘查工作。

通信作者: 陈敏 (1985-), 男, 高级工程师, 主要从事矿产勘查及评价工作。

区麦地坪组含磷岩系样品，进行矿床地球化学特征分析，辅以岩芯及薄片观察，探讨马边地区麦地坪组磷块岩的稀土元素富集特征、沉积环境条件及成因机制。

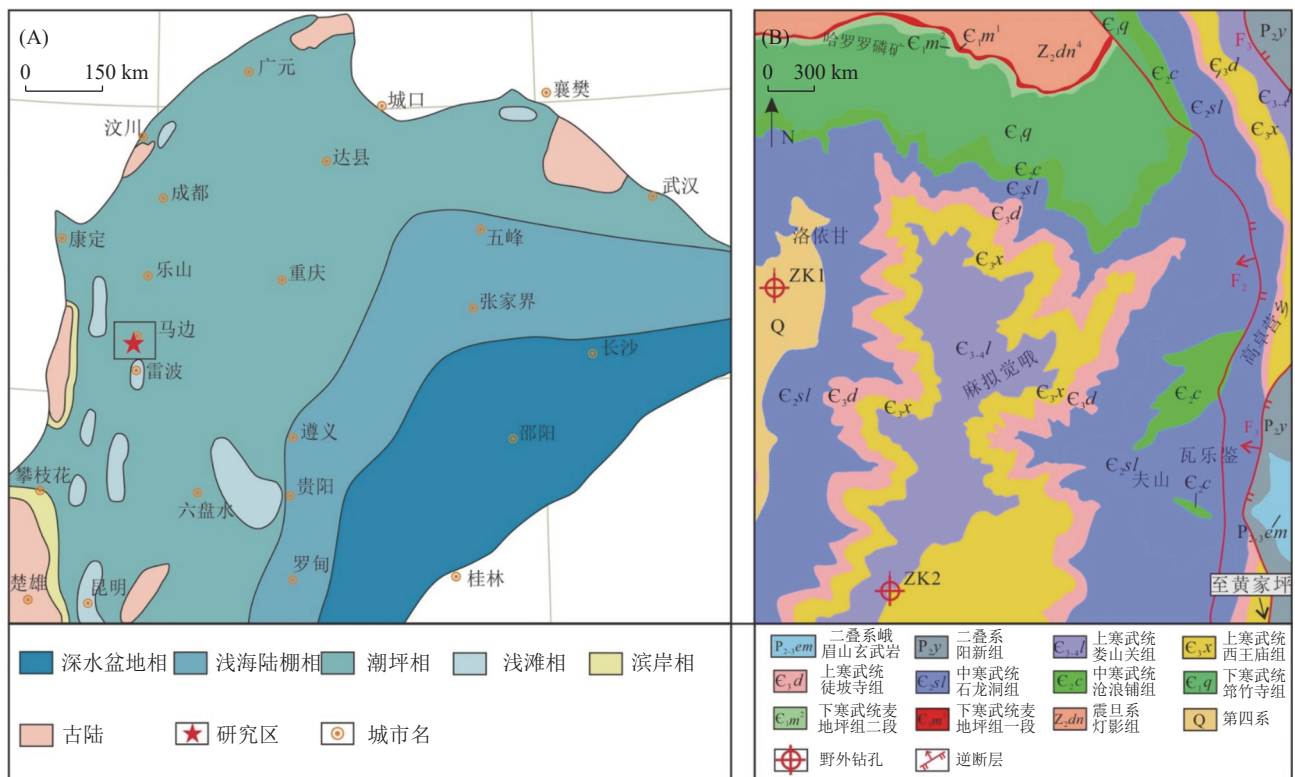
1 地质背景

1.1 区域地质

位于上扬子地块的四川盆地，其发育受周缘地块的裂解和基底构造运动影响。新元古代扬子板块西缘发育康滇裂谷，南缘发育南华裂谷，整体处于拉张构造背景，至南华纪晚期拉张裂谷活动逐渐减弱^[15]。在雷波—永善地区下寒武统麦地坪组受裂谷盆地拉张不均匀沉降，呈隆、凹相间古地理格局，是新元古代裂谷盆地的延续^[16]。震旦纪后中上扬子地块已逐步形成稳定的碳酸盐台

地，四川盆地整体属稳定克拉通内发育的拗陷盆地^[17]。麦地坪组沉积期，前人针对中上扬子地区古地理重建表明，自北西向南东方向可划分出碳酸盐台地相、过渡陆棚相及深水盆地相（图 1A），其西缘沿康滇古陆一带发育潮坪-浅滩-滨岸相，磷块岩集中富集于潮坪相潮下海湾地带，构成我国著名的成矿时期和磷矿成矿带^[1,18]。

研究区位于马边彝族自治县高卓营乡黄家坪磷矿区。自新生代以来，受印度板块俯冲产生南东向构造脱逸，马边—雷波地区发育大量南北向断裂，主要断于古生代—中生代地层^[19]。区内出露的主要地层最老为震旦系上统灯影组，最新为寒武系上统娄山关组。西部构造相对稳定，褶皱发育，仅东部受区域次级断裂影响，导致二叠系地层逆冲至地表与寒武系地层呈断层接触（图 1B）。



A. 中上扬子区早寒武统梅树村期沉积古地理图（据文献 [18] 修改）；B. 马边黄家坪磷矿区地质简图

图 1 研究区区域地质背景

Fig.1 Regional geological background map of the study area

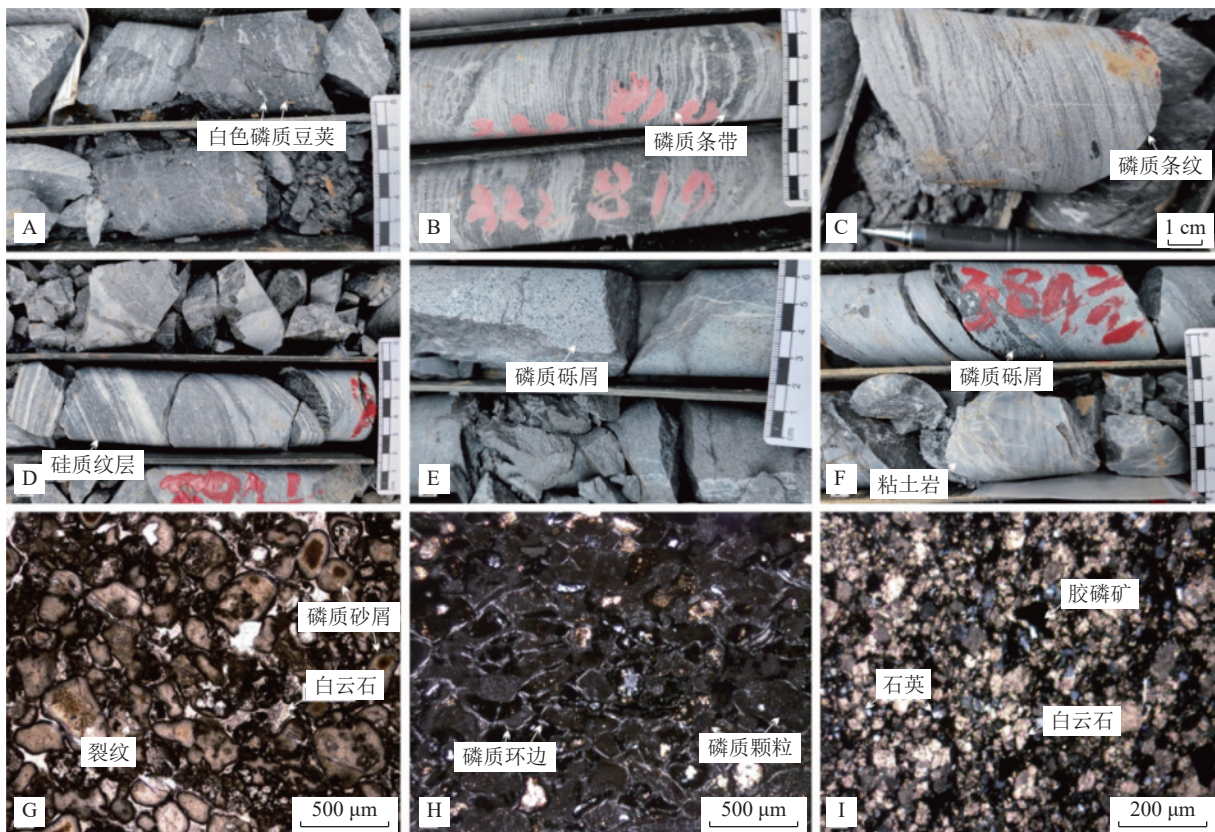
1.2 矿床地质特征

麦地坪组磷矿层在地表出露研究区北部，倾向为 166~184°，倾角为 18~28°，向深部延伸稳定，钻孔 ZK1、ZK2 均在深部揭露矿体（图 1B），且磷矿层结构一致。麦地坪组底部含磷砂屑白云

岩与下伏灯影组四段含硅质团块微晶白云岩呈整合接触，与上覆筇竹寺组一段底部含黄铁矿炭质泥岩平行不整合接触^[1]。含矿层麦地坪组一段总厚度约 21.2~24.1 m，岩性为深灰色-灰黑色块状砂屑磷块岩（图 2A）、条纹条带状砂屑磷块岩

(图 2B)，夹少量薄层状含磷粉-细晶白云岩(图 2C)，偶夹硅质透镜体及硅质条带(图 2D)。顶、底板岩性为含磷质砂砾屑白云岩，磷质砾屑多杂乱分布，无明显定向特征(图 2E)，偶见磷质呈条纹状断续分布，条纹密集时可达工业品味。磷矿层可进一步细分出上、下两个矿层，其中下矿层多发育致密块状磷块岩，厚度约 11.1~12.8 m，在高品位的磷矿中普遍发育白色凝胶状磷质豆荚体，豆荚体长轴方向具定向性(图 2A)，多发育冲刷面构造、正粒序层理、微波状层理；上矿层则多见条纹条带状磷块岩，厚度约 5.5~7.1 m，多发育微波状层理、平行层理。中部夹一层含磷白云岩及水云母粘土岩(图 2F)，厚约 10 cm 的薄层水云母粘土岩在区域上广泛发育，属全区内的标志夹层。

磷块岩的矿石矿物主要为隐晶质胶磷矿砂、砾屑(图 2G、2H)，呈黄棕色-灰黑色，常见呈凝胶状、球粒状、鲕粒状产出，尚有少量的陆源碎屑颗粒及黏土矿物等。磷质砂屑长轴方向具一定定向性，砂屑呈次圆-圆状，分选较好，且在砂屑颗粒内部多发育裂纹，表明磷质沉积物形成后受到强水动力机械搬运破碎。局部高品位砂屑磷质颗粒周缘普遍发育等厚纤维状磷质包壳，属第一世代胶结物，后期孔隙再次被微泥晶的磷质或白云质胶结物充填，属第二世代胶结物。部分磷含量低的粉晶-细晶白云岩夹层多见细小陆源石英颗粒、粘土及炭质物，胶磷矿呈隐晶质集合体不规则状，分布于白云石颗粒间，含量约为 10%~20%(图 2I)。



A. 致密块状磷块岩，发育白色磷质豆荚体；B. 条纹条带状磷块岩；C. 纹层状含磷白云岩，发育微波状层理；D. 薄层状硅质白云岩，发育硅质纹层；E. 含磷质砂砾屑白云岩，砾屑杂乱分布；F. 含磷水云母粘土岩；G. 砂屑磷块岩，充填物为泥晶胶磷矿及亮晶白云石，砂屑颗粒内部发育裂纹，(-)；H. 砂屑磷块岩，发育磷质鲕粒结构，磷质颗粒周缘发育磷质环边包壳，长轴具定向性，(+); I. 含磷粉-细晶白云岩，(+)

图 2 马边黄家坪地区磷矿层岩芯及镜下矿物特征

Fig.2 Phosphorite core and microscopic mineral characteristics in Huangjiaping area of Mabian County

2 样品采集及分析方法

本次分析样品采自工区西部(ZK1)、南部(ZK2)两口钻孔的磷矿层岩心(位置见图 1B)，

针对磷矿层岩性及组构变化特征的不同，采集麦地坪组顶、底板含磷白云岩(ZK2-1、ZK2-5)、矿层磷块岩(ZK1-1、ZK1-2、ZK1-4、ZK1-5、

ZK2-2、ZK2-3、ZK2-4、) 及夹矸层水云母粘土岩 (ZK1-3) 样品共计 10 件。挑选无脉体蚀变影响的岩芯样品, 进行全岩主、微量、稀土元素分析, 选择部分样品磨制光学薄片观察微观岩石学特征。本次所有样品前期处理以及测试工作均由四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心完成。薄片鉴定分析仪器为 Nikon E600 POL+偏光显微镜, 主量元素分析采用 X 射线荧光光谱分析法 (XRF), 样品用 LiNO₃ 溶液进行溶解, 所有氧化物的检测限为 0.01%, 分析误差小于 3%; 微量元素和稀土元素分析采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS), 样品 (50 mg) 用氢氟酸和硝酸混合溶液完全溶解, 具体分析方法参照 Qi 等^[20], 分析精度优于 5%。

稀土元素异常值指标 Ce/Ce*、Eu/Eu*、Pr/Pr* 的计算遵循如下公式^[21]: $Ce/Ce^* = 2Ce_N / (La_N + Nd_N)$; $Eu/Eu^* = 2Eu_N / (Sm_N + Gd_N)$; $Pr/Pr^* = 2Pr_N / (Ce_N + Nd_N)$ 。N 为澳大利亚后太古代页岩标准化^[22]。

表 1 马边黄家坪地区磷块岩及围岩主量 (%)、微量和稀土元素 ($\times 10^{-6}$) 分析结果

Table 1 Analysis results of major (%), trace and rare earth elements ($\times 10^{-6}$) of phosphorite and surrounding rocks in Huangjiaping area of Mabian County

样品编号	ZK1-1	ZK1-2	ZK1-3	ZK1-4	ZK1-5	ZK2-1	ZK2-2	ZK2-3	ZK2-4	ZK2-5
岩性	磷块岩	磷块岩	水云母粘土岩	磷块岩	磷块岩	含磷砂屑白云岩	磷块岩	磷块岩	磷块岩	含磷砂屑白云岩
P ₂ O ₅	18.87	16.06	4.33	29.03	24.63	5.37	14.97	16.28	17.25	7.15
SiO ₂	4.22	26.36	49.40	7.17	5.05	12.03	12.84	21.45	11.13	8.41
TiO ₂	0.01	0.07	0.18	0.02	0.02	0.04	0.07	0.08	0.02	0.02
TFe ₂ O ₃	0.22	0.57	1.70	0.20	0.17	0.47	1.56	1.28	0.19	0.37
MnO	0.09	0.06	0.01	0.04	0.05	0.17	0.10	0.05	0.05	0.07
Al ₂ O ₃	0.12	4.21	18.42	0.97	0.27	1.10	1.49	8.78	0.88	0.67
MgO	11.39	6.64	4.12	5.49	7.90	16.20	10.53	7.10	10.76	16.60
CaO	38.63	29.15	6.76	43.04	41.94	29.14	33.63	28.16	36.21	31.07
Na ₂ O	0.06	0.12	0.46	0.10	0.07	0.08	0.29	0.50	0.12	0.09
K ₂ O	0.08	2.04	7.79	0.26	0.13	0.50	0.52	3.31	0.32	0.29
TFe ₂ O ₃	0.22	0.57	1.70	0.20	0.17	0.47	1.56	1.28	0.19	0.37
F	1.22	1.36	1.36	2.31	2.04	0.43	1.14	1.68	1.30	0.57
Cl	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03
LOI	26.54	16.51	3.58	14.92	20.09	35.64	25.13	13.39	24.70	36.45
V	3.14	10.50	14.40	10.10	11.90	6.48	15.10	16.20	19.30	22.70
Cr	9.94	17.70	17.30	17.30	23.60	13.30	13.20	20.20	26.30	25.20
Co	1.03	2.19	3.99	1.07	0.75	1.69	2.64	1.78	1.57	1.67
Ni	4.00	11.00	24.60	3.40	3.32	7.26	10.20	25.40	4.85	3.41
Cu	2.15	6.82	16.10	3.36	2.32	4.12	5.94	8.94	2.45	3.14
Zn	4.06	10.50	7.49	10.60	3.32	42.10	18.70	61.90	4.94	61.80
Rb	1.67	24.50	116.00	3.55	1.65	8.89	12.20	52.00	5.87	7.14
Sr	325.0	370.0	149.00	711.0	615.0	116.00	319.0	376.0	442.0	189.00
Zr	6.08	52.60	221.00	13.70	7.68	26.50	24.90	116.0	16.60	13.20
Ba	72.70	203.0	371.00	314.0	243.0	181.00	182.0	629.0	266.0	120.00
Pb	4.74	13.90	36.90	7.86	5.48	74.70	79.50	26.30	5.89	12.60
Th	0.56	6.78	46.20	3.59	0.83	1.54	1.79	18.30	3.40	1.20
U	5.31	7.57	3.74	14.10	14.70	2.91	6.00	9.15	10.50	2.88
La	17.00	32.30	34.90	17.70	22.40	13.90	16.90	44.50	13.50	11.50
Ce	14.90	51.70	74.10	11.40	11.90	16.00	19.80	73.80	10.30	11.00

3 磷块岩地球化学特征

3.1 主量元素

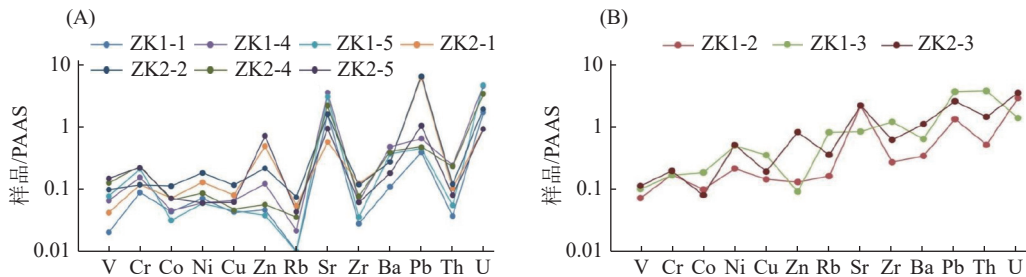
研究区磷矿石及围岩中主量元素主要含 P₂O₅、CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃ 和 F (见表 1), 其中磷块岩 P₂O₅ 含量为 14.97%~29.03%, 通常含较高的 CaO (28.16%~43.04%), 中等 MgO 含量 (5.49%~11.39%), F 含量为 1.14%~2.31%, 磷块岩中 P₂O₅ 与 CaO、F 呈显著的正相关关系。值得注意的是, SiO₂ 含量具有较大差异 (4.22%~26.36%), ZK1-2、ZK2-3 两个磷块岩样品 SiO₂ 含量明显较高, 分别为 26.36% 和 21.45%, 且其 Al₂O₃、TiO₂、NaO、K₂O 的含量也显著高于其余样品, 反映其受到强烈的陆源碎屑物质输入影响。未受碎屑影响的磷块岩 SiO₂ 含量较低, 均值为 8.08%。水云母粘土岩 (ZK1-3) 的 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、NaO、K₂O 的含量显著高于其余样品, 但具较低的 CaO 和 MgO 含量特征。

样品编号	ZK1-1	ZK1-2	ZK1-3	ZK1-4	ZK1-5	ZK2-1	ZK2-2	ZK2-3	ZK2-4	ZK2-5
岩性	磷块岩	磷块岩	水云母粘土岩	磷块岩	磷块岩	含磷砂屑白云岩	磷块岩	磷块岩	磷块岩	含磷砂屑白云岩
Pr	2.49	6.18	8.01	2.38	2.59	2.47	2.65	8.19	1.92	1.82
Nd	11.70	25.20	33.00	11.30	12.50	10.90	11.50	33.50	9.01	8.18
Sm	2.27	5.15	7.46	2.17	2.34	2.16	2.28	7.11	1.70	1.55
Eu	0.47	0.60	0.41	0.44	0.66	0.39	0.43	0.74	0.34	0.35
Gd	2.66	5.28	7.23	2.70	3.11	2.28	2.46	7.05	2.20	1.80
Tb	0.37	0.80	1.19	0.37	0.41	0.33	0.34	1.11	0.32	0.26
Dy	2.22	4.99	7.88	2.55	2.86	1.99	2.08	7.06	2.14	1.56
Y	28.70	50.60	60.40	44.70	50.20	20.70	24.10	64.70	33.50	18.30
Ho	0.48	1.04	1.66	0.62	0.68	0.41	0.45	1.51	0.50	0.32
Er	1.34	3.20	5.46	1.88	2.02	1.16	1.29	4.63	1.52	0.94
Tm	0.15	0.41	0.84	0.21	0.23	0.14	0.15	0.64	0.19	0.11
Yb	0.78	2.44	5.73	1.16	1.14	0.80	0.87	4.08	1.02	0.63
Lu	0.09	0.31	0.80	0.15	0.14	0.10	0.11	0.53	0.13	0.08
∑REE+Y	85.62	190.20	249.06	99.72	113.17	73.73	85.40	259.15	78.29	58.40
Y/Ho	59.67	48.65	36.39	72.56	74.26	50.61	53.67	42.85	66.47	56.66
Ce/Ce*	0.47	0.82	0.99	0.36	0.31	0.59	0.64	0.86	0.42	0.51
Eu/Eu*	0.89	0.54	0.26	0.84	1.12	0.83	0.84	0.49	0.80	0.96
Y/Y*	2.22	1.77	1.33	2.84	2.88	1.83	1.99	1.58	2.57	2.06
Pr/Pr*	1.06	1.00	0.95	1.13	1.13	1.07	1.02	0.97	1.10	1.09
La _N /Sm _N	1.09	0.91	0.68	1.19	1.39	0.93	1.08	0.91	1.15	1.08
Dy _N /Sm _N	1.16	1.15	1.25	1.39	1.45	1.09	1.08	1.18	1.49	1.19
Ba/Nd	6.21	8.06	11.24	27.79	19.44	16.61	15.83	18.78	29.52	14.67
Ba/Sm	32.03	39.42	49.73	144.70	103.85	83.80	79.82	88.47	156.47	77.42

3.2 微量元素

研究区磷矿石及围岩中微量元素含量见表 1。为更直观了解样品微量元素的富集亏损特征，本文针对磷块岩及围岩的微量元素进行 PAAS (post Archean Australian shale) 标准化^[22]，标准化配分模式见图 3。未受陆源碎屑影响的磷块岩及含磷白云岩标准化配分模式变化趋势基本一致 (图 3A)，所有样品都强烈富集 Sr、U，个别样品富集 Pb，表明其成因上有密切联系。磷块岩的 Sr 平均值

(451×10^{-6}) 显著高于页岩平均值 (200×10^{-6})，但顶底板白云岩又低于磷块岩中 Sr 含量，可能是在成岩过程中，Sr 常以类质同象的方式进入磷灰石矿物晶格，造成磷块岩中 Sr 含量显著富集^[6]。而在受陆源碎屑强烈影响的磷块岩和水云母粘土岩内，Sr、Pb、Th、U 元素都较为富集 (图 3B)，并且其磷块岩 (ZK1-2、ZK2-3) 内 Zr、Th、Co、Ni、Ba 含量显著高于正常磷块岩。



A. 未受陆源碎屑影响样品；B. 受陆源碎屑强烈影响样品；PAAS 标准化采用^[22]

图 3 马边黄家坪地区磷块岩及围岩微量元素 PAAS 标准化配分模式

Fig.3 Standardized distribution model of trace elements (PAAS) in phosphorite and surrounding rocks in Huangjiaping area of Mabian County

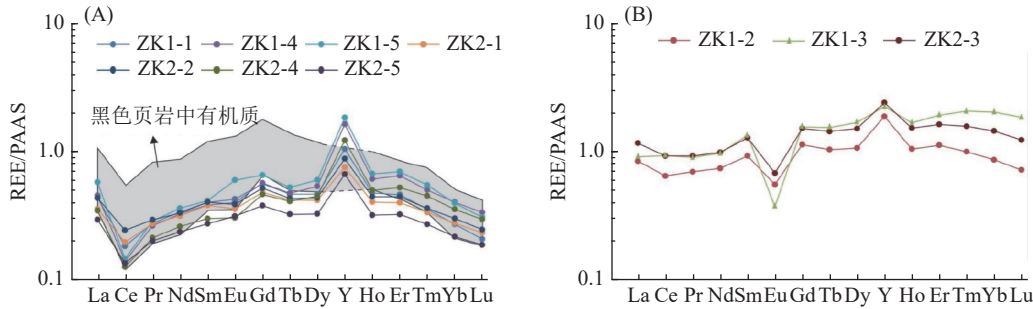
3.3 稀土元素

研究区磷矿石及围岩稀土元素含量见表 1。磷块岩 (ZK1-2、ZK2-3) 及水云母粘土岩 (ZK1-3)

样品的 Al、Zr、Th 含量普遍较高，反映受陆源碎屑输入影响强烈，而稀土元素通常集中分布在碎屑矿物内，也造成稀土元素总量 (Σ REE) 显著高

于其余样品 (表 1), 并且不能用来反映海水沉积时的氧化还原状态, 因此进行稀土元素特征分析时将其单独剔除。针对磷块岩及围岩的稀土元素进行了 PAAS (澳大利亚后太古代页岩) 标准化^[22], 稀土标准化配分模式见图 4。磷矿层及顶、底板白云岩的稀土元素配分模式均显示轻稀土 (LREE) 和重稀土 (HREE) 相对亏损、中稀土 (MREE) 明显富集, 由此产生的“帽型”配分图, 具明显负 Ce 异常、微弱 Eu 负异常、正 Y 异常特征 (图 4A)。受陆源碎屑强烈影响的磷块岩和水云母粘土岩样品配分模式基本一致, 总体呈“左倾”特征, 均显示无明显 Ce 异常、强烈 Eu 负异常、正 Y 异常特征 (图 4B)。

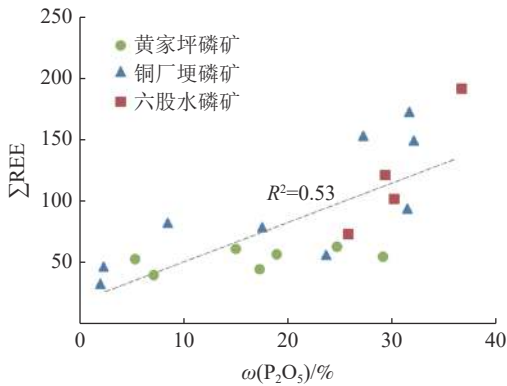
各类样品的 ΣREE 含量有所差异, 磷块岩中



A. 未受陆源碎屑影响样品, 下寒武统牛蹄塘组黑色页岩中有机质稀土元素数据引自^[24]; B. 受陆源碎屑强烈影响样品; PAAS 标准化采用^[22]

图 4 马边黄家坪地区磷块岩及围岩稀土元素 PAAS 标准化配分模式

Fig.4 Standardized distribution model of rare earth elements (PAAS) in phosphorite and surrounding rocks in Huangjiaping area of Mabian County



铜厂坝磷矿数据引自^[10], 六股水磷矿数据引自^[23]

图 5 马边地区含磷岩系样品稀土元素与 P_2O_5 相关性
Fig.5 Correlation between REE and P_2O_5 of phosphorous rock series in Mabian area

ΣREE 含量为 $78.29\sim 113.17\times 10^{-6}$, 均值为 92.44×10^{-6} , 远低于 PAAS 值 (210.00×10^{-6}), 顶底板白云岩 ΣREE 含量更低, 为 $58.40\sim 73.73\times 10^{-6}$ 。本文收集了马边地区磷矿床的稀土元素数据^[10,23], 结合我们的分析结果, 显示 P_2O_5 含量与 ΣREE 有较好的正相关关系 ($R^2=0.53$, 图 5)。磷块岩及白云岩 Ce 元素均呈现负异常特征 (<1), 磷块岩 Ce/Ce* 值为 $0.31\sim 0.64$ 之间, 均值为 0.44 , 白云岩 Ce/Ce* 值为 $0.51\sim 0.59$ 之间, 均值为 0.55 ; Eu/Eu* 元素显示微弱的负异常特征, 磷块岩 Eu/Eu* 值为 $0.8\sim 1.12$ 之间, 均值为 0.9 , 白云岩 Eu/Eu* 值为 $0.83\sim 0.96$ 之间, 均值为 0.9 ; 磷块岩 Y/Ho 比值在 $53.67\sim 74.26$ 之间, 均值为 65.33 , 白云岩 Y/Ho 比值为 $50.61\sim 56.66$ 之间, 均值为 53.63 。

4 讨论

4.1 海洋氧化还原条件分析

海相碳酸盐岩沉积物尤其是海相沉积磷块岩, 稀土元素通常会在磷酸盐形成过程中以类质

同象的方式进行赋存, 磷灰石中的稀土元素来自于海水, 因此其 Ce 异常、Eu 异常、稀土配分模式和丰度变化等常用来表征古代海水或孔隙水氧化还原条件^[6-7,9,25]。但当稀土元素用作古氧化还原环境评判的替代指标时, 应注意充分考虑数据的有效性, 只有确定是海水来源的稀土元素才具更准确的古氧化还原信息^[26]。

4.1.1 Ce 异常

Ce 在一定环境条件下可通过氧化和还原作用从稀土元素中明显分馏, 因此常用来反映古代海水的氧化还原状态, 尤其用来指示磷块岩沉积时的氧化还原环境^[6,8-9,25-26]。Ce 存在 +3 或 +4 价态形式, 氧化水体中 Ce^{3+} 被 Fe-Mn 氧化物及黏土颗粒等所吸附, 迅速被转化为不溶的 Ce^{4+} (即 CeO_2), 导致表层氧化水体 Ce 出现强烈负异常; 而在低氧或是缺氧环境下, 不溶的 CeO_2 又被还原为可溶的 Ce^{3+} 迁移进入水体, 导致海水稀土元素出现弱 Ce 负异常或者弱 Ce 正异常^[27]。成岩作用过程中, 新生矿物的稀土元素特征受孔隙水影响, 通

常氧化—次氧化环境中，表层沉积物孔隙水的 $Ce/Ce^* < 0.5$ ，随着埋藏作用进行及深度增加，水体逐渐变为还原环境， Ce/Ce^* 会增至 1，当孔隙水处于缺氧条件， Ce/Ce^* 会接近于 1 甚至高于 1^[25]。

相较于 Pr 和 Nd 元素，较高的 La 元素可以显著夸大 Ce 的负异常程度，对此需要评估 La 的富集程度，运用 $Ce/Ce^*—Pr/Pr^*$ 图解可有效进行区分^[21]。对此将相关计算参数投点（图 6A），样品磷块岩及围岩的 Ce/Ce^* 基本位于 IIIb 区（ $Pr/Pr^* > 1.06$ ， $Ce/Ce^* < 0.59$ ），仅有 1 个样品（ $Pr/Pr^* = 1.02$ ， $Ce/Ce^* = 0.64$ ）位于 IIa 与 IIIb 区边界处，因此属真实的 Ce 异常范围， Ce/Ce^* 可有效反映古海洋氧化还原条件。随着成岩作用的进行，磷块岩往往会伴随稀土元素的富集和 Dy_N/Sm_N 的显著降低，导致 Ce/Ce^* 与 Dy_N/Sm_N 呈负相关， Ce/Ce^* 与 $\sum REE$ 呈正相关^[23]。相关性分析显示，样品磷块岩及围岩的 Ce/Ce^* 与 Dy_N/Sm_N 呈较好的负相关性（图 6B）， $R^2 = 0.79$ ， Ce/Ce^* 与 $\sum REE$ 之间无明显相关性（图 6C）， $R^2 = 0.007$ 。因此，综合判断早期成岩过程在一定程度上影响了样品中稀土元素特征的变化，但可能影响程度甚是轻微。

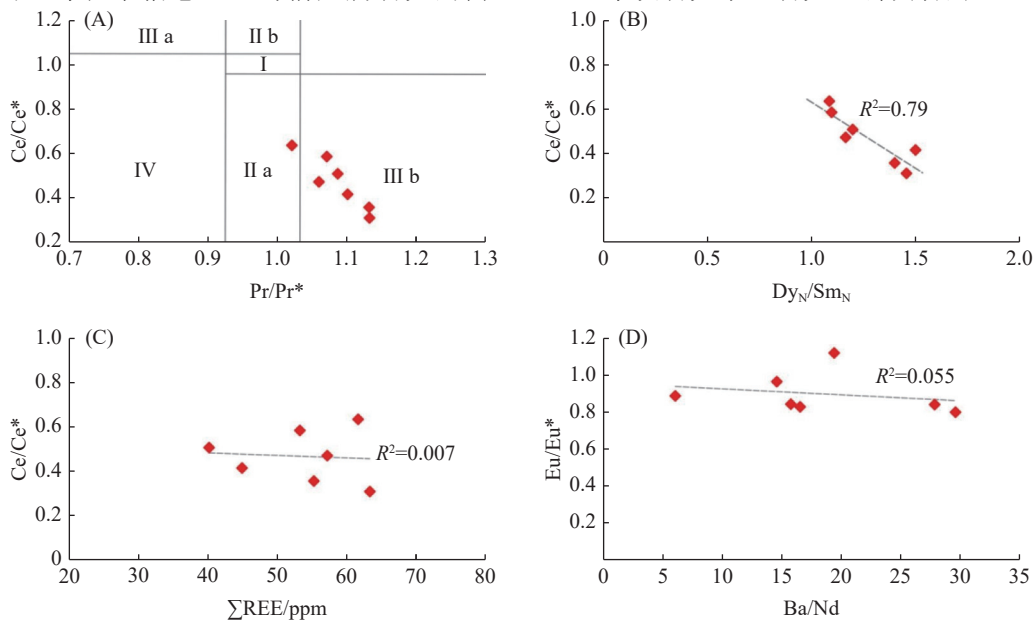
本研究中，磷块岩 Ce/Ce^* 均值为 0.44，白云岩 Ce/Ce^* 均值为 0.55，指示其沉积于氧化—次氧化水体，磷块岩 Ce/Ce^* 特征一定程度上可反映出同期海水的地球化学信息，这与前人研究的扬

子地块边缘的马边铜厂坝地区下寒武统麦地坪组磷块岩^[10]、云南梅树村地区下寒武统朱家菁组磷块岩^[7-8]、贵州织金地区下寒武统戈仲武组磷块岩^[6]、贵州松桃地区下寒武统牛蹄塘组磷酸盐结核^[26] 反映的 Ce 异常特征所指示的氧化—次氧化底层水体条件相一致。同时也与前人研究的海水从埃迪卡拉纪早期的缺氧状态，至早寒武世海洋已经基本过渡至氧化—次氧化状态相一致^[6-8]。

4.1.2 Y/Ho 值

在岩浆和热液活动等地质过程形成中，Y 和 Ho 通常密切耦合，一般保持着标准的球粒陨石的 Y/Ho 值（约为 25~30）^[28]，然而，海洋的地球化学行为差异可以显著将 Ho 与 Y 元素分馏，在氧化浅海环境，Ho 相比 Y 更易被 Fe-Mn 氧化物吸附并沉淀，造成在氧化水体 Y/Ho 值较高，现代含氧海水 Y/Ho 值约为 50~70，均值为 62^[29]；而在缺氧水体环境，由于 Fe-Mn 氧化物的还原溶解，水体中 Ho 含量成倍增加，Y/Ho 值显著降低，Y/Ho 值从上覆含氧海水的 55 下降到缺氧海水的 36^[30]。除此之外，受陆源碎屑掺杂作用影响，Y/Ho 值也会显著降低，碎屑物质通常具稳定的 Y/Ho 值（23~27）^[29]，这与此前判断的 3 个受陆源碎屑影响强烈样品的 Y/Ho 值（36~42）显著低于其余样品的 Y/Ho 值相一致。

本次研究中，研究区磷块岩的 Y/Ho 比值普遍



A. 底图据文献^[21]，I：无异常；IIa：La 正异常导致明显 Ce 负异常；IIb：La 负异常导致明显 Ce 正异常；IIIa：真实 Ce 正异常；IIIb：真实 Ce 负异常；IV：La 正异常导致 Ce 正异常

图 6 马边黄家坪地区磷块岩及围岩 Ce/Ce^* 和 Eu/Eu^* 与其他相关稀土参数投影

Fig.6 Projection of Ce/Ce^* , Eu/Eu^* and other related rare earth parameters of phosphorite and surrounding rock in Huangjiaping area of Mabian County

较高（均值为 65），其与现代含氧海水 Y/Ho 比值（50~70）基本一致，表明磷酸盐来源于海水，磷酸盐记录了原始氧化水体的 Y/Ho 值特征，这也与 Ce 负异常特征反映的氧化水体环境相一致。

4.1.3 Eu 异常

前人研究表明，ICP-MS 分析过程中高含量的 Ba 会对 Eu 元素产生干扰，且本次磷块岩样品中 Ba 含量较高（大部分 >200 ppm），高 Ba 含量可能会影响 Eu 含量和异常值，因此需排除受高 Ba 含量影响的样品。这种干扰程度可通过 Eu/Eu* 和 Ba/Nd 间的相关性来检测，通常而言，两者相关性越低，表明 Ba 对 Eu 的影响程度可忽略不计^[25]。在本研究中，样品 Eu/Eu* 值和 Ba/Nd 值基本无相关性（R²=0.055，图 6D），指示 Eu 异常是可信的。

Eu 含有+2 价和+3 价的价态，其丰度受氧化还原条件、pH 值和温度控制。Eu²⁺是极端还原条件、碱性环境或高温环境（>250℃）的常见形式，并迁移到磷酸盐中导致 Eu 正异常^[23,31]。除此之外，热液流体及其沉积物通常具明显的 Eu 正异常（图 7），且 Eu 异常程度可约束海水中的热液流量大小，与热液流体和海水适度混合的温度（25~250℃）成正比^[13, 32]。本研究中，磷块岩 Eu/Eu* 值为 0.8~1.12 之间，均值为 0.9，显示微弱的负异常，指示磷块岩形成过程中未受热水活动影响。前已述及磷块岩的 Ce/Ce* 值指示磷灰石形成过程中水体为氧化—次氧化环境，Eu 呈微弱

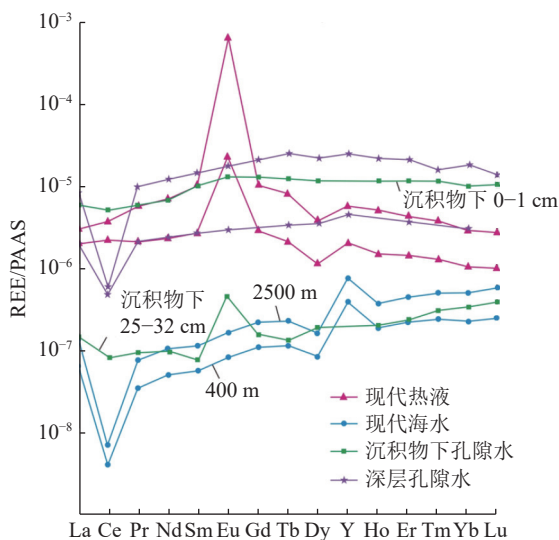
负异常可能是受水体氧化条件的影响。

成岩作用被认为是影响 Eu 异常的另一个因素。成岩过程中，有机质的降解消耗氧气，产生缺氧条件，利于 Eu³⁺ 转化为 Eu²⁺ 进入磷酸盐或碳酸盐矿物晶格^[31]。根据现代西太平洋沉积物下孔隙水中稀土元素的研究表明，沉积界面附近 Ce 和 Eu 无明显异常，而深部孔隙水存在明显 Ce 负异常和 Eu 正异常（图 7），认为是 Eu 从沉积物中优先释放到孔隙水，然后 Eu 以成岩作用方式进入到磷酸盐晶格^[34]。数据显示 Eu 具微弱的负异常，表明在成岩作用过程中没有 Eu 进入到磷灰石；与围岩白云岩相比，磷块岩的 Eu/Eu* 值普遍更低，推测是孔隙水中释放的 Eu²⁺ 在早期成岩过程中优先进入碳酸盐晶格导致，这也与上扬子地区下寒武统沉积磷块岩的 Eu/Eu* 特征相符^[6,7-8,13]。

4.1.4 稀土元素配分模式

磷块岩的稀土元素配分模式特征常可用来指示古海水沉积环境^[7-9]。磷块岩经历有限的成岩作用或有限暴露于富含稀土元素的流体中，呈现与海水的稀土元素模式相类似（图 7），认为是记录了海水的初始特征，中、新生代沉积磷块岩大都呈现这一模式^[25]。氧化海水中，重稀土元素（HREE）在水体中以稳定络合物形式存在，Fe-Mn 氧化物优先吸附轻稀土元素（LREE）和中稀土元素（MREE），造成水体稀土元素配分曲线呈左倾形，HREE 和 MREE 更为富集^[9,21]；同时，受成岩作用影响，被 Fe-Mn 氧化物和有机质吸附的稀土元素（尤其是 MREE）会重新释放至孔隙水^[25,34]，而 Ca²⁺ 离子和 MREE 的离子半径高度相似，磷酸钙在成岩过程中会优先从孔隙水中置换 MREE，导致孔隙水和沉积物的 MREE 浓度显著高于同期海水，磷灰石形成 MREE 富集的稀土配分特征^[13,34-35]。

海相沉积磷块岩及赋矿碳酸盐岩中，常见的 PAAS 稀土标准化配分模式特征为“帽子型”和“海水型”，其中“帽子型”特征是富集 MREE，亏损 LREE 和 HREE，配分曲线呈上凸形；而“海水型”则不同程度富集 LREE 和 Ce 负异常，配分曲线呈左倾为特征^[8,26, 36]。本次研究中，磷块岩和白云岩样品的全岩稀土元素配分模式均呈现“帽子型”特征，并具有较强的 Ce 负异常（图 4A），该 Ce 异常能有效反映当时海水信息（4.1.1 所述）。研究显示，上扬子地区陡山沱早期缺氧条件下沉积的磷块岩普遍显示“海水型”配分特征^[9]，而至早寒武世次氧化—氧化条件下沉积的磷块岩大都显示



现代热液流体数据引自^[32]、现代海水数据引自^[33]、沉积物下孔隙水数据引自^[34]、深层孔隙水数据引自^[35]，PAAS 标准化采用^[22]

图 7 现代海水、孔隙水和热液流体稀土元素 PAAS 标准化配分模式

Fig.7 Standardized distribution patterns of rare earth elements (PAAS) in modern seawater, pore water and hydrothermal fluid

“帽子型”配分特征^[8,14,25-26]，海水的氧化还原条件更可能是影响磷块岩稀土配分模式变化的主要原因，海洋氧含量增高将显著导致 MREE 富集，而不会是受后期成岩作用影响^[13]。

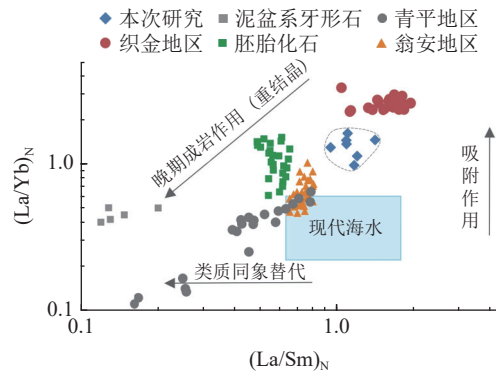
草莓状黄铁矿的形成与沉积古海洋的氧化还原条件密切相关，通常在氧化还原界面附近形成，当水体持续处于氧化状态，会抑制黄铁矿晶核的形成，导致水体中没有或很少见草莓状黄铁矿^[37]。马边地区与磷块岩相伴生的黄铁矿矿物颗粒主要呈六边形、三角形和不规则状以及集合体，其中以六边形较常见^[10,38]，基本未见任何草莓状黄铁矿，同时在上扬子地区早寒武世沉积期相当的昆阳式磷矿内同样也未见草莓状黄铁矿颗粒^[5-8,13-14]，由此可推测磷灰石形成时已处于氧化/次氧化的沉积环境。结合其 MREE 富集的早成岩阶段稀土配分模式及常见六边形黄铁矿颗粒，指示磷块岩形成受水岩沉积界面的 Fe-氧化还原泵作用的控制，这也是海洋中溶解 P 和 REE 进入沉积物的主要机制^[31]。

4.2 稀土元素富集特征

马边黄家坪地区磷矿床样品中 ΣREE 与 P_2O_5 含量存在明显正相关关系（图 5），且磷块岩 ΣREE 值显著高于围岩白云岩样品，表明 REE 的富集与磷块岩的成矿过程密不可分。吸附作用和类质同象作用是成岩过程中磷块岩吸收 REE 的两种主要机制，吸附主要与晶体表面控制有关，一般发生在成岩早期，而类质同象主要与晶体结构控制有关（ REE^{3+} 取代 Ca^{2+} ），一般发生在成岩晚期^[11,39]。吸附作用会优先吸收 LREE 产生较高 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 比，而类质同象作用则会优先吸收 MREE 并产生较低 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 比，例如泥盆系磷矿中牙形石晚成岩作用中经历了强烈的类质同象机制导致较低的 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 比，而织金地区寒武系磷矿仅受早成岩吸附作用形成较高的 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 比（图 8），因此利用 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 与 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 图解可用来区分稀土元素进入磷灰石的不同机制^[39]。

本次样品普遍具有较高的 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 和 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 比，数据点全部分布于现代海水区间的上方（图 8），指示 REE 的富集受强烈的早期成岩吸附作用影响，而排除晚期类质同象替代机制，磷块岩较好的保留了稀土元素原始分馏特征。薄片下胶磷矿多呈隐晶质的集合体状，未见发生明显的重结晶作用，也可排除晚期成岩阶段类质同象替代的可能，磷块岩的稀土元素配分模

式均呈现“帽子型”特征也同样表明 REE 的富集是成岩吸附过程中稀土元素分馏作用的结果^[12-14]。



底图据^[39]，收集的数据引自^[5,39]及其内参考文献
图 8 马边黄家坪地区磷块岩及围岩 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ - $(\text{La}/\text{Sm})_N$
Fig.8 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ - $(\text{La}/\text{Sm})_N$ of phosphorite and surrounding rock in Huangjiaping area of Mabian County

尽管马边地区磷块岩 ΣREE ($\sim 78\text{--}200 \times 10^{-6}$) 含量相较围岩白云岩普遍更高，仅显示较弱富集稀土元素特征，而邻区贵州织金磷块岩通常超常富集 ΣREE ($\sim 500\text{--}2000 \times 10^{-6}$)^[14]，两者的 ΣREE 含量差异甚大。针对古地理环境研究表明，马边地区磷块岩沉积于内陆棚地区开阔潮坪相带内^[1]；织金磷块岩形成于外陆棚地区碳酸盐缓坡相带，且富稀土磷块岩都位于缓坡盆地内部^[12]，马边地区可能受限于古地貌因素—地势相对较高，海水上涌所提供的 REE 有限，导致后期富集程度低。寒武纪华南同期形成的上升流相关的磷矿床：贵州遵义 ($\sim 100\text{--}680 \times 10^{-6}$)、贵州镇远 ($\sim 143 \times 10^{-6}$)、浙江江山 ($\sim 352\text{--}517 \times 10^{-6}$) 等，均显示较低的 ΣREE ，其沉积环境同属深水开阔缓坡相^[12]，距离深部 REE 来源更近，但富集程度也较低，可见相对局限盆地叠加可能才有利于磷块岩 REE 富集。一方面局限盆地不仅为 REE 沉淀提供可容空间，另外还为 REE 在长时间成岩过程中类质同象交代磷灰石提供了有利场所^[11]。另外，Zhang 等^[5]从微观角度提出织金磷矿的两阶段富集稀土成因模式：即早期纳米级磷灰石以类质同象方式使 REE 初始富集，后期受强水动力搬运至沿岸地带，此时磷灰石晶粒具有较大的比表面及长期暴露于海水，更有利于从古海水中进一步富集 REE。而最近针对织金、厦安、梅树村磷矿的铁同位素对比研究表明^[14]：波动的氧化—次氧化海水条件下底层水—沉积物界面附近存在广泛的铁氧化还原循环，此过程会显著提高孔隙水的稀土水平，随后在磷灰石形成或早期成岩阶段被捕获，是织金磷矿发生超常富集稀土的主要控制机制；

而马边地区磷块岩形成水体较浅，充分氧化的海水可能限制了底层水—沉积物界面附近的铁氧化还原循环，因此尽管可以形成大型磷矿床，但通常不能进一步发展成超常 REE 富集。

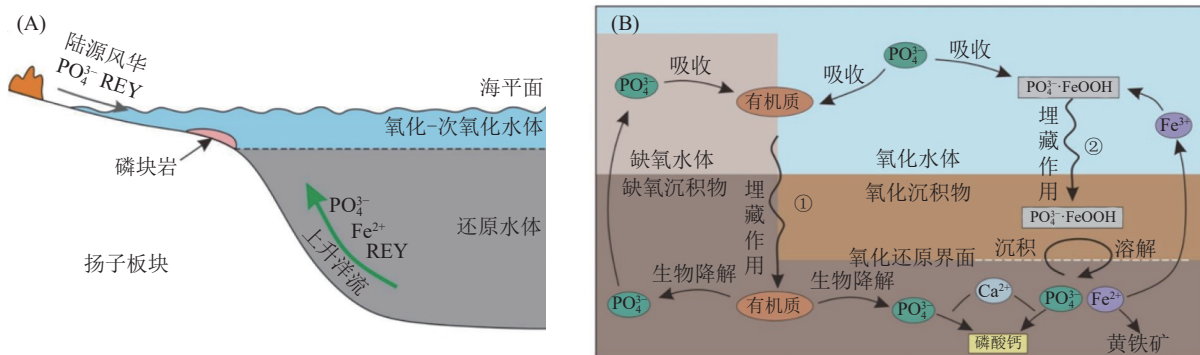
4.3 磷块岩成因机制

前人基于有机碳同位素 ($\delta^{13}C_{org}$)、无机碳同位素 ($\delta^{13}C_{carb}$)、钼同位素、铁同位素、硫同位素等多种地球化学指数对华南地区埃迪卡拉纪—寒武纪之交海水氧化还原性分析，均表明早寒武世海洋同样存在高度分层的氧化还原结构，上部陆架区呈氧化—次氧化环境，下部盆地区为铁质还原环境 (图 8A) [6,8,14,36,40]。早寒武世海水氧化还原状态呈现高度的空间差异性可能为大量磷块岩沉积提供了条件，扬子地台浅水陆架区已处于完全氧化状态，在氧化还原界面附近沉积广泛的磷矿床，位于内陆棚区形成“昆阳式”磷矿，外陆棚区形成超常富集 REE 的织金磷矿，至深水盆地相内则基本无大规模的磷质富集，仅沿斜坡带分布小规模的磷酸盐结核 [6,11,14,26]。磷矿的这种分布特征也表明其受海水氧化还原条件控制明显。

氧化—次氧化水体中铁氢氧化物 ($FeOOH$) 对磷质有较强吸附作用，使其转化为铁磷复合物 ($PO_4^{3-} \cdot FeOOH$) 下沉并转化为海洋沉积物，这种 Fe-P 氧化还原泵模式是磷埋藏的主要机制；而还原 (或硫化) 底层水体中铁磷复合物 ($PO_4^{3-} \cdot FeOOH$)

会直接还原释放吸附的磷质，因此溶解的磷不会进入沉积物内，促使分层海水氧化还原界面之下磷质大量富集 [9,41]。华南早寒武世所处的中低纬度上升洋流十分活跃，将深部富磷海水带入浅水陆架区作为磷矿的重要来源 [36,42]，部分富磷海水可下沉至表层沉积物，形成磷酸盐结核，这可以很好地解释华南早寒武世牛蹄塘组深水盆地页岩—还原相带内未形成磷块岩而仅出现磷质结核 [26]。

磷质在化学和生物作用下滞留，磷等营养元素的增加为藻类微生物繁衍提供有利条件，生物不断繁盛，形成大量有机质，埋藏至表层缺氧沉积物中，生物降解作用会持续释放磷酸盐 (PO_4^{3-})，达到过饱和后与孔隙水中 Ca^{2+} 等离子结合形成磷酸钙 (图 9B-①)。在单个磷质砂屑内部隐约可见呈团簇状分布的微化石 (图 2G)，与华南埃迪卡拉纪磷岩中出现的蓝藻化石群落相类似，在同期沉积的梅树村地区中谊村段磷块岩内同样发现藻类微生物参与成矿的迹象 [8]，早寒武世也是蓝藻多样性时期，尤以钙化蓝藻的广泛出现为代表 [8]。磷块岩中 Zn、Sr、Pb 元素呈现相对富集特征 (图 3A)，推测磷块岩形成过程中有生物作用的参与 [1]。对比同期下寒武统牛蹄塘组黑色页岩中有机质的稀土元素特征，两者都具类似“帽子型”—富集 MREE、配分曲线呈上凸形特征 (图 4A)，同样表明磷块岩形成过程中有生物成矿的贡献 [24]。



A. 早寒武世海洋氧化还原分层模型，改自 [36]；B. 沉积物中磷酸盐富集，改自 [43]，①：微生物降解有机质形成磷酸盐富集；

②：铁氢氧化物吸附、释放形成磷酸盐富集

图 9 马边黄家坪地区麦地坪组磷块岩成因机制

Fig.9 Formation mechanism of phosphorite of Maidiping Formation in Huangjiaping area of Mabian County

同时，浅水区吸附形成的铁磷复合物 ($PO_4^{3-} \cdot FeOOH$) 埋藏至表层氧化沉积物内，在缺氧孔隙水柱中磷酸盐 (PO_4^{3-}) 被释放溶解，在表层沉积物的氧化还原界面附近孔隙水中磷质浓度急剧升高，达到过饱和后与孔隙水中 Ca^{2+} 等离子结合形成磷酸钙沉淀物 (图 9B-②)。而这一过程中

Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ，与 H_2S 反应生成自形黄铁矿，多余的 Fe^{2+} 又可循环至氧化水体内转化为 Fe^{3+} ，也能很好解释马边地区磷块岩内多伴六边形等自生黄铁矿 [9]。这与 Y/Ho 值、Ce 负异常和稀土配分模式 (详见 4.1 章节) 所反映的磷酸盐来源于海水且磷酸盐记录了原始氧化水体环境特征相吻合。

5 结 论

(1) 马边黄家坪地区磷块岩 ΣREE 与 P_2O_5 具明显正相关、较高的 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 和 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 比值，共同指示了 REE 的富集受早期成岩吸附作用影响，磷块岩较好地保留了稀土元素原始分馏特征。

(2) 磷块岩 Ce 具明显负异常，且磷块岩内基本未见草莓状黄铁矿，指示其沉积于氧化—次氧化的水体环境；Ce 负异常特征反映出同期海水的地球化学信息，与早寒武世海洋呈氧化—次氧化状态相一致。

(3) 磷块岩 Y/Ho 值较高且与现代含氧海水的 Y/Ho 值基本一致，表明磷酸盐来源于海水，磷酸盐记录了原始氧化水体的 Y/Ho 值特征。Eu 显示微弱的负异常，指示磷块岩形成过程中未受热水活动影响。

(4) 磷块岩稀土元素配分模式均呈现“帽子型”，指示磷块岩形成受水岩沉积界面的 Fe-氧化还原泵作用的控制，海水的氧化还原条件可能是影响磷块岩稀土配分模式的主要原因。

(5) 结合早寒武世海洋存在高度分层的氧化还原结构和广泛发育上升流，磷块岩是铁氢氧化物氧化还原过程中释放的磷酸盐带入浅水区沉积，并进入浅埋藏过程，受生物降解作用和铁氢氧化物还原释放形成磷酸盐富集，最后磷酸盐和 Ca^{2+} 结合形成磷灰石，富集成矿。

参考文献：

[1] 韩豫川, 夏学惠, 肖荣阁, 等. 中国磷块岩 [M]. 北京: 地质出版社, 2012: 1-649.
HAN Y C, XIA X H, XIAO R G, et al. Phosphate rock in China[M]. Beijing: Geology Press, 2012, 1-649.
[2] 张君, 张琦, 杨豫川. 四川雷波矿集区磷矿沉积特征及成矿规律研究[J]. *沉积与特提斯地质*, 2018, 38(4):76-84.
ZHANG J, ZHANG Y, YANG Y C. Sedimentary characteristics and mineralization of phosphorite deposits in Leibo ore field, Sichuan[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2018, 38(4):76-84.
[3] 曾允孚, 沈丽娟, 何廷贵, 等. 滇东早寒武世含磷岩系层序地层分析[J]. *矿物岩石*, 1994, 14(3):43-53.
ZENG Y F, SHEN L J, HE T G, et al. Preliminary analysis of the outcrop sequence stratigraphy for phosphatic series of Early Cambrian in eastern Yunnan[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 1994, 14(3):43-53.
[4] Sato T, Isozaki Y, Hitachi T, et al. A unique condition for early diversification of small shelly fossils in the lowermost Cambrian in Chengjiang, South China: Enrichment of phosphorus in restricted embayments[J]. *Gondwana Research*,

2014, 25(3):1139-1152.
[5] Zhang Z Y, Jiang Y H, Niu H C, et al. Enrichment of rare earth elements in the early Cambrian Zhijin phosphorite deposit, SW China: Evidence from francolite micro-petrography and geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 138:104342.
[6] Yang H Y, Xiao J F, Xia Y, et al. Phosphorite generative processes around the Precambrian-Cambrian boundary in South China: An integrated study of Mo and phosphate O isotopic compositions[J]. *Geoscience Frontiers*, 2021, 12(5):243-269.
[7] 杨兵, 金承胜, 刘欣, 等. 云南昆明寒武纪早期浅水相磷块岩的氧化还原环境及成因机制 [J]. *地质学报*, 2021, 95(12):3858-3868.
YANG B, JIN C S, LIU X, et al. Redox environment and formation mechanism of phosphorite in the early Cambrian shallow shelf, South China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2021, 95(12):3858-3868.
[8] Liu Ze-Rui R, Zhou M F. Meishucun phosphorite succession (SW China) records redox changes of the early Cambrian ocean[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2017, 129(11-12):1554-1567.
[9] 肖朝益, 张正伟, 何承真, 等. 华南埃迪卡拉纪磷矿的沉积环境 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2018, 37(1):121-138.
XIAO C Y, ZHANG Z W, HE C Z, et al. The depositional environment of Ediacaran phosphorite deposits, South China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2018, 37(1):121-138.
[10] 张琦, 程文斌, 杨豫川, 等. 四川马边铜厂埂磷矿床稀土元素地球化学特征 [J]. *矿物岩石*, 2020, 40(1):50-59.
ZHANG Y, CHENG W B, YANG Y C, et al. REE geochemical characteristics of Tongchanggang phosphate deposit in Mabian county, Sichuan province[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2020, 40(1):50-59.
[11] Yang H Y, Zhao Z F, Xia Y, et al. REY enrichment mechanisms in the early Cambrian phosphorite from South China[J]. *Sedimentary Geology*, 2021, 426:106041.
[12] Chen J Y, Yang R D, Wei H R, et al. Rare earth element geochemistry of Cambrian phosphorites from the Yangtze Region[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31:101-112.
[13] Yang H Y, Xiao J F, Xia Y, et al. Diagenesis of Ediacaran-early Cambrian phosphorite: comparisons with recent phosphate sediments based on LA-ICP-MS and EMPA[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022:104813.
[14] Zhang H J, Fan H F, Wen H J, et al. Controls of discrepant REY enrichment in the early Cambrian phosphorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 324:117-139.
[15] Wang J, Li Z X. History of Neoproterozoic rift basins in South China: implications for Rodinia break-up[J]. *Precambrian Research*, 2003, 122(1):141-158.
[16] 刘建清, 何利, 江永富, 等. 四川雷波地区下寒武统麦地坪含磷地层研究及磷矿资源潜力分析 [J/OL]. *中国地质*, 2020, 1-17. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200804.0937.004.html>.
LIU J Q, HE L, JIANG Y F, et al. Phosphorus bearing strata in Maidiping Formation of Lower Cambrian in Leibo area of

Sichuan province and its potential analysis of phosphate resources[J/OL]. *Geology in China*, 2020, 1-17. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200804.0937.004.html>.

[17] 李皎, 何登发. 四川盆地及邻区寒武纪古地理与构造—沉积环境演化[J]. *古地理学报*, 2014, 16(4):441-460.

LI J, HE D F. Palaeogeography and tectonic-depositional environment evolution of the Cambrian in Sichuan Basin and adjacent areas[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2014, 16(4): 441-460.

[18] 牟传龙, 梁薇, 周昱昱, 等. 中上扬子地区早寒武世(纽芬兰世—第二世)岩相古地理[J]. *沉积与特提斯地质*, 2012, 32(3):41-53.

MOU C L, LIANG W, ZHOU K K, et al. Sedimentary facies and palaeogeography of the middle-upper Yangtze area during the Early Cambrian (Terreneuvian-Series 2)[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2012, 32(3):41-53.

[19] 张芹贵, 彭向辉, 祝建华. 马边-雷波峨边-金阳大断裂构造特征及活动性[J]. *四川地质学报*, 2019, 39(1):30-33.

ZHANG Q G, PENG X H, ZHU J H. Characteristics and activity of the Mabian-Leibo-Ebian-Jinyang major fault[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2019, 39(1):30-33.

[20] Qi L, Hu, J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 51(3):507-513.

[21] 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, 79:37-55.

[22] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1989, 21(8):169-200.

[23] 刘力生. 四川省马边县六股水磷矿床的地质特征[J]. *化工矿产地质*, 2010, 32(4):201-205.

LIU L S. Geological characters of liugushui phosphorus deposit of Mabian city, Sichuan province[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 2010, 32(4):201-205.

[24] Pi D H, Liu C Q, Shields-Zhou G A, et al. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China: Constraints for redox environments and origin of metal enrichments[J]. *Precambrian Research*, 2013, 225:218-229.

[25] Shields G A, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 2001, 175:29-48.

[26] Zhu B, Jiang S Y, Yang J H, et al. Rare earth element and Sr-Nd isotope geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian Niutitang Formation, NW Hunan Province, South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2014, 398:132-143.

[27] Bau M, Schmidt K, Koschinsky A, et al. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium[J]. *Chemical Geology*, 2014, 381:1-9.

[28] Pack A, Russell S S, Shelley J M G, et al. Geo- and cosmochemistry of the twin elements yttrium and holmium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71:4592-4608.

[29] Nozaki Y, Zhang J, Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148:329-340.

[30] Bau M, Mller P, Dulski P. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling[J]. *Marine Chemistry*, 1997, 56(1-2):123-131.

[31] Joosu L, Lepland A, Kirsimae K, et al. The REE-composition and petrography of apatite in 2 Ga Zaonega Formation, Russia: the environmental setting for phosphogenesis[J]. *Chemical Geology*, 2015, 395:88-107.

[32] Bau M, Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater[J]. *Chemical Geology*, 1999, 155(1-2):70-90.

[33] Alibo D S, Nozaki Y. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale normalization, and Ce oxidation[J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1999, 63(3-4):363-372.

[34] Deng Y, Ren J, Guo Q, et al. Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1):1-13.

[35] Paul S A L, Volz J B, Bau M, et al. Calcium phosphate control of REY patterns of siliceous-ooze-rich deep-sea sediments from the central equatorial Pacific[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 251:56-72.

[36] Gao P, He Z L, Li S J, et al. Volcanic and hydrothermal activities recorded in phosphate nodules from the Lower Cambrian Niutitang Formation black shales in South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2018, 505:381-397.

[37] 常晓琳, 黄元耕, 陈中强, 等. 沉积地层中草莓状黄铁矿分析方法及其在古海洋学上的应用[J]. *沉积学报*, 2020, 38(1):150-165.

CHANG X L, HUANG Y G, CHEN Z Q, et al. The microscopic analysis of pyrite framboids and application in paleo-oceanography[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2020, 38(1):150-165.

[38] 何艳丽, 张君, 游学军. 四川马边老河坝矿区铜厂埂矿段八号矿块磷矿矿石物质组分特征[J]. *四川地质学报*, 2015, 35(3):407-411.

HE Y L, ZHANG J, YOU X J. Ore Material components of the 8th phosphorite deposit in Mabian, Sichuan[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2015, 35(3):407-411.

[39] Reynard B, Lécuyer C, Grandjean P. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions[J]. *Chemical Geology*, 1999, 155(3-4):233-241.

[40] Feng L J, Li C, Huang J, et al. A sulfate control on marine mid-depth euxinia on the early Cambrian (ca. 529-521 Ma) Yangtze platform, South China[J]. *Precambrian Research*, 2014, 246:123-133.

- [41] Cui H, Xiao S H, Zhou C M, et al. Phosphogenesis associated with the Shuram Excursion: Petrographic and geochemical observations from the Ediacaran Doushantuo Formation of South China[J]. *Sedimentary Geology*, 2016, 341:134-146.
- [42] Jin C S, Li C, Algeo T J, et al. Controls on organic matter accumulation on the early-Cambrian western Yangtze Platform, South China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 111:75-87.
- [43] Sinha S, Muscente A D, Schiffbauer J D, et al. Global controls on phosphatization of fossils during the Toarcian oceanic anoxic event[J]. *Scientific reports*, 2021, 11(1):1-13.

Geochemical Characteristics and Formation Mechanism of Phosphorite of Lower Cambrian Maidiping Formation in Huangjiaping Area of Mabian County, Southern Sichuan

Li Zuoqiang, Chen Min, Lu Junyong, Yang Kailong, Zhang Qingui, Tang Maolin
(207 Geological Brigade of Sichuan Bureau of Exploration & Development of Geology & Mineral Resources, Leshan, Sichuan, China)

Abstract: During the Meishucun period of the Early Cambrian, a large-scale phosphorus formation event occurred on the Upper Yangtze platform. As the product of this event, the sedimentary environment and formation mechanism of phosphorite remains elusive. In order to better understand the sedimentary environment and formation mechanism of phosphorite enrichment, we investigated the geochemical characteristics of phosphorite in Maidiping Formation of Lower Cambrian in Huangjiaping area of Mabian County. The results show that: ΣREE has significant positive correlation with P_2O_5 , and $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ and $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ ratio are $0.98 \sim 1.61$ and $0.93 \sim 1.39$, indicating that REE enrichment is affected by early diagenetic adsorption, and the phosphorite retains the original fractionation characteristics of REE. Obvious negative Ce anomalies (average Ce/Ce^* is 0.44) and the absence of framboid pyrite in the phosphorite indicating that the phosphorite were deposited under oxic/dysoxic conditions. The high Y/Ho ratio (mean 65) is consistent with the Y/Ho ratio of modern oxygen-containing seawater, indicating that phosphorite is derived from the original oxic seawater. The weak negative Eu anomaly (Eu/Eu^* mean value is 0.9) indicates that the formation of phosphorite is not affected by hydrothermal activity. The REE distribution pattern is “hat type”, indicating that the formation of phosphorite is controlled by Fe-redox pump at sea-sediment interface. In combination with the above findings and combined with the highly stratified redox ocean structure and the intensive upwelling in the early Cambrian, the phosphate released during the redox of FeOOH was transported into the shallow water. In the shallow underground burial, phosphate is enriched by biodegradation and reductive release of FeOOH, and finally phosphate and Ca^{2+} are combined to form apatite, which is continuously enriched and ore-forming.

Keywords: Phosphorite; Rare earth element; Redox environment; Maidiping formation

//////////
(上接第 74 页)

standard. In order to summarize the characteristics of uranium content in coal in Yunnan Province and find out the distribution law of coal-type uranium resources. Through systematic review of 196 coal field exploration reports, the uranium content data of at least 208 coals of 109 boreholes in 12 coal mines were screened out. Combined with previous data, the uranium content data of at least 1044 coals in 23 coal mines were sorted out. Our statistical analysis shows that: (1) Uranium content in coal varies significantly and its distribution is extremely uneven. (2) The average uranium content in Triassic anthracite in Eshan Tadian is $27.6 \mu\text{g}/\text{g}$, which is another rare anthracite uranium enrichment area newly discovered in China. (3) The Neogene lignite of Denggang coal mine in Luxi basin, Mengwang-Bangmai coal mine in Lincang basin, Dianwei coal mine in Jianshui, Kuazhu coal mine in Mile basin and southern Mengzi basin, with Permian lean coal and Neogene long flame coal in Qiuyan coal field in Wenshan, a total of six areas of uranium content in coal reach to the define standard of coal-type uranium deposits, especially in the Lincang basin group and Qiuyan coalfield own the most value in coal-uranium and polymetallic exploration and development. The preliminary analysis shows that uranium content in coal is not limited by coal rank and uranium source supply is the prerequisite for uranium enrichment and mineralization.

Keywords: Yunnan; Coal-type uranium ore; Uranium content in coal; Lincang basin group; Qiuyan coalfield; Uranium source