

扬子西缘羊场磷矿地球化学特征及其对成磷环境的指示

周 骞^{1,2,3,4}, 米云川^{2,3,4}, 赵 勇^{3,4,5}, 黄太平^{1,2,3,4}, 王加昇¹, 胡清华^{2,3,4},
夏建峰^{2,3,4}, 宰 西^{2,3,4}

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南省地质调查院(云南省地质科学研究所), 云南 昆明 650216; 3. 自然资源部三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 云南 昆明 650051; 4. 云南省三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 云南 昆明 650051; 5. 云南省地质调查局, 云南 昆明 650051)

摘要: 寒武纪生命大爆发与海水氧化还原条件息息相关, 上扬子地区下寒武统磷块岩较完整记录了早寒武世古海洋环境信息。扬子西缘羊场磷矿床是赋存于下寒武统梅树村组的超大型磷矿床, 可重建该时期古海洋环境。本文采用 ICP-MS 等手段, 分析羊场磷矿床磷块岩及其围岩的元素地球化学组成特征, 探讨其形成时的环境条件。结果表明, 羊场磷矿床磷块岩 CIA 值为 46.40~65.60, 平均 57.43, 显示其风化程度较低, 稀土元素总量 ΣREE 相对较低 ($140.0 \times 10^{-6} \sim 237.4 \times 10^{-6}$), 但较富集 Y ($87.0 \times 10^{-6} \sim 183.2 \times 10^{-6}$); 北美页岩标准化的稀土元素配分模式曲线相对平缓, LREE/HREE 值为 4.22~7.50, 显示出轻重稀土元素分异不明显, 具有明显的 Ce 负异常 ($\delta\text{Ce} = 0.22 \sim 0.42$), Eu 异常不明显 ($\delta\text{Eu} = 0.90 \sim 1.21$), U/Th 值为 2.55~27.68, 反映了磷块岩成矿过程中受到热水活动的影响; 结合 δCe 、V/Cr、Y/Ho、Sr/Cu 等元素分析认为, 由底部震旦纪灯影组, 到含磷层寒武纪梅树村组, 直至上覆牛蹄塘组, 古海洋氧化还原环境由底部的相对还原环境, 向上变为氧化环境, 直至顶部变为相对还原环境。古气候环境表现为寒冷干燥-温暖湿润交替出现的变化规律, 古海水盐度表现为由咸水→半咸水→咸水→淡水的演化过程。综合分析后认为, 羊场磷矿床磷块岩形成于相对氧化的咸水和较为干旱的古气候环境, 并有热水活动参与成矿。

关键词: 磷块岩; 梅树村组; 沉积环境; 羊场磷矿床; 扬子地块西缘

中图分类号: P619.21⁺3; P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)05-1119-20

Geochemical characteristics of the Yangchang phosphate deposit in western margin of the Yangtze Block and its indications of the phosphorus-forming environment

ZHOU Qian^{1,2,3,4}, MI Yun-chuan^{2,3,4}, ZHAO Yong^{3,4,5}, HUANG Tai-ping^{1,2,3,4}, WANG Jia-sheng¹,
HU Qing-hua^{2,3,4}, XIA Jian-feng^{2,3,4} and ZAI Xi^{2,3,4}

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Yunnan Institute of Geological Survey (Yunnan Institute of Geological Sciences), Kunming 650216, China; 3. Key Laboratory of Sanjiang Metallogeny and Resources Exploration and Utilization, Ministry of Natural Resources, Kunming 650051, China; 4. Yunnan Key Laboratory of Sanjiang Metallogeny and Resources Exploration and Utilization, Kunming 650051, China; 5. Yunnan Geological Survey, Kunming 650051, China)

Abstract: The Cambrian life explosion is closely related to the redox environment of paleo-ocean, and the Lower Cambrian phosphorite in the Upper Yangtze Block has recorded a relatively complete information of the Early Cambrian.

收稿日期: 2024-05-14; 接受日期: 2024-07-24; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 云南省地质调查基金项目(D202001, K202101, K202301, Y202301)

作者简介: 周 骞(1989-), 男, 工程师, 主要从事矿产勘查与研究, E-mail: 525396727@qq.com; 通讯作者: 王加昇(1985-), 男, 教授, 研究方向为矿床学、矿床地球化学, E-mail: jiashengwang@126.com。

The Yangchang phosphate deposit in western margin of the Yangtze Block is a super-large phosphate deposit occurring in the Meishucun Formation of the Lower Cambrian, which can reconstruct the paleomarine environment of this period. In this paper, ICP-MS and other techniques were used to analyze the elemental geochemical composition characteristics of the phosphorite and its surrounding rocks and explore the geological environment of the Yangchang phosphate deposit. The results show that the CIA value of phosphorite is 46.40~65.60, with an average of 57.43, indicating that the weathering degree is low, the total amount of rare earth element (ΣREE) in phosphorites in this deposit is relatively low ($140.0 \times 10^{-6} \sim 237.4 \times 10^{-6}$), but yttrium is relatively rich ($87.0 \times 10^{-6} \sim 183.2 \times 10^{-6}$). The North American standardized rare earth distribution pattern is relatively flat, the LREE/HREE is of 4.22~7.50, shows that the difference of light and heavy rare earth elements is not obvious, with obvious Ce negative anomaly (0.22~0.42), Eu anomaly is not obvious with δEu of 0.90~1.21, and U/Th ratio of 2.55~27.68, which reflect that the phosphorite was affected by a certain influx of hydrothermal fluid during the sedimentary of phosphorites. Combined with the analysis of δCe , V/Cr, Y/Ho, Sr/Cu and other elements, it is indicated that from the bottom of Dengying Formation in the Sinian Period, to the phosphate-bearing layer Cambrian Meishucun Formation, to the upper cover Niutitang Formation, the ancient ocean redox environment changes from the relative reduction environment at the bottom to the oxidation environment upward until the top becomes the relative reduction environment. The paleoclimatic environment is cold and dry-warm and moist alternatively appear. The salinity of ancient seawater is the evolution process of salt water to semi-salt water to salt water to fresh water. The above analysis shows that the phosphorite deposit in a relatively oxidized saline water and arid climatic environment, and the climatic environment is relatively arid during sedimentation, and may be affected by the influx of hydrothermal fluid.

Key words: phosphorite; Meishucun Formation; sedimentary environment; Yangchang phosphate deposit; western margin of the Yangtze Block

Fund support: Yunnan Provincial Geological Exploration Fund Project (D202001, K202101, K202301, Y202301)

前寒武纪-寒武纪过渡时期是地质历史上最重要的转折期之一,寒武纪早期又出现了爆发式的生物演化事件(Knoll and Carroll, 1999; Marshall, 2006; Zhu *et al.*, 2007; Shu, 2008; 朱茂炎, 2010),古海洋环境也发生了显著变化(陈灿, 2022)。大部分学者研究认为,该时期全球海洋被进一步氧化(Canfield *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2018; Williams *et al.*, 2019; 魏巍等, 2021),海水古盐度等也发生了显著变化(Knauth, 2005; Peters and Ganies, 2012)。另有研究认为,新元古代末-寒武纪大规模成磷事件的发生与古海洋水化学条件息息相关,而成磷事件又促进了这一时期的生物演化(密文天, 2010)。新元古代陡山沱期和早寒武世梅树村期是我国两大主要成磷期(周茂基等, 1980; 崔克信等, 1987; 田升平, 2000; 邓小林等, 2009)。其中,梅树村阶磷矿床主要分布于滇东、川中南以及黔西北、陕西、湘北、湘西等地(夏学惠等, 2011),构成著名的川滇成磷带(陈志明等, 1987; 薛天星等, 2011)。

华南扬子地块早寒武世地层沉积和化石记录等保存完好,成为了该时期海洋水化学状态研究的焦点(张子虎, 2018),而磷块岩形成时的古海洋环境是研究的热点之一。磷块岩形成时的古海水化学条件,可通过Ce异常及稀土元素特征来恢复磷块岩沉积古水体环境(Bau and Dulski, 1996; 娄方炬, 2020)。基于此,前人对扬子西、西南缘的磷矿成矿环境开展了大量示踪研究。关于扬子西缘的滇中、滇东地区的磷矿床,有学者研究认为昆阳磷矿床形成于氧化环境(杨帆等, 2011)、次氧化环境(徐林刚等, 2014),滇东小米戛磷矿床形成于次氧化环境(杨万涛等, 2021),白龙潭磷块岩形成于高盐度干旱高能浅水的氧化环境(曹金鑫等, 2022)。而对于扬子西南缘的织金磷矿床研究相对较多,大都认为其形成于相对氧化的沉积环境(张杰等, 2002; 施春华等, 2004; 吴盛炜等, 2019; 许建斌, 2019; 娄方炬, 2020; 汪宇航等, 2023),而刘洁等(2016)结合氧化还原敏感元素及磷块岩结构类型,则认为织金戈仲伍磷矿床形成于弱氧化-贫氧环境。对于黔东

坝黄磷矿床形成环境,也存在相对氧化(杨旭等, 2018)和缺氧还原条件(黄凯平等, 2018)的分歧。显见,关于氧化环境还是还原环境更有利于磷的形成,目前仍有较大争议。

扬子西缘羊场磷矿床是滇东北镇雄地区新近勘查发现的超大型磷矿床,矿体厚大质优,赋存于下寒武统梅树村组,是典型的早寒武世浅海台地相沉积型磷矿床(米云川等, 2021; 岳维好等, 2022)。秦欢等(2022)曾对羊场磷矿体的元素组成进行了分析,认为磷矿形成于还原环境,但缺乏古盐度、古气候等方面的研究。截至目前,对其磷矿形成时的古海水化学条件研究不够深入。为此,本文重点对羊场磷矿床磷块岩形成时的古气候、古盐度以及古海洋氧化还原条件进行恢复,重建该区早寒武世梅树村期古海洋环境演化特征,探索磷块岩形成与古海洋环境之间的关系。

1 地质背景

1.1 区域地质背景

羊场磷矿区位于扬子陆块西缘威宁-昭通褶皱带中东部,早寒武世梅树村期属半封闭海湾,西邻康滇列岛,南侧为牛首山古岛(图1)。由西南的古陆向东水深逐渐加深,依次发育近岸潮坪相→浅水缓坡相→深水缓坡相,直入陆坡深水盆地的古地理格局(邓小林等, 2007)。近南北向和北东向的深大断裂控制形成了相对拗陷带,并将滇东海湾分隔为雷波、长宁-镇雄、大方-织金、昆明等凹陷盆地,成为磷质进一步富集成矿的有利环境(戈宏儒等, 1983)。区域上,梅树村早期磷块岩矿床主要沿康滇列岛东侧形成一条南北向的川滇成磷带,羊场磷矿则位于该带的中部。

1.2 矿区地质

矿区出露地层主要为下寒武统牛蹄塘组、明心寺组、金顶山组、清虚洞组,中寒武统高台组和上寒武统娄山关组,各组间呈整合接触;钻孔揭露地层有下寒武统梅树村组和上震旦统灯影组,前者是主要的赋矿层位。

区内构造主要为东西向羊场背斜和北东、北西向的小规模断裂构造。羊场背斜总体呈近东西向展布,长大于21 km,宽14 km。核部地层为金顶山组、清虚洞组,低洼地段出露牛蹄塘组、明心寺组,翼部地层为高台组和娄山关组等(图2)。该背斜具有顶

平翼陡的特征,两翼基本对称,核部地层倾角较缓,一般为 $5^{\circ}\sim 13^{\circ}$,翼部地层倾角为 $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 。褶皱轴面近于直立,翼间角大于 120° ,其长宽比大于8:1,为直立宽缓线状背斜。梅树村组含磷层沿背斜核部以大理深全隐伏产出。

1.3 矿体特征

区内含磷岩系为下寒武统梅树村组,岩性由砂屑磷块岩、含磷灰岩、含磷白云岩以及硅质白云岩等组成,据其岩石组合等可分为大海段、中谊村段和小歪头山段(图3)。其中,大海段为浅灰色含磷灰岩、含磷白云岩、砂屑灰质磷块岩,上矿层(KT1矿体)赋存于该段;中谊村段为黑色夹灰色条纹条带状砂屑磷块岩夹白云岩,主矿层(KT2矿体)及下矿层(KT3矿体)均赋存于该段;小歪头山段为灰-深灰色含磷白云岩、硅质白云岩,构成矿体直接底板,与下伏灯影组厚层状白云岩呈假整合接触。

(1) KT1 矿体(上矿层)

赋矿岩石主要为灰色、深灰色砂屑灰质磷块岩、含磷灰质白云岩(图4d),次为灰色含磷灰岩,矿体顶板为牛蹄塘组黑色炭质粉砂岩,矿体底板为浅灰、灰色含磷灰岩、白云岩。矿体呈层状沿羊场背斜核部及两翼顺层产出,与地层产状一致,总体走向呈东-西向。矿体平均厚约5 m,以低品位矿为主,局部零星产出Ⅲ品级矿,走向控制长4 km,倾向控制宽3 km。

(2) KT2 矿体(主矿层)

赋矿岩石主要为黑色夹灰色条带状砂屑灰质磷块岩、砂屑白云质磷块岩,次为砂屑硅质磷块岩(图4a、4b、4c、4e、4f),矿体顶板以浅灰、灰色含磷灰岩、白云岩为主,底板为深灰色含磷灰质白云岩、含磷硅质白云岩。矿体呈层状沿羊场背斜核部及两翼顺层产出,总体走向呈东-西向,北翼倾向北,南翼倾向南,两翼倾角略陡,为 $8^{\circ}\sim 14^{\circ}$,背斜轴部倾角稍缓,为 $2^{\circ}\sim 6^{\circ}$,属缓倾斜矿体。矿体平均厚约30 m,以Ⅱ、Ⅲ品级矿为主,走向控制长15 km,倾向控制宽6 km。

(3) KT3 矿体(下矿层)

赋矿岩石为深灰色条纹条带状砂屑白云质磷块岩、砂屑灰质及硅质磷块岩,矿体顶板以深灰色含磷灰质白云岩、含磷硅质白云岩为主,底板以深灰色含磷灰质白云岩、硅质白云岩为主,次为硅质岩。矿体呈层状沿羊场背斜核部及两翼顺层产出,产于KT2矿体之下,平均厚约6 m,以Ⅲ品级及低品位矿为主,

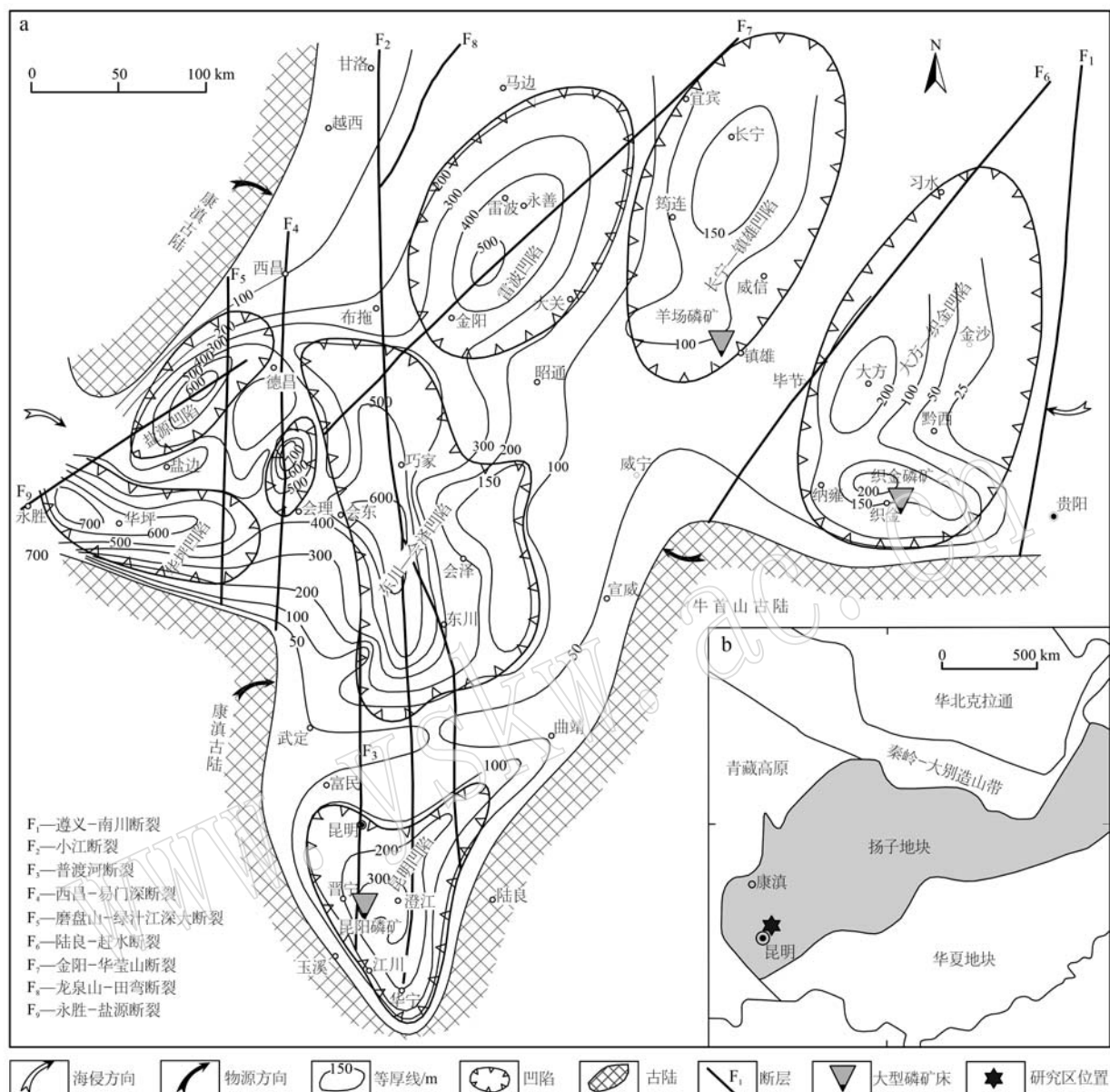


图1 滇东-川西南地区早寒武世梅树村期古构造略图[a, 据岳维好等(2022)修编]和华南大地构造简图

[b, 据宋明伟等(2023)修编]

Fig. 1 Sketch map of the paleo-tectonic framework in Early Cambrian Meishucun Stage of Eastern Yunnan-Southwest Sichuan (a, modified by Yue Weihao *et al.*, 2022) and tectonic map of South China (b, modified by Song Mingwei *et al.*, 2023)

走向控制长 13 km,倾向控制宽 6 km。

2 样品采集及分析方法

样品采自 2022 年施工的 ZK0016 钻孔控制的梅树村组含磷岩系,赋矿岩石主要为灰-深灰色砂屑灰质磷块岩、黑色夹灰色条带状砂屑灰质磷块岩及深灰色条纹状砂屑白云质磷块岩。本次按 3 个矿层矿石及相应的顶底板分别采集 13 件样品,包括矿体顶

板围岩(YC-01、YC-02)、KT1 矿体矿石(YC-03、YC-04)、KT2 矿体矿石(YC-05、YC-06、YC-07)、KT3 矿体矿石(YC-08、YC-09)、矿体底板围岩(YC-10、YC-11)及下伏灯影组白云岩(YC-12、YC-13)(图 5)。

样品的主量、微量和稀土元素组成测试在云南省地质矿产勘查开发局中心实验室(自然资源部昆明矿产资源检测中心)完成。主量元素测试采用仪器为 ZSX Primus II X 荧光光谱仪,仪器编号 2012-分-01,分析精度优于 1%,检测方法为熔融-X 射线荧光光

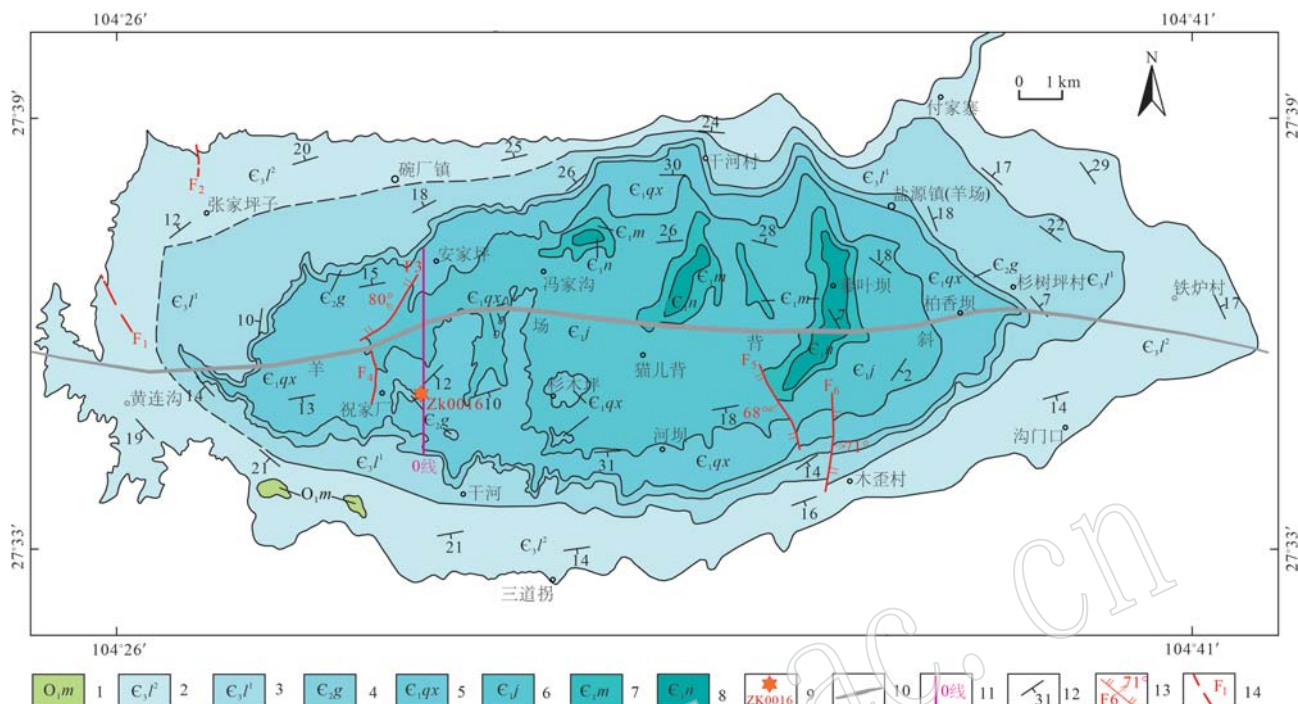


图 2 羊场磷矿矿区地质简图[据云南省地质调查院(2023)修编]

Fig. 2 Sketch geological map of the Yangchang phosphate mining area(modified from Yunnan Geological Survey Institute, 2023)

1—涓潭组; 2—娄山关组二段; 3—娄山关组一段; 4—高台组; 5—清虚洞组; 6—金顶山组; 7—明心寺组; 8—牛蹄塘组; 9—取样钻孔及编号; 10—羊场背斜; 11—勘探线位置及编号; 12—地层产状; 13—正断层及编号; 14—性质不明断层

1—Meitan Formation; 2—Section 2 of Loushanguan Formation; 3—Section 1 of Loushanguan Formation; 4—Gaotai Formation; 5—Qingxudong Formation; 6—Jindingshan Formation; 7—Mingxinsi Formation; 8—Niutitang Formation; 9—sampling hole and number; 10—Yangchang anticline; 11—exploration line location and number; 12—stratum occurrence; 13—normal fault and number; 14—fault of unknown nature

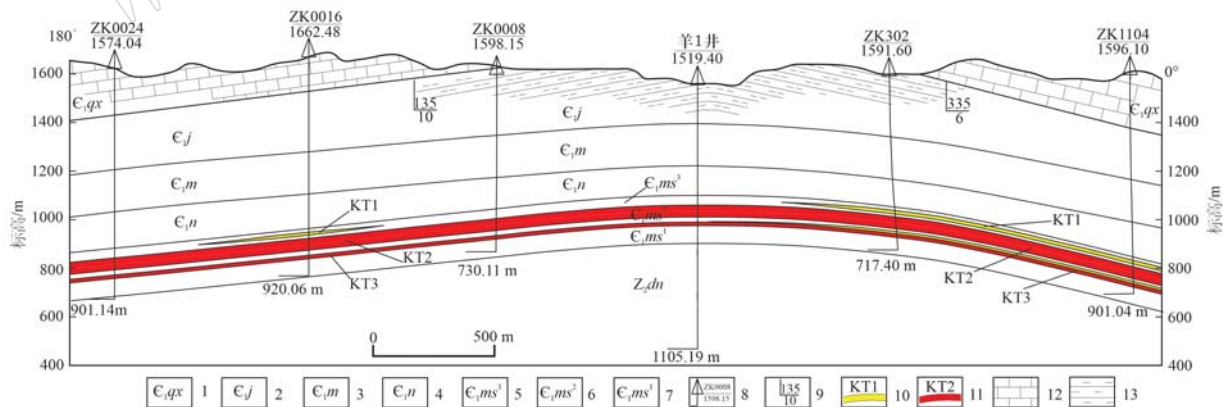


图 3 羊场磷矿区 0 号勘探线剖面图[据云南省地质调查院(2023)修编]

Fig. 3 Geological profile map of No. 0 exploration line in the Yangchang phosphate mining area(modified from Yunnan Geological Survey Institute, 2023)

1—清虚洞组; 2—金顶山组; 3—明心寺组; 4—牛蹄塘组; 5—梅树村组大海段; 6—梅树村组中谊村段; 7—梅树村组小歪头山段;
8—钻孔及标高; 9—地层产状; 10—低品位矿体; 11—工业矿体; 12—灰岩; 13—泥岩

1—Qingxudong Formation; 2—Jindingshan Formation; 3—Mingxinsi Formation; 4—Niutitang Formation; 5—Dahai section of Meishucun Formation; 6—Zhongyicun section of Meishucun Formation; 7—Xiaowaitoushan section of Meishucun Formation; 8—bore and altitude; 9—stratum occurrence; 10—low grade ore body; 11—industrial ore body; 12—limestone; 13—mudstone

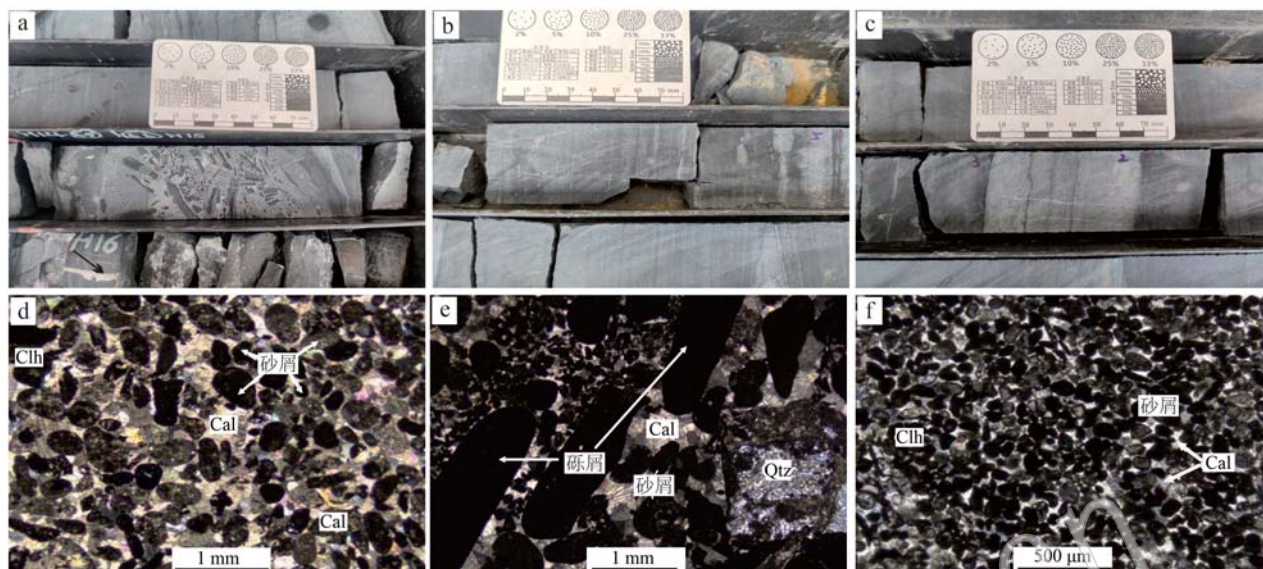


图 4 羊场磷矿石及含磷岩系特征

Fig. 4 Photograph of phosphate-bearing rocks of phosphate ore in Yangchang phosphate deposit

a—灰色砾屑砂屑磷块岩; b—黑色砂屑磷块岩; c—黑色夹灰色条带状砂屑灰质磷块岩; d—亮晶砂屑含磷质灰岩(砂屑结构), 透射正交偏光; e—亮晶砾屑砂屑磷块岩(砾屑砂屑结构), 透射正交偏光; f—砂屑含钙质磷块岩(砂屑结构), 透射正交偏光; Cal—方解石; Clh—胶磷矿; Qtz—石英

a—grey gravel sandstone phosphorite; b—black sandstone phosphorite; c—black with gray strip sandstone phosphorite; d—glitter containing phosphate limestone (sandstone structure), transmitting crossed polarized; e—orthogonal rock (gravel sandstone structure), transmitting crossed polarized; f—calcium-containing of sandstone phosphorite (sandstone structure), transmitting crossed polarized; Cal—calcite; Clh—collophane; Qtz—quartz

谱法,具体操作为:样品用无水四硼酸锂+偏硼酸锂混合溶剂熔融,以硝酸铵为氧化剂,加入氟化锂和少量溴化锂作为阻燃剂和脱模剂。试剂和熔剂的质量比为 1:10。在熔样机上 1 150~1 250℃ 熔融,制成玻璃样片,然后在 X 射线荧光光谱仪上测量。各分析元素均使用理论 α 系数校正元素间的吸收和增强效应,根据荧光强度计算各成分的含量。微量元素测试采用仪器为 iCAP-RQ 电感耦合等离子体质谱仪、XGY-1011A 型原子荧光光度计、801w 型 1 米光栅摄谱仪等,分析精度优于 5%,具体操作为:称取 0.250 0±0.000 2 g 样品于聚四氟乙烯坩埚中,加入 HNO₃+HCl+HF+HClO₄,加盖,放置过夜。置于控温电热板上蒸至近干后,稀王水提取,煮至清亮,定容 25 mL,稀释 10 倍,备用。将电感耦合等离子体质谱仪开机预热 30 min,优化仪器最佳化,稳定后开始测试待测元素。根据荷质比强度与浓度的关系,计算各元素的含量。随同试料分析全过程做双份空白实验。稀土元素测试采用仪器为 iCAP-RQ 电感耦合等离子体质谱仪,具体操作为:准确称取烘干试样 0.250 0±0.000 2 g 于聚四氟乙烯坩埚中,经硝酸-氢氟酸-硫酸分解至试样完全溶解并蒸发至近干,王水提取,煮

至清亮,定容,稀释后用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定,根据荷质比强度与浓度的关系,计算试样中稀土元素分量和稀土氧化物总量的含量。随同试料分析全过程做双份空白实验。相关的计算公式如下:

$$\delta\text{Ce} = \text{Ce}_N / (\text{La}_N \times \text{Pr}_N)^{0.5}$$

$$\delta\text{Eu} = \text{Eu}_N / (\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)^{0.5}$$

其中, N 表示北美页岩标准化数值(Haskin *et al.*, 1968)。

3 分析结果

3.1 主量元素组成

羊场磷矿床磷块岩及围岩的主量元素组成测试结果见表 1。样品 YC-03~YC-09 的化学成分主要有 P₂O₅、CaO、SiO₂ 和 CO₂, 四者总含量平均为 90.71%, 其中 P₂O₅+CaO 二者的平均含量为 38.41%, CaO 平均含量为 26.96%, SiO₂ 平均含量为 41.08%, SiO₂/CaO 值为 0.11~39.49(平均 6.08); 其次为 MgO、Fe₂O₃、Al₂O₃ 等, MgO 平均含量为 2.46%, Fe₂O₃ 平均含量

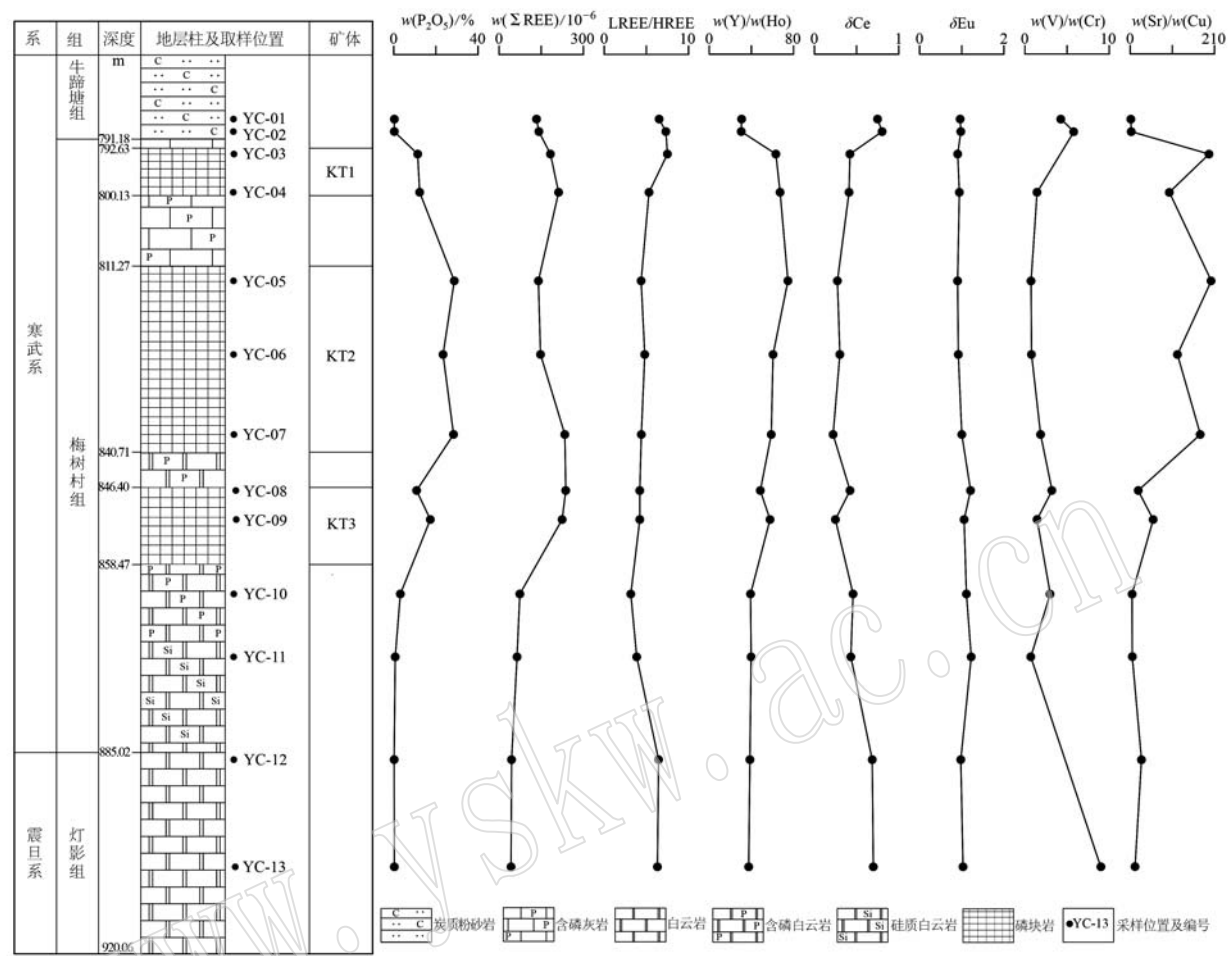


图 5 采样位置及元素含量及特征值变化趋势图

Fig. 5 Sampling locations and trends of contents and typical ratio of elements

表 1 羊场磷矿梅树村组含磷岩系及围岩的主要化学成分分析结果

$w_B/\%$

Table 1 Major elemental components of phosphate-bearing rocks in the Meishucun Formation of the Yangchang phosphate deposit

岩性	炭质粉砂岩 (顶板)		砂屑灰质磷块岩 (KT1)		厚条带状磷块岩 (KT2)			条纹状磷块岩 (KT3)		硅质白云岩 (底板)		白云岩 (灯影组)	
样号	YC-01	YC-02	YC-03	YC-04	YC-05	YC-06	YC-07	YC-08	YC-09	YC-10	YC-11	YC-12	YC-13
P ₂ O ₅	0.31	0.29	11.39	12.33	28.76	23.42	28.41	10.87	17.40	3.17	0.74	0.22	0.31
CaO	4.08	3.79	47.40	41.42	49.14	40.64	43.30	17.34	27.62	9.68	2.20	24.32	16.71
MgO	2.60	2.48	2.22	3.63	0.65	1.77	2.36	1.61	2.23	4.03	0.81	4.83	2.87
Na ₂ O	1.31	1.26	0.08	0.12	0.20	0.30	0.13	0.08	0.11	0.06	0.07	0.14	0.08
K ₂ O	2.76	4.13	0.29	0.45	0.06	0.09	0.075	0.27	0.18	0.39	0.44	0.68	0.64
Al ₂ O ₃	13.20	13.28	0.81	1.25	0.43	0.73	0.29	0.82	0.64	1.20	1.01	1.52	1.54
SiO ₂	54.85	54.41	5.06	10.05	13.45	28.91	21.95	60.15	44.88	66.89	86.87	41.26	59.13
TiO ₂	0.58	0.68	0.03	0.06	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.06	0.04	0.06	0.06
Fe ₂ O ₃	5.10	5.62	2.58	4.35	0.92	1.41	0.51	3.05	0.53	1.78	2.21	1.08	0.92
FeO	0.48	0.53	0.29	0.32	0.18	0.05	0.18	0.28	0.45	0.56	0.89	0.15	0.42
MnO	0.05	0.05	0.83	0.66	0.19	0.18	0.08	0.03	0.04	0.05	0.03	0.03	0.02
CO ₂	3.61	3.83	27.04	21.66	8.69	8.85	6.73	3.91	6.19	8.28	2.06	22.81	14.62
烧失量	10.92	9.52	26.67	21.72	8.94	8.91	7.54	4.82	6.84	10.86	4.05	25.13	17.49
CIA	71.04	66.63	64.29	64.43	48.31	51.41	46.40	65.60	61.54	70.18	63.52	61.29	65.81

为 2.08%, Al_2O_3 平均含量为 1.96%; 其他化学成分含量一般小于 1%, 为少量 MnO 、 Na_2O 、 K_2O 等。

通过岩石化学组分 R 型聚类分析(图 6)可将主量元素划分为 3 组: Al_2O_3 、 TiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 组为黏土矿物组分, Fe_2O_3 显示为被黏土矿物吸附状态; P_2O_5 、 F 、 CaO 组为矿石矿物氟磷灰石的成分; MgO 、 CO_2 组为白云石矿物的组成。

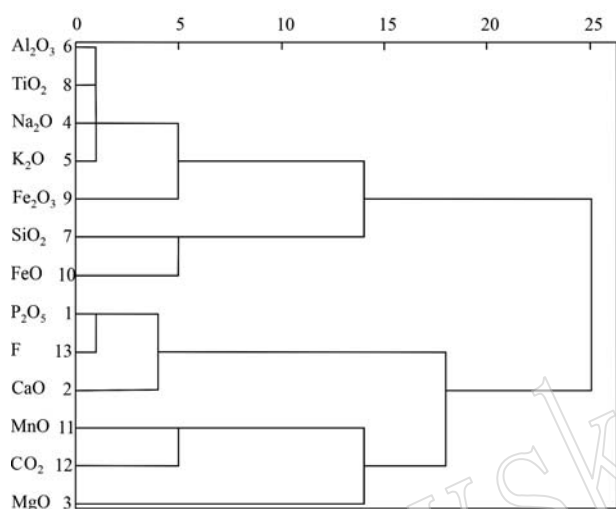


图 6 主量元素 R 聚类图

Fig. 6 R clustering diagram of principal element

3.2 微量元素

羊场磷矿床磷块岩及围岩的微量元素含量特征见表 2、图 7。与上地壳丰度(Wedepohl, 1995)相比, 区内磷块岩 Mo、Pb、Sb、S、Sr、U、Ag、As 富集, 其中 Sb 富集系数为 10.99, S 富集系数为 7.47, U 富集系数为 9.45, Ag 富集系数为 7.34, As 富集系数为 18.24。Co、Cs、Nb、Rb、Sn、Ta、Th、Ti、Zr、Hg 等元素相对亏损。

As 在表层海水中含量仅 2×10^{-9} , 而 Sb 平均含量仅 0.3×10^{-9} , 且两者同是亲硫元素, 所以 As 和 Sb 元素的富集系数, 可作为区分热水沉积与正常海水沉积的标志(Marchig *et al.*, 1982)。羊场磷矿床磷块岩 As 和 Sb 在本区中的富集系数分别为 18.24 和 10.99, 显示出热水沉积特征。

3.3 稀土元素

镇雄羊场磷矿稀土元素分析结果(表 3)显示, 磷块岩(YC-03 至 YC-09)稀土元素总量 ΣREE 为 $140.0 \times 10^{-6} \sim 237.4 \times 10^{-6}$, 平均为 196.9×10^{-6} 。羊场磷矿磷块岩样品中 Y 有较高的富集, 其含量为

$87.0 \times 10^{-6} \sim 183.2 \times 10^{-6}$, 均值为 134.1×10^{-6} , 反映了羊场磷矿富集稀土元素 Y 的基本特征。

以北美页岩标准对镇雄羊场磷矿样品进行标准化(图 8b)。从表 3 和图 8b 可看出, 羊场磷矿磷块岩(YC-03 ~ YC-09)稀土元素配分特征基本相似: ① 稀土元素配分曲线相对平缓, 没有明显的倾向性, LREE/HREE 值为 4.22 ~ 7.50, 平均值为 4.98, 表现轻稀土元素与重稀土元素分馏不明显; ② δCe 值为 0.22 ~ 0.42, 平均值为 0.33, 具明显负异常; ③ δEu 值为 0.90 ~ 1.21, 平均值为 0.99, 为弱负异常-中等正异常。羊场磷矿磷块岩稀土元素配分特征整体与昆阳磷矿较为相似, 织金新华磷矿因稀土元素整体含量较高, 在图中整体位于其他磷矿的上侧, 开阳磷矿相对其他磷矿床 Ce 异常相对较小。

矿体顶板炭质粉砂岩样品(YC-01、YC-02)稀土元素配分曲线(图 8a)特征: ① 稀土元素配分曲线较平缓, 没有明显的倾向性, LREE/HREE 值为 6.52 ~ 7.31, 平均值为 6.92, 说明轻稀土元素与重稀土元素分异不大; ② δCe 值为 0.75 ~ 0.80, 平均值为 0.78, 为弱负异常; ③ δEu 值为 0.96 ~ 0.98, 平均值为 0.97, 为弱负异常; 羊场、昆阳以及织金新华磷矿顶板围岩稀土元素配分特征较相似。

底板围岩硅质白云岩样品(YC-10、YC-11)稀土元素配分曲线(图 8c)特征: ① 稀土元素配分曲线略向左倾, LREE/HREE 值为 3.15 ~ 3.85, 平均值为 3.50, 表明其轻稀土元素与重稀土元素分馏程度低于含磷岩系; ② δCe 值为 0.43 ~ 0.46, 具明显负异常; ③ δEu 值为 1.11 ~ 1.22, 为中等正异常; 昆阳磷矿底板围岩稀土元素配分曲线相对平缓, 且 Ce 异常较羊场磷矿弱。

下伏灯影组白云岩样品(YC-12、YC-13)稀土元素配分曲线(图 8d)特征: ① 稀土元素配分曲线相对平缓, LREE/HREE 值为 6.31 ~ 6.45, 表现轻稀土元素与重稀土元素分馏不明显; ② δCe 值为 0.69 ~ 0.70, 具负异常; ③ δEu 值为 0.98 ~ 1.03, 为弱负异常-弱正异常。

总体上, 磷块岩、炭质粉砂岩、硅质白云岩及白云岩的稀土元素配分模式及 LREE/HREE 值, 都显示出轻、重稀土元素分异不明显的特征, 从下伏基底灯影组白云岩到硅质白云岩、磷块岩再到顶板炭质粉砂岩的 LREE/HREE 值、 δCe 值均有先下降再升高的趋势(表 3、图 5)。

表 2 羊场磷矿梅树村组含磷岩系及围岩微量元素组成分析结果

 $w_B/10^{-6}$

Table 2 Analysis results of trace elemental compositions in the phosphate-bearing rocks of the Meishucun Formation of the Yangchang phosphate deposit

岩性	炭质粉砂岩 (顶板)		砂屑灰质磷块岩 (KT1)		厚条带状磷块岩 (KT2)			条纹状磷块岩 (KT3)		硅质白云岩 (底板)		白云岩 (灯影组)	
样号	YC-01	YC-02	YC-03	YC-04	YC-05	YC-06	YC-07	YC-08	YC-09	YC-10	YC-11	YC-12	YC-13
Ba	1 111	1 075	308	298	1 438	238	651	637	463	1 116	942	705	937
Be	2.33	2.45	2.25	2.08	2.49	1.94	1.32	0.72	0.58	0.69	0.18	0.59	1.00
Bi	0.30	0.30	0.05	0.09	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.12	0.04	0.05	0.06
Cd	3.22	1.31	0.04	0.27	0.05	0.03	0.03	0.42	0.07	9.51	0.91	1.12	2.11
Co	18.50	17.00	3.12	3.78	1.33	2.02	2.05	4.24	1.32	2.98	2.86	7.63	4.00
Cs	11.90	13.90	0.61	1.15	0.17	0.20	0.18	0.67	0.31	1.55	0.47	0.55	0.80
Cr	210.0	146.0	<5.0	42.9	25.3	21.5	32.0	113.0	42.5	570.0	98.5	<5.0	54.6
Cu	69.00	54.80	4.52	7.65	7.00	8.24	6.67	30.70	16.60	104.00	34.80	19.60	27.00
Hf	5.35	5.69	1.91	3.62	7.35	5.73	5.28	1.34	2.94	0.57	0.54	0.92	0.73
Li	20.70	20.70	35.90	35.10	3.31	1.96	3.55	8.79	3.39	5.46	3.36	7.81	7.82
Mo	28.60	28.60	0.86	2.86	2.15	2.08	3.43	7.60	3.25	18.50	4.70	63.00	107.00
Nb	13.00	13.00	1.48	1.24	0.45	1.77	0.59	0.69	1.41	1.17	1.82	2.54	2.43
Ni	166.0	118.0	14.5	20.0	16.3	17.0	21.0	40.5	27.5	68.5	29.6	70.1	83.4
Pb	30.9	20.3	30.2	25.5	29.3	27.6	15.6	102.0	45.0	82.8	124.0	18.5	15.4
Rb	124.00	128.00	11.70	14.60	2.43	3.07	3.16	7.27	5.20	11.70	7.30	12.80	12.60
Sb	4.26	4.26	2.65	3.91	2.69	1.76	1.28	7.06	3.73	15.46	3.56	2.36	3.18
Sn	2.59	2.45	0.40	0.32	0.22	0.33	0.20	0.86	0.54	1.29	1.12	0.50	0.65
Sr	138	127	889	747	1415	970	1166	608	956	480	180	552	328
Ta	1.15	2.31	0.17	0.24	0.11	0.12	0.11	0.10	0.19	0.08	0.18	0.11	0.13
Th	12.90	10.80	2.23	1.52	0.89	1.27	0.80	1.25	0.95	1.86	1.58	2.78	2.86
Tl	6.25	2.27	0.44	0.15	0.07	0.08	0.05	0.41	0.29	0.48	0.38	1.38	1.69
U	34.20	22.30	5.68	11.30	14.90	7.69	19.60	34.60	25.30	29.30	6.83	85.60	148.00
V	897.0	850.0	17.6	62.0	18.4	17.0	59.5	364.0	61.3	1713.0	68.8	236.0	491.0
W	1.64	1.48	0.49	0.56	1.14	0.39	0.47	0.96	0.76	1.17	1.33	1.59	2.28
Zn	320.00	208.00	13.60	29.30	6.19	6.59	6.19	159.00	16.30	383.00	216.00	52.30	82.50
Ag	0.88	0.88	0.24	0.23	0.11	0.34	0.25	1.56	0.88	6.85	2.11	1.07	1.09
Zr	154.0	154.0	58.3	56.7	77.6	50.8	58.3	25.8	38.6	17.5	20.2	29.9	24.1
As	81.9	42.6	27.7	43.5	20.4	27.5	14.3	62.6	21.0	43.4	25.7	22.7	23.8
Hg	0.28	0.12	0.62	0.48	0.22	0.12	0.11	0.35	0.24	0.55	0.29	0.23	0.22
Sr/Ba	0.12	0.12	2.88	2.51	0.98	4.08	1.79	0.95	2.06	0.43	0.19	0.78	0.35
V/Cr	4.27	5.82	—	1.44	0.73	0.79	1.86	3.22	1.44	3.01	0.70	—	8.99
U/Th	2.65	2.06	2.55	7.47	16.78	6.06	24.45	27.68	26.54	15.75	4.32	30.79	51.75
Sr/Cu	2.00	2.33	196.58	97.68	202.06	117.73	174.88	19.80	57.47	4.62	5.18	28.16	12.14

注: “—”为低于检测限。

4 讨论

4.1 稀土元素富集规律

相比于区域上其他梅树村期磷块岩,羊场磷矿床磷块岩稀土元素总量(ΣREE)含量相对较低,与昆阳磷矿(平均 181.39×10^{-6} ; 杨帆等, 2011)较为接近,比织金新华磷矿(平均 $1\,258.66 \times 10^{-6}$; 汪宇航等, 2023)低。下伏灯影组白云岩(YC-12至YC-13)

ΣREE 平均为 43.6×10^{-6} , 矿体底板硅质白云岩(YC-10至YC-11) ΣREE 平均为 69.0×10^{-6} , 顶板牛蹄塘组炭质粉砂岩(YC-01至YC-02) ΣREE 平均为 137.6×10^{-6} 。从图 5 可看出, 从下伏灯影组白云岩到硅质白云岩、磷块岩, ΣREE 整体有增高的趋势, 不同岩性变化较大, 但总体上磷块岩中相对更富集。

将 P_2O_5 含量与 ΣREE 进行相关性分析, 得出 ΣREE 与 P_2O_5 呈正相关关系(图 9a), 相关性系数 R^2 为 0.597 1, 推测稀土元素的富集与磷块岩的形成

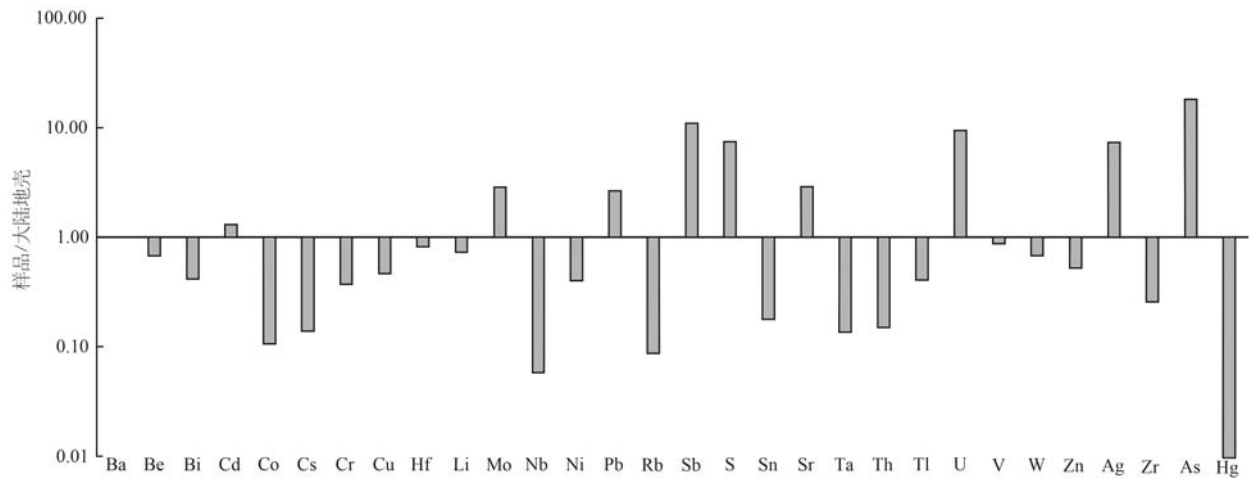


图 7 羊场磷矿区梅树村组磷块岩微量元素富集系数图

Fig. 7 Trace element enrichment coefficient of phosphate-bearing rocks of the Meishucun Formation in the Yangchang phosphate deposit

表 3 羊场磷矿梅树村组含磷岩系及围岩稀土元素分析结果 $w_B/10^{-6}$

Table 3 Analysis results of rare earth elements in phosphate-bearing rocks of Meishucun Formation of Yangchang phosphate deposit

岩性	炭质粉砂岩 (顶板)		砂屑灰质磷块岩 (KT1)		厚条带状磷块岩 (KT2)			条纹状磷块岩 (KT3)		硅质白云岩 (底板)		白云岩 (灯影组)	
样号	YC-01	YC-02	YC-03	YC-04	YC-05	YC-06	YC-07	YC-08	YC-09	YC-10	YC-11	YC-12	YC-13
La	27.5	30.0	67.8	72.2	52.4	56.0	89.0	55.4	78.2	15.8	14.4	11.0	10.5
Ce	47.5	53.9	45.4	48.8	22.8	26.6	32.2	50.2	33.0	15.9	13.6	15.0	14.3
Pr	6.94	7.11	8.12	9.27	6.33	6.60	11.30	12.10	10.70	3.62	3.24	2.06	1.91
Nd	27.00	27.40	33.80	39.40	26.70	27.00	48.40	56.90	48.90	16.50	15.60	8.63	8.32
Sm	5.54	5.30	5.07	6.98	4.64	4.82	7.82	13.40	8.29	3.50	3.14	1.49	1.43
Eu	1.12	1.07	1.16	1.66	1.08	1.13	2.03	3.87	2.36	0.96	0.94	0.35	0.36
Gd	4.71	4.36	6.28	8.59	5.99	6.04	10.10	14.70	11.60	4.08	3.63	1.66	1.63
Tb	0.80	0.76	0.90	1.37	1.00	1.03	1.66	2.15	1.68	0.71	0.57	0.27	0.26
Dy	4.82	4.67	5.69	9.33	7.19	7.10	11.80	12.60	11.60	4.86	3.59	1.55	1.51
Ho	0.93	0.94	1.38	2.15	1.72	1.64	3.11	2.62	2.93	1.11	0.84	0.36	0.35
Er	2.73	2.65	3.59	6.08	5.17	4.75	8.38	6.95	7.84	3.22	2.13	0.92	0.90
Tm	0.41	0.49	0.57	0.97	0.80	0.77	1.32	1.06	1.19	0.55	0.36	0.17	0.17
Yb	2.87	2.78	2.71	4.48	3.68	3.62	6.09	4.76	5.35	2.86	1.79	0.90	0.89
Lu	0.47	0.41	0.43	0.60	0.49	0.49	0.87	0.63	0.79	0.44	0.29	0.15	0.15
Y	28.6	28.4	87.0	144.7	128.8	99.1	183.2	127.0	169.1	43.3	33.2	13.9	13.2
LREE	115.59	124.70	161.40	178.30	113.90	122.20	190.80	191.90	181.50	56.20	50.90	38.50	36.90
HREE	17.74	17.10	21.50	33.60	26.00	25.40	43.40	45.50	43.00	17.80	13.20	6.00	5.80
LREE/ HREE	6.52	7.31	7.50	5.31	4.38	4.81	4.40	4.22	4.22	3.15	3.85	6.45	6.31
ΣREE	133.3	141.8	182.9	211.9	140.0	147.6	234.1	237.4	224.5	74.0	64.1	44.5	42.7
δCe	0.75	0.80	0.42	0.41	0.27	0.30	0.22	0.42	0.25	0.46	0.43	0.69	0.70
δEu	0.96	0.98	0.90	0.94	0.90	0.92	1.00	1.21	1.06	1.11	1.22	0.98	1.03
Y/Ho	30.74	30.36	63.25	67.25	74.68	60.57	58.87	48.47	57.72	39.21	39.76	38.61	37.44
(La/Sm) _N	0.88	1.01	2.38	1.84	2.01	2.07	2.03	0.73	1.68	0.80	0.82	1.32	1.30

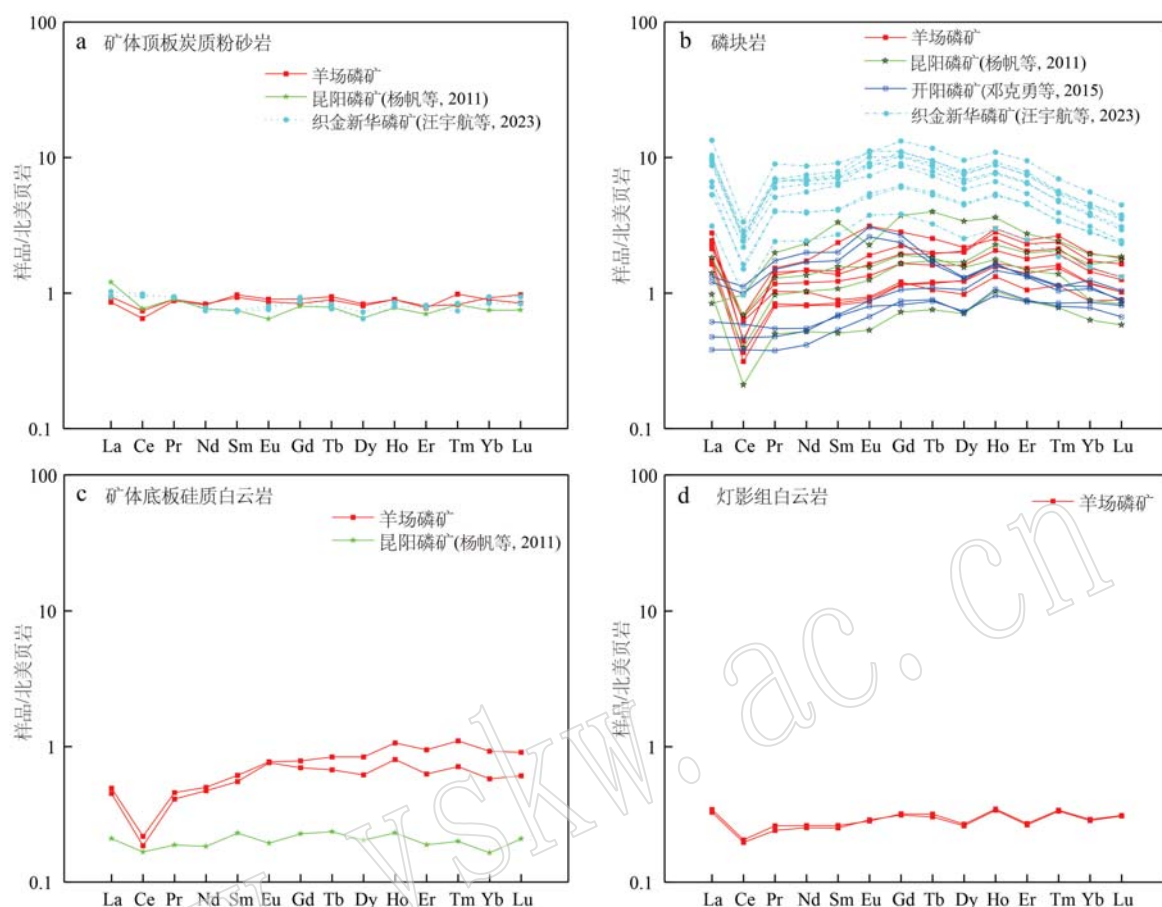


图 8 稀土元素配分曲线

Fig. 8 Rare earth element distribution curves

有关,这与前人研究的稀土元素多以类质同象的形式存在于胶磷矿中结论(陈吉艳等, 2010; 梁永忠等, 2018; 夏亮亮等, 2022)基本一致。

黄富荣(1991)对滇东磷矿进行了研究,发现矿石中强烈的风化能提高稀土元素的富集程度。Ilyin (1998)对 Georgina 盆地磷块岩的研究也表明,经过风化的磷块岩具有更高的 REE 总量。郭海燕等(2017)通过对贵州织金磷块岩型稀土矿床的研究,指出热水作用和风化改造均可导致稀土元素的富集,吴盛炜等(2019)对织金磷块岩的研究也支持这一观点。他们均发现风化作用导致了 La、Y 元素的富集。沉积岩源区的化学风化程度以及沉积物沉积时气候条件可通过化学蚀变指数(CIA)来反映(Nesbitt and Young, 1982)。当 CIA 值介于 50~65 时,指示寒冷干燥的弱化学风化,当 CIA 值介于 65~85 时,指示温暖湿润的中等化学风化,当 CIA 值介于 85~100 时,指示炎热潮湿的弱化学风化(Nesbitt and Young, 1982)。羊场磷矿床磷块岩的 CIA 值为

46.40~65.60, 平均 57.43, 显示羊场磷矿床磷块岩的风化程度较低,因此推测,区内磷块岩稀土元素含量较织金磷矿低可能与其风化作用较弱有关。

4.2 磷成矿的氧化还原环境

稀土元素 Ce 有两种价态,即 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 。在氧化环境中, Ce^{3+} 易氧化形成 CeO_2 悬浮于水中难以沉淀,从而产生明显 Ce 负异常;而在低氧或还原环境下, CeO_2 又被还原 Ce^{3+} 进入水体,导致海水出现弱 Ce 负异常或者弱 Ce 正异常(McArthur and Walsh, 1984; Wright *et al.*, 1987; 王中刚等, 1989; 施春华等, 2004; 邓克勇等, 2015)。因此, Ce 异常可作为判别古沉积环境氧化还原条件的标志(Shields and Stille, 2001; Yang *et al.*, 2021; 李佐强等, 2023)。然而,后期的成岩作用可能会改变 Ce 异常特征,使 δCe 与 δEu 之间呈现出良好的相关性, δCe 与 ΣREE 之间也可表现出明显的正相关性(Shields and Stille, 2001; 王昌建等, 2024)。因而,利用 Ce 异常确定古水体介质条件时,需要考虑后期成岩作用的影响。

同时,先前的研究指出,当海水中 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}} > 0.35$ 且与 δCe 无相关性时,磷酸盐矿物中的 Ce 异常值能够反映原始沉积信息 (Morad and Felitsyn, 2001; 杨旭等, 2018; 吴盛炜等, 2019)。羊场磷矿磷块岩样品中, δCe 与 δEu 无明显相关性 ($R^2 = 0.0015$)

(图 9b), δCe 与 ΣREE 相关性不明显 ($R^2 = 0.3513$) (图 9c), $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 为 $0.73 \sim 2.38$, 均大于 0.35 (表 3), 且其与 δCe 不具明显相关性 ($R^2 = 0.2596$; 图 9d)。因此,羊场磷矿床磷块岩的 Ce 异常可作为判别氧化还原环境的标志。

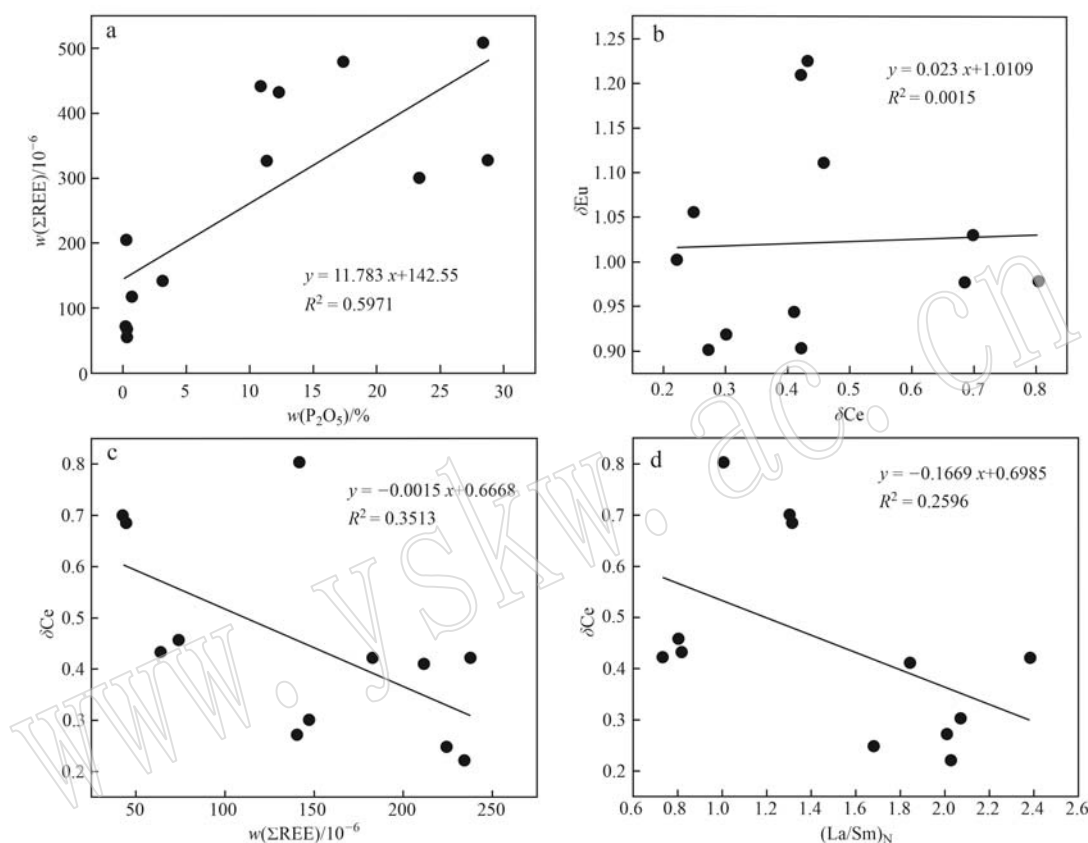


图 9 羊场磷矿含磷岩系相关性系数图

Fig. 9 Correlation coefficient plot of the phosphate-bearing rocks in the Yangchang phosphate deposit

羊场磷矿床磷块岩的 δCe 值为 $0.22 \sim 0.42$, 具明显的负异常, 表明磷块岩形成于相对氧化的沉积环境。矿层顶部炭质粉砂岩 δCe 值为 $0.75 \sim 0.80$, 具弱负异常, 表明其形成于弱氧化-弱还原环境; 下伏灯影组基底白云岩 δCe 值为 $0.69 \sim 0.70$, 具弱负异常, 表明其形成于弱氧化-弱还原环境。

通常地, 在氧化环境中, V、Cr 多以离子形式存在于海水中, 少部分 V 以 Fe、Mn 氧化物吸附状态存在 (Calvert and Pedersen, 1993); 而在还原环境中, V 与有机物发生络合作用富集于沉积物中, Cr 与腐殖酸/黄腐酸形成复合物富集于沉积物中 (Sloot *et al.*, 1985)。因而, 利用 V 和 Cr 化学性质的差异, 可以较好地识别沉积环境的氧化还原条件。当 V/Cr 值小

于 2.0 时, 常常表示富氧的沉积环境; 当 V/Cr 值在 2.0 到 4.25 之间时, 则指示次氧化的沉积环境; 而当 V/Cr 值大于 4.25 时, 往往可指示缺氧的沉积环境 (Ernst, 1970; 吕荐阔等, 2021)。羊场磷矿磷块岩的 V/Cr 值变化范围为 $0.73 \sim 3.22$ (表 2), 表明磷块岩形成于次氧化-氧化沉积环境。

此外, Y/Ho 值是反映环境氧化还原状态的重要指标。在浅海环境中, 当环境处于氧化状态时, Ho 比 Y 更容易被铁或锰的氢氧化物吸附并沉积到海底, 这会导致 Y/Ho 值增加; 相反, 在缺氧的水体中, 由于铁锰氧化物的还原作用, 会释放出更多的 Ho, 从而导致 Y/Ho 值降低 (杨海英等, 2020)。因此, 较低的 Y/Ho 值可以作为指示缺氧状态的一个标志。

羊场磷矿磷块岩 Y/Ho 值普遍较高, 为 48.47 ~ 74.68, 平均 61.55, 其与现代含氧海水比值 (50~70) (李佐强等, 2023) 基本一致, Y/Ho 值说明该区磷酸盐来源于原始氧化的海水。

综合分析认为, 由下伏震旦纪灯影组, 过渡到含磷层寒武纪梅树村组, 直至上覆牛蹄塘组, 其 δCe 值显示先降低再增大 (后升高) 的趋势, 整体上表现为弱负异常→明显负异常→弱负异常的变化; Y/Ho 值由下到上表现为先增大后减少; V/Cr 值由下到上先降低再增大。该区古海洋氧化还原环境为由底部震旦纪灯影组相对还原环境, 向上至梅树村组为相对氧化环境, 再到矿层顶板牛蹄塘组为相对还原环境的演化过程。羊场磷矿床磷块岩沉积时的古水体条件为相对氧化环境, 与扬子西缘织金 (张杰等, 2002; 施春华等, 2004; 吴盛炜等, 2019; 许建斌等, 2019; 娄方炬, 2020; 汪宇航等, 2023)、昆阳 (杨帆等, 2011)、小米戛 (杨万涛等, 2021)、瓮福 (梁坤萍等, 2022)、马边 (李佐强等, 2023) 等矿床磷块岩形成于相对氧化的古海洋环境结论基本一致。

4.3 热水成矿作用的参与

前人研究表明, 海相热水沉积物主要表现为稀土元素总量较低、 $LREE/HREE$ 值较小、北美页岩标准配分曲线左倾或趋于水平以及 Ce 负异常显著的特点; 相反, 正常海水沉积物通常具有较高的稀土元素总量, $LREE/HREE$ 比值较大, 北美页岩标准配分曲线向右倾斜明显, 同时 Ce 体现出正异常的特点 (王中刚等, 1989; 李胜荣等, 1995; 王昌建等, 2024)。羊场磷矿床磷块岩稀土元素配分曲线相对平缓, 具有明显的 Ce 负异常 (0.22 ~ 0.42), $LREE/HREE$ 值较低 (4.22 ~ 7.50), 反映磷块岩具有海相热水沉积特征。矿体顶板炭质粉砂岩稀土元素配分曲线近于水平, 具有 Ce 弱负异常 (0.75 ~ 0.80), $LREE/HREE$ 值相对较高 (6.52 ~ 7.31), 表明其在正常海水沉积外有少量热水活动参与。矿体底板硅质白云岩稀土元素配分曲线左倾, 具有明显 Ce 的负异常 (0.43 ~ 0.46), $LREE/HREE$ 值较低 (3.15 ~ 3.85), 这反映其具有海相热水沉积特征。

Eu 是稀土元素中可变价元素之一, 在温度超过 250℃ 时, 它主要以 Eu^{2+} 的形式存在, 在此条件下沉积物通常表现出显著的 Eu 正异常。然而, 在正常海水环境中, Eu 只能以 Eu^{3+} 的形式存在 (Sverjensky, 1984; 邓克勇等, 2015; 娄方炬, 2020; 梁坤萍等,

2022; 李佐强等, 2023)。因此, 在正常海水环境下的沉积物中, Eu 异常不明显, 或呈微弱的负异常。如果在海相沉积磷块岩的沉积过程中有高温流体加入, 就会出现明显的 Eu 正异常, 可用以指示高温流体参与成岩成矿过程 (伊海生等, 1995)。本次分析磷块岩的 δEu 值在 0.90 ~ 1.21 之间, 显示为弱负异常至弱正异常; 矿层顶部炭质粉砂岩 δEu 值为 0.98, 为弱 Eu 负异常; 而矿层底部硅质白云岩 δEu 值分别为 1.11 和 1.22, 为弱 Eu 正异常; 下伏灯影组白云岩 δEu 值分别为 0.98 和 1.03, 为弱 Eu 负异常至弱 Eu 正异常, 表明磷块岩、矿层底板硅质白云岩以及下伏灯影组白云岩在接受正常海水沉积的同时, 可能受到一定热水活动的影响, 而矿层顶部炭质粉砂岩更多指示了正常海水沉积特征。

在 $La/Yb-\Sigma REE$ 关系图 (图 10) 上, 区内磷块岩除分布于沉积岩区域外, 部分样品位于沉积岩、玄武岩及花岗岩交汇区域, 这表明地壳深处物质参与了磷块岩的海水沉积过程; 矿层顶部炭质粉砂岩位于沉积岩和玄武岩交汇区域, 表明其在正常海水沉积的过程中也可能受到热水活动影响; 矿层底板硅质白云岩以及底部灯影组白云岩位于沉积岩区域, 表明其为正常海水沉积。因此, 在早寒武世梅树村期, 有部分热水活动参与了羊场磷矿磷块岩的正常海水沉积。

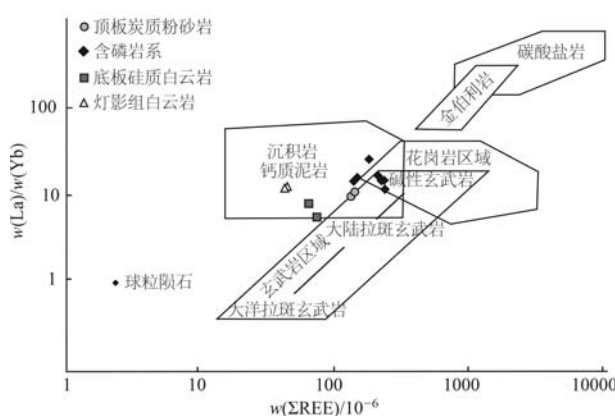


图 10 羊场磷矿含磷岩系 $La/Yb-\Sigma REE$ 关系图

(据 Allegre et al., 1978)

Fig. 10 $La/Yb-\Sigma REE$ diagram (after Allegre et al., 1978) of the phosphate-bearing rocks in the Yangchang phosphate deposit

此外, 热水沉积岩与正常沉积岩的一个主要区别在于其 U/Th 值。由于热水沉积具有较高的沉积速率, 使得热水沉积物中经常富集 U , 因此热水沉积

岩的 U/Th 值通常大于 1; 相反, 在正常沉积岩 U/Th 值则小于 1 (Rona, 1987)。这种差异是由于热水沉积过程中特殊的化学和物理条件所导致的 (黄凯平等, 2018; 曹金鑫等, 2022)。由表 2 可知, 羊场磷矿床磷块岩 U/Th 值 2.55~27.68, 平均值为 15.93, 表明磷块岩在沉积时有热水活动的参与。

综上分析, 认为区内磷块岩形成过程中受到一定的热水活动影响, 可能提供了一定的成矿物源。

4.4 古气候条件

元素地球化学是判断古气候条件的重要手段之一, 部分主微量元素比值具有较好的指示作用。在沉积环境下, 沉积物中微量元素组成受到气候因素的影响显著, 某些特定的元素能在特定的地质条件下得以保存。其中, 喜湿型元素为 Cr 、 Ni 、 Mn 、 Cu 等, 喜干型元素为 Sr 、 Pb 、 Au 、 As 等, Sr/Cu 值可以指示气候类型 (范玉海等, 2012)。一般来说, 当 Sr/Cu 值大于 10 时, 表明气候干燥; 当 Sr/Cu 值小于 10 时, 则表示气候湿润 (范柏江等, 2022)。

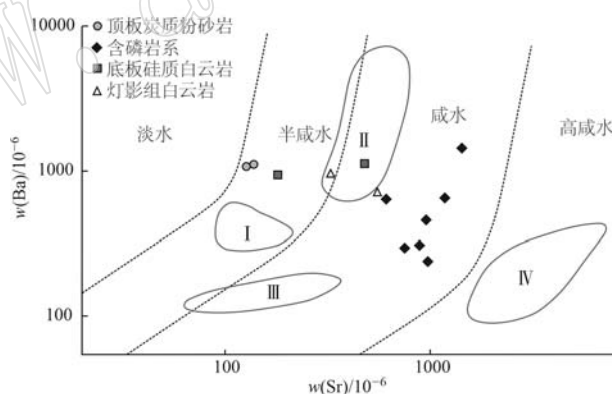
羊场磷矿床磷块岩的 Sr/Cu 值为 19.80~202.06 (表 2), 平均 123.74, 表明其形成时的气候较为干旱, CIA 值为 46.40~65.60, 平均 57.43, 指示形成于寒冷干燥环境, 与 Sr/Cu 值具有较好的一致性。这与前人对滇中磷矿沉积时古气候研究结果较为一致 (曾允孚等, 1989; 田升平, 1990); 底部灯影组白云岩的 Sr/Cu 值为 12.14~28.16, CIA 值为 61.29~65.81, 平均为 63.55, 指示形成于寒冷干燥环境; 梅树村组小歪头山段硅质白云岩的 Sr/Cu 值为 4.62~5.18, CIA 值为 63.52~70.18, 平均为 66.85, 反映其沉积时整体为温暖湿润气候环境; 矿体顶板牛蹄塘组炭质粉砂岩的 Sr/Cu 值为 2.00~2.33, CIA 值为 66.63~71.04, 平均为 68.84, 反映其沉积时相比下部含磷岩系为相对温暖湿润的环境。

从纵向上看, 由底部震旦纪灯影组, 到含磷层寒武纪梅树村组, 直至上覆牛蹄塘组, Sr/Cu 值表现为降低至升高再降低的变化规律, CIA 值则为先升高至降低再升高, 古气候环境表现为寒冷干燥-温暖湿润交替出现的演化过程。

4.5 古盐度

古盐度是沉积岩记录的沉积介质盐度, 也是重建古环境的重要指标之一 (徐凯等, 2023)。 Ba 和 Sr 具有相似的化学性质, 由于地球化学行为差异而在不同沉积环境中产生分离, 当淡水与海水相混合时, 淡水中的 Ba^{2+} 和海水中的 SO_4^{2-} 结合为 $BaSO_4$ 而

沉淀, 而 Sr^{2+} 则可继续迁移远离海岸, 因此, 可根据 Sr/Ba 值反映古盐度 (王敏芳等, 2006)。沉积物中 Sr/Ba 值小于 0.2 时指示淡水沉积, 0.2~0.5 指示半咸水沉积, 大于 0.5 指示海相沉积 (魏巍等, 2021)。同时, 也可根据 $Ba-Sr$ 图解判别古盐度 (史翼忠等, 2022)。灯影组白云岩 Sr/Ba 值为 0.35~0.78, $Ba-Sr$ 关系图中落于咸水和半咸水靠近咸水区域 (图 11), 为相对咸水沉积。梅树村组小歪头山段硅质白云岩 Sr/Ba 值为 0.19~0.43, $Ba-Sr$ 关系图中落于半咸水和咸水靠近半咸水区域, 相对于下部灯影组海水盐度变低, 为半咸水沉积。羊场磷矿床磷块岩 Sr/Ba 值为 0.95~4.08, 均大于 0.5, 且 $Ba-Sr$ 关系图中含磷岩系均位于咸水区域, 这进一步表明其沉积时的盐度相对较高。顶部牛蹄塘组炭质粉砂岩 Sr/Ba 值为 0.12, $Ba-Sr$ 关系图中落于半咸水靠近淡水区域, 盐度较低, 综合分析认为炭质粉砂岩为淡水沉积。



I—现代三角洲半咸水黏土区; II—太平洋远海相沉积物区;
III—俄罗斯地台不同年代海相碳酸盐岩区; IV—现代高咸水沉积物区

图 11 羊场磷矿含磷岩系 $Ba-Sr$ 关系图 (据王仁民等, 1987)

Fig. 11 $Ba-Sr$ diagram of the phosphate-bearing rocks in the Yangchang phosphate deposit (after Wang Renmin *et al.*, 1987)

从纵向上看, 由底部震旦纪灯影组, 到含磷层寒武纪梅树村组, 直至顶部牛蹄塘组, 古海水盐度主要经历了 4 个阶段的变化, 发生为由咸水→半咸水→咸水→淡水的演化过程。

4.6 古环境演化特征

本文主要运用 δCe 、 V/Cr 、 Y/Ho 、 Sr/Cu 等元素地球化学指标, 结合岩相学特征, 进行古沉积环境恢复。晚震旦世灯影期, 研究区古气候整体较为干旱, 为相对还原的咸水水体, 沉积了一套浅灰白色白云岩。震旦纪和寒武纪, 扬子地台周边及内部深大断

裂的活动,使地台内部形成数个隆起和凹陷(岳维好等, 2022);早寒武世梅树村期,发生大规模海侵作用,上升洋流携带大量磷质,在凹陷带内相对聚集。梅树村组小歪头山段古气候相对温暖湿润,为次氧化-氧化的半咸水水体,沉积了一套硅质岩和硅质白云岩,反映为潮下低能的沉积环境(许善任等, 1983)。中谊村段古气候相对干旱,为相对氧化的咸水水体,形成了碳酸盐岩-磷块岩建造,磷块岩与白云岩或灰岩常形成黑白相间的条带状、条纹状构造,主条带层面常起伏不平,形成微冲刷或小波痕,且磷块岩具明显的砂屑结构,反映为潮间带相对高能沉积环境。大海段古气候相对干旱,为相对氧化的咸水水体,岩性主要为含磷白云岩、灰岩,局部富集成磷块岩,反映为潮上带沉积环境;牛蹄塘组古气候相对湿润,为贫氧-还原的半咸水-淡水水体,主要沉积了一套黑色炭质粉砂岩、泥岩等,整体反映为陆棚环境。

5 结论

(1) 羊场磷矿床磷块岩整体风化程度较弱,其稀土元素总量相对较低,与 P_2O_5 呈正相关关系, Y 较富集。稀土元素配分曲线相对平缓,没有明显的倾向性,轻稀土元素与重稀土元素分馏不明显,具明显 Ce 负异常和 Eu 弱负异常-中等正异常。

(2) 从纵向上看,由底部震旦纪灯影组,到含磷层寒武纪梅树村组,直至上覆牛蹄塘组,海洋氧化还原环境由底部的相对还原环境,向上为氧化环境,直至顶部变为相对还原环境,古气候环境表现为寒冷干燥-温暖湿润交替出现的变化,古海水盐度表现为由咸水→半咸水→咸水→淡水的演化过程。

(3) 羊场磷矿床磷块岩沉积时古水体条件为相对氧化环境,气候较为干旱,海水盐度相对较高,并可能有热水活动的参与。

致谢 审稿专家在论文评审过程中提出宝贵意见,编辑老师对本文提出建设性的意见和帮助,在此一并表示衷心的感谢。

References

Allègre C J and Minster J F. 1978. Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 38(1): 1~25.

- Bau M and Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa[J]. *Precambrian Research*, 79(1~2): 37~55.
- Calvert S E and Pedersen T F. 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record[J]. *Marine Geology*, 113(1): 67~88.
- Cao Jinxin, Chen Jiyuan, Zhao Wei, *et al.* 2022. Elemental geochemical characteristics of phosphorite and its indicative significance in Bailongtan of Yunnan[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 42(2): 320~332 (in Chinese with English abstract).
- Canfield D E, Poulton S W, Knoll A H, *et al.* 2008. Ferruginous conditions dominated later Neoproterozoic deep-water chemistry[J]. *Science*, 321(5891): 949~952.
- Chen Can. 2022. The Ediacaran-Cambrian Boundary and Evolution of the Fossil Assemblage in the Southeastern Margin of the Yangtze Platform[D]. Wuhan: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Chen Jiyuan, Yang Ruidong and Zhang Jie. 2010. Mode of occurrence of rare earth elements in phosphorite in Zhijin County, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 30(1): 123~129 (in Chinese with English abstract).
- Chen Zhiming and Chen Qiyang. 1987. Paleogeography of Yangzi platform and the characteristics of the phosphorite distribution of early Meishucun stage, early Cambrian[J]. *Chinese Journal of Geology*, 22(3): 246~257 (in Chinese with English abstract).
- Cui Kexin and Zhen Yongyi. 1987. Study on the sedimentary environments of the sinian and Cambrian phosphorite in South China[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 5(1): 1~9 (in Chinese with English abstract).
- Deng Keyong, Wu Bo, Luo Mingxue, *et al.* 2015. Phosphate rock geochemistry of the Doushantuo formation in shuangshanping, Kaiyang of Guizhou Province and its genetic significance[J]. *Geology and Exploration*, 51(1): 123~132 (in Chinese with English abstract).
- Deng Xiaolin, Yao Chaomei, Jiang Xinhua, *et al.* 2007. The formation and concentration of the phosphorite between southwest Sichuan Province and northeast Yunnan Province[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 29(3): 139~140 (in Chinese with English abstract).
- Deng Xiaolin, Yao Chaomei, Wang Jiping, *et al.* 2009. Mineralized regularity of phosphorite in the Yangtze area[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 31(1): 1~12 (in Chinese with English abstract).
- Ernst W. 1970. *Geochemical Facies Analysis*[M]. Amsterdam: Elsevier.

- Fan Bojiang, Shi Liang, Yang Jie, *et al.* 2022. Sedimentary environment of lacustrine organic matter in the central Ordos Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 43(3): 648~657 (in Chinese).
- Fan Yuhai, Qu Hongjun, Wang Hui, *et al.* 2012. The application of trace elements analysis to identifying sedimentary media environment: A case study of Late Triassic strata in the middle part of western Ordos Basin[J]. *Geology in China*, 39(2): 382~389 (in Chinese with English abstract).
- Ge Hongru, Luo Chaoshun and Li Ji. 1983. Phosphorite sedimentary environment of Meishucun age, early Cambrian, and condition of phosphorous accumulation in eastern Yunnan[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 3(3): 11~20, 123 (in Chinese with English abstract).
- Guo Haiyan, Xia Yong, He Shan, *et al.* 2017. Geochemical characteristics of Zhijin phosphorite type rare-earth deposit, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 37(6): 755~763 (in Chinese with English abstract).
- Haskin L A, Haskin M A, Frey F A, *et al.* 1968. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths[C]//*Origin and Distribution of the Elements*. Amsterdam: Elsevier, 889~912.
- Huang Furong. 1991. Secondary enrichment of phosphorite in eastern Yunnan and its formation mechanism[J]. *Mineral Deposits*, 10(2): 179~186 (in Chinese with English abstract).
- Huang Kaiping, Zheng Maorong, Sun Pingming, *et al.* 2018. Geochemical characteristics of the bahuang uranium deposit in the eastern Guizhou and their constraints on the sedimentary environment of the phosphorite[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(2): 334~343 (in Chinese with English abstract).
- Ilyin A V. 1998. Rare-earth geochemistry of 'old' phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate[J]. *Chemical Geology*, 144(3~4): 243~256.
- Knauth L P. 2005. Temperature and salinity history of the Precambrian ocean; Implications for the course of microbial evolution[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 219(1~2): 53~69.
- Knoll A H and Carroll S B. 1999. Early animal evolution: Emerging views from comparative biology and geology[J]. *Science*, 284(5 423): 2 129~2 137.
- Li C, Love G D, Lyons T W, *et al.* 2010. A stratified redox model for the Ediacaran ocean[J]. *Science*, 328(5 974): 80~83.
- Li Shengrong and Gao Zhenmin. 1995. Reef characteristics of black rock series of the lower Cambrian niutitang formation in Hunan-Guizhou provinces, China, with a discussion on the reef patterns in marine hydrothermal sediments[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 15(2): 225~229 (in Chinese with English abstract).
- Li Zuqiang, Chen Min, Lu Junyong, *et al.* 2023. Geochemical characteristics and formation mechanism of phosphorite of lower Cambrian maoping formation in huangjiaping area of Mabian county, southern Sichuan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, (1): 75~87 (in Chinese with English abstract).
- Liang Kunping, He Mingqin, Tian Huanhuan, *et al.* 2022. The geochemical characteristics of rare earth elements in the Chuanyandong oreblock of the Wengfu phosphorus deposit, Guizhou, China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 41(3): 572~586 (in Chinese with English abstract).
- Liang Yongzhong, Su Yuyun, Su Xiuzhu, *et al.* 2018. Modes of occurrence of rare earth elements in Kunyang phosphorite deposit, Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 37(6): 959~966 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jie, Wen Hanjie, Liu Shirong, *et al.* 2016. Structures and sedimentary environment of phosphorite in Zhijin County, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 36(2): 253~259 (in Chinese with English abstract).
- Lou Fangju. 2020. Study on Rare Earth Enrichment Mechanism of Zhijin Phosphate Mine in Guizhou Province[D]. Guiyang: Guizhou University (in Chinese with English abstract).
- Lü Jiankuo, Zhai Shikui, Yu Zenghui, *et al.* 2021. Application and influence factors of redox-sensitive elements in a sedimentary environment[J]. *Marine Sciences*, 45(12): 108~124 (in Chinese with English abstract).
- Marchig V, Gundlach H, Möller P, *et al.* 1982. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments[J]. *Marine Geology*, 50(3): 241~256.
- Marshall C R. 2006. Explaining the Cambrian "explosion" of animals[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34: 355~384.
- McArthur J M and Walsh J N. 1984. Rare-earth geochemistry of phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 47(3~4): 191~220.
- Mi Wentian. 2010. Study on Phosphorus Formation in Doushantuo Period of Sinian in Upper Yangtze Region—Taking Weng'an, Guizhou and Yichang, Hubei as Examples[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Mi Yunchuan, Huang Taiping, Zhou Qian, *et al.* 2021. The sedimentary environment and resource potential of the newly discovered Yangchang super-large phosphate deposit in the Zhenxiong area, Yunnan[J]. *Geology and Exploration*, 57(4): 808~824 (in Chinese with English abstract).

- abstract).
- Morad S and Felitsyn S. 2001. Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite; Implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis[J]. *Sedimentary Geology*, 143(3~4): 259~264.
- Nesbitt H W and Young G M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. *Nature*, 299: 715~717.
- Peters S E and Gaines R R. 2012. Formation of the 'Great Unconformity' as a trigger for the Cambrian explosion[J]. *Nature*, 484(7394): 363~366.
- Qin Huan, Zhou Qian, Hong Tuo, *et al.* 2022. Geochemical characteristics and sedimentary environment of Yangchang phosphorite deposit in Zhenxiong county, Yunnan Province[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 37(3): 259~269 (in Chinese with English abstract).
- Rona P A. 1978. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in oceanic crust[J]. *Economic Geology*, 73(2): 135~160.
- Shi Chunhua, Hu Ruizhong and Wang Guozhi. 2004. Study on ree geochemistry of Zhijin phosphorites, Guizhou Province[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24(4): 71~75 (in Chinese with English abstract).
- Shi Jizhong, Cui Haifeng, Xu Wei, *et al.* 2022. Sedimentary environment and organic matter enrichment model of black shale from Cretaceous Bayingebi Formation in Balongwula, Yingen-Ejin Banner Basin[J]. *Geological Bulletin of China*, 41(8): 1430~1444 (in Chinese with English abstract).
- 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]. *Chemical Geology*, 175(1~2): 29~48.
- Shu D. 2008. Cambrian explosion; Birth of tree of animals[J]. *Gondwana Research*, 14(1~2): 219~240.
- Sloot H A, Hoede D, Wijkstra J, *et al.* 1985. Anionic species of V, As, Se, Mo, Sb, Te, and W in the Scheldt and Rhine estuary and the Southern Bight(North Sea)[J]. *Estuarine Coastal Shelf Science*, 21(5): 633~651.
- Song Mingwei, Peng Yiwei, Chen Cuihua, *et al.* 2023. Ore-forming fluid characteristics and copper mineralization mechanism in the Hongnipo copper deposit, southwestern margin of Yangtze Block: Evidence from in situ S isotopes and fluid inclusions[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 42(5): 629~651 (in Chinese with English abstract).
- Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(1): 70~78.
- Tian Shengping. 1990. Sedimentary facies and phosphorus block sedimentary environment analysis of Meishucun period in the Early Cambrian of Eastern Yunnan[J]. *Chemical Geology*, 12(1): 54~63 (in Chinese).
- Tian Shengping. 2000. Typical features and distribution of Chinese phosphate deposits[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 22(1): 11~16 (in Chinese with English abstract).
- Wang Changjian, Xie Hong and Wang Yuhang. 2024. Geochemical characteristics and indication of sedimentary environment and mineral provenance of phosphorite-type REE ore deposit of early Cambrian in Guizhou[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 42(3): 574~590 (in Chinese with English abstract).
- Wang D, Ling H F, Struck U, *et al.* 2018. Coupling of ocean redox and animal evolution during the Ediacaran-Cambrian transition[J]. *Nature Communications*, 9(1): 2575.
- Wang Minfang, Huang Chuanyan, Xu Zhicheng, *et al.* 2006. Review on paleosalinity recovery in sedimentary environment[J]. *Xinjiang Oil & Gas*, 2(1): 9~12 (in Chinese with English abstract).
- Wang Renmin, He Gaopin, Chen Zhenzhen, *et al.* 1987. Diagramming Protolith for Metamorphic Rocks[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~199 (in Chinese).
- Wang Yuhang, Xie Hong, Zhang Lan, *et al.* 2023. Constraints of sedimentary environment on phosphorization of phosphorus-bearing rock series in the Xinhua Gezhongwu Formation, Zhijin County, Guizhou Province[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 42(6): 201~214 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhonggang, Yu Xueyuan and Zhao Zhenhua. 1989. Geochemistry of Rare Earth Elements[M]. Beijing: Science Press, 1~378 (in Chinese).
- Wedepohl K H. 1995. The composition of the continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217~1232.
- Wei Wei, Thomas J Algeo, Lu Yongchao, *et al.* 2021. Paleosalinity proxies and marine incursions into the Paleogene Bohai Bay Basin Lake System, Northeastern China[J]. *Acta Sedimentology Sinica*, 39(3): 571~592 (in Chinese with English abstract).
- Williams J J, Mills B J W and Lenton T M. 2019. A tectonically driven Ediacaran oxygenation event[J]. *Nature Communications*, 10(1): 2690.
- Wright J, Schrader H and Holser W T. 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3): 631~644.

- Wu Shengwei, Xia Yong, Tan Qiping, *et al.* 2019. The REE geochemical characteristics and REE enrichment of ore-bearing rocks of the Zhijin phosphorite-type REE deposit, Guizhou, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 39(4): 359~370 (in Chinese with English abstract).
- Xia Liangliang, Hao Naixuan, Fan Chenzi, *et al.* 2022. Distribution and occurrence state of rare earth elements in Anning phosphate ore, Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 41(4): 759~770(in Chinese with English abstract).
- Xia Xuehui, Yuan Junhong, Du Jiahai, *et al.* 2011. Distribution characteristics and resource potential of sedimentary phosphatite deposits in China[J]. *Journal of Wuhan University of Engineering*, 33(2): 6~11(in Chinese with English abstract).
- Xu Jianbin, Xiao Jiafei, Yang Haiying, *et al.* 2019. The REE enrichment characteristics and constraints of the phosphorite in Zhijin, Guizhou: A case study of No. 2204 drilling cores in the Motianchong ore block[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 39(4): 371~379(in Chinese with English abstract).
- Xu Kai, Ma Jiangbo, Cheng Zhangang, *et al.* 2023. Sedimentary geochemical characteristics and paleoenvironmental reconstruction of the Lower Cambrian Yuhucun Formation in Huize area, eastern Yunnan [J/OL]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1~15 [2024-07-07]. <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2023.017> (in Chinese with English abstract).
- Xu Lingang, Lehmann Bernd, Zhang Xigui, *et al.* 2014. Trace element distribution in black shales from the Kunyang phosphorite deposit and its geological significances [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(6): 1817~1827(in Chinese with English abstract).
- Xu Shanren, Tan Xisheng, Guo Jiawen, *et al.* 1983. Sedimentary facies of the early Cambrian phosphate rock in eastern Yunnan [J]. *Yunnan Geology*, (3): 24~33, 105~106(in Chinese).
- Xue Tianxing, Xiong Xianxiao and Tian Shengping. 2011. Discussion on the principal phosphorite-concentrated districts and the resource potential in China [J]. *Geology of Chemical Minerals*, 33(1): 9~20(in Chinese with English abstract).
- Yang Fan, Xiao Rongge and Xia Xuehui. 2011. Sedimentary environment and geochemistry of the Kunyang phosphorite deposit in eastern Yunnan Province[J]. *Geology and Exploration*, 47(2): 294~303 (in Chinese with English abstract).
- Yang Haiying, Xiao Jiafei, Hu Ruizhong, *et al.* 2020. Formation Environment and metallogenic mechanism of Weng'an phosphorite in the Early Sinian, Central Guizhou Province[J]. *Journal of Palaeogeography*, 22(5): 929~946(in Chinese with English abstract).
- Yang H Y, Xiao J F, Xia Y, *et al.* 2021. Phosphorite generative processes around the Precambrian-Cambrian boundary in South China: An integrated study of Mo and phosphate O isotopic compositions[J]. *Geoscience Frontiers*, 12(5): 101187.
- Yang Wantao, Yang Runbai, Wang Fuhua, *et al.* 2021. Geochemistry and genesis of phosphate rocks in the Yuhucun Formation of the Xiaomiga deposit, Zhanyi district, Yunnan Province[J]. *Geology and Exploration*, 57(5): 1028~1039 (in Chinese with English abstract).
- Yang Xu, Xie Hong, Wang Zhigang, *et al.* 2018. REE geochemistry characteristics and indication significance of the Bahuang phosphorite deposit in Tongren, Guizhou [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 36(6): 760~768 (in Chinese with English abstract).
- Yi Haisheng, Peng Jun and Xia Wenjie. 1995. Rare earth element records of late Precambrian paleo-ocean evolution in southeast Yangtze continental margin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 13(4): 131~137 (in Chinese).
- Yue Weihao, Huang Yanhua and Dao Tinghong. 2022. Geological characteristics and resource potential of the super-large high-quality phosphorite deposit of the Yangchang in Zhenxiong County, Yunnan Province, southwestern margin of the Upper Yangtze Block[J]. *Geological Bulletin of China*, 41(5): 846~856 (in Chinese).
- Zeng Yunfu, Shen Lijuan and He Tinggui. 1989. Sedimentary environment and minerogenetic mechanism of phosphorite ores in east Yunnan [J]. *Minerals and Rocks*, 9(2): 45~59 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jie, Zhang Qin and Chen Dailiang. 2002. Geochemistry of REE-bearing phosphorite deposit in Xinhua, Zhijin, Guizhou[J]. *Mineral Deposits*, 21(S1): 930~933(in Chinese with English abstract).
- Zhang Zihu. 2018. Spatiotemporal Variations and Formation Mechanism of the Marine Redox Conditions in the Southeastern Deep-water Area of the Nanhua Basin (South China) in the Early Cambrian [D]. Wuhan: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Zhou Maoji and Sheng Zhangqi. 1980. Genetic regularity and types of marine phosphorite[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 9(3): 37~43 (in Chinese).
- Zhu Maoyan. 2010. The origin and Cambrian explosion of animals: Fossil evidences from China[J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 49(3): 269~287 (in Chinese with English abstract).
- Zhu M Y, Strauss H and Shields G A. 2007. From snowball earth to the

Cambrian bioradiation: Calibration of Ediacaran-Cambrian earth history in South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254(1~2): 1~6.

附中文参考文献

- 曹金鑫, 陈吉艳, 赵 威, 等. 2022. 云南白龙潭磷块岩元素地球化学特征及其指示意义[J]. *桂林理工大学学报*, 42(2): 320~332.
- 陈 灿. 2022. 扬子地台东南缘埃迪卡拉系—寒武系界线和化石群演化研究[D]. 武汉: 中国地质大学.
- 陈吉艳, 杨瑞东, 张 杰. 2010. 贵州织金含稀土磷矿床稀土元素赋存状态研究[J]. *矿物学报*, 30(1): 123~129.
- 陈志明, 陈其英. 1987. 扬子地台早寒武世梅树村早期的古地理及其磷块岩展布特征[J]. *地质科学*, 22(3): 246~257.
- 崔克信, 甄勇毅. 1987. 华南震旦纪和寒武纪磷块岩沉积环境探讨[J]. *沉积学报*, 5(1): 1~9.
- 邓克勇, 吴 波, 罗明学, 等. 2015. 贵州开阳双山坪陡山沱组磷块岩地球化学特征及成因意义[J]. *地质与勘探*, 51(1): 123~132.
- 邓小林, 姚超美, 江新华, 等. 2007. 川西南—滇东北地区磷矿的形成与富集[J]. *化工矿产地质*, 29(3): 139~140.
- 邓小林, 姚超美, 王吉平, 等. 2009. 扬子地区磷矿成矿规律[J]. *化工矿产地质*, 31(1): 1~12.
- 范柏江, 师 良, 杨 杰, 等. 2022. 鄂尔多斯盆地中部湖相有机质沉积环境特征[J]. *石油与天然气地质*, 43(3): 648~657.
- 范玉海, 屈红军, 王 辉, 等. 2012. 微量元素分析在判别沉积介质环境中的应用——以鄂尔多斯盆地西部中区晚三叠世为例[J]. *中国地质*, 39(2): 382~389.
- 戈宏儒, 罗朝舜, 李 季. 1983. 云南东部早寒武世梅树村期磷块岩沉积环境及聚磷条件[J]. *矿物岩石*, 3(3): 11~20, 123.
- 郭海燕, 夏 勇, 何 珊, 等. 2017. 贵州织金磷块岩型稀土矿地球化学特征[J]. *矿物学报*, 37(6): 755~763.
- 黄富荣. 1991. 滇东地区下寒武统磷块岩的次生变化及其形成机制[J]. *矿床地质*, 10(2): 179~186.
- 黄凯平, 郑懋荣, 孙平明, 等. 2018. 黔东坝黄铀矿床地球化学特征及其对磷块岩沉积环境的制约[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 37(2): 334~343.
- 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.
- 李佐强, 陈 敏, 卢君勇, 等. 2023. 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[J]. *矿产综合利用*, (1): 75~87.
- 梁坤萍, 何明勤, 田欢欢, 等. 2022. 瓮福磷矿穿岩洞矿段磷块岩稀土元素地球化学特征[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 41(3): 572~586.
- 梁永忠, 苏好芸, 苏秀珠, 等. 2018. 昆阳磷矿中稀土元素赋存状态研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 37(6): 959~966.
- 刘 洁, 温汉捷, 刘世荣, 等. 2016. 贵州织金磷块岩结构及其沉积环境[J]. *矿物学报*, 36(2): 253~259.
- 娄方炬. 2020. 贵州织金磷矿稀土富集机制研究[D]. 贵阳: 贵州大学.
- 吕荐阔, 翟世奎, 于增慧, 等. 2021. 氧化还原敏感性元素在沉积环境判别中的应用研究进展[J]. *海洋科学*, 45(12): 108~124.
- 密文天. 2010. 上扬子地区震旦纪陡山沱期成磷事件研究——以贵州瓮安、湖北宜昌磷矿床为例[D]. 成都: 成都理工大学.
- 米云川, 黄太平, 周 骞, 等. 2021. 云南镇雄地区新发现羊场超大型磷矿沉积环境及资源潜力分析[J]. *地质与勘探*, 57(4): 808~824.
- 秦 欢, 周 骞, 洪 托, 等. 2022. 云南省镇雄县羊场磷矿地球化学特征及其沉积环境分析[J]. *地质找矿论丛*, 37(3): 259~269.
- 施春华, 胡瑞忠, 王国芝. 2004. 贵州织金磷矿岩稀土元素地球化学特征研究[J]. *矿物岩石*, 24(4): 71~75.
- 史冀忠, 崔海峰, 许 伟, 等. 2022. 银额盆地巴隆乌拉白垩系巴音戈壁组黑色页岩沉积环境及有机质富集模式[J]. *地质通报*, 41(8): 1430~1444.
- 宋明伟, 彭义伟, 陈翠华, 等. 2023. 扬子地块西南缘红泥坡铜矿床成矿流体特征与铜矿化机制——来自流体包裹体和原位 S 同位素的证据[J]. *岩石矿物学杂志*, 42(5): 629~651.
- 田升平. 1990. 滇东早寒武世梅树村期沉积相及磷块岩沉积环境分析[J]. *化工地质*, 12(1): 54~63.
- 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.
- 王昌建, 谢 宏, 汪宇航. 2024. 贵州早寒武世磷块岩型稀土矿地球化学特征及其对沉积环境和成矿物质来源的指示[J]. *中国稀土学报*, 42(3): 574~590.
- 王敏芳, 黄传炎, 徐志诚, 等. 2006. 综述沉积环境中古盐度的恢复[J]. *新疆石油天然气*, 2(1): 9~12.
- 王仁民, 贺高品, 陈珍珍, 等. 1987. 变质岩原岩图解判别法[M]. 北京: 地质出版社.
- 汪宇航, 谢 宏, 张 兰, 等. 2023. 贵州织金新华戈仲伍组含磷岩系沉积环境对成磷作用的制约[J]. *地质科技通报*, 42(6): 201~214.

- 王中刚, 于学元, 赵振华. 1989. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1~378.
- 魏巍, Thomas J Algeo, 陆永潮, 等. 2021. 古盐度指标与渤海湾盆地古近系海侵事件初探[J]. 沉积学报, 39(3): 571~592.
- 吴盛炜, 夏勇, 谭亲平, 等. 2019. 贵州织金磷块岩型稀土矿含矿岩系REE地球化学特征与稀土富集[J]. 矿物学报, 39(4): 359~370.
- 夏亮亮, 郝乃轩, 范晨子, 等. 2022. 云南安宁磷矿中稀土元素分布规律和赋存状态研究[J]. 岩石矿物学杂志, 41(4): 759~770.
- 夏学惠, 袁俊宏, 杜家海, 等. 2011. 中国沉积磷矿床分布特征及资源潜力[J]. 武汉工程大学学报, 33(2): 6~11.
- 徐凯, 马江波, 成战刚, 等. 2023. 滇东会泽地区下寒武统渔户村组沉积地球化学特征与古环境重建[J/OL]. 沉积学报, 1~15 [2024-07-07]. <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2023.017>.
- 徐林刚, Bernd Lehmann, 张锡贵, 等. 2014. 云南昆阳磷矿黑色页岩微量元素特征及其地质意义[J]. 岩石学报, 30(6): 1817~1827.
- 许建斌, 肖加飞, 杨海英, 等. 2019. 贵州织金磷块岩稀土元素富集特征与制约因素: 以摩天冲矿段2204号钻孔为例[J]. 矿物学报, 39(4): 371~379.
- 许善任, 谭喜生, 郭嘉文, 等. 1983. 滇东寒武纪早期磷块岩的沉积相[J]. 云南地质, (3): 24~33, 105~106.
- 薛天星, 熊先孝, 田升平. 2011. 中国磷矿主要矿集区及其资源潜力探讨[J]. 化工矿产地质, 33(1): 9~20.
- 杨帆, 肖荣阁, 夏学惠. 2011. 昆阳磷矿沉积环境与矿床地球化学[J]. 地质与勘探, 47(2): 294~303.
- 杨海英, 肖加飞, 胡瑞忠, 等. 2020. 黔中瓮安早震旦世磷块岩的形成环境及成因机制[J]. 古地理学报, 22(5): 929~946.
- 杨万涛, 杨润柏, 王福华, 等. 2021. 云南沾益小米戛磷矿渔户村组磷块岩地球化学特征及成因分析[J]. 地质与勘探, 57(5): 1028~1039.
- 杨旭, 谢宏, 王志罡, 等. 2018. 铜仁坝黄磷矿稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. 中国稀土学报, 36(6): 760~768.
- 伊海生, 彭军, 夏文杰. 1995. 扬子东南大陆边缘晚前寒武纪古海洋演化的稀土元素记录[J]. 沉积学报, 13(4): 131~137.
- 岳维好, 黄艳华, 刀听红. 2022. 上扬子西南缘云南镇雄县羊场超大型优质磷矿地质特征及资源潜力[J]. 地质通报, 41(5): 846~856.
- 云南省地质调查院. 2023. 云南省镇雄县羊场—芒部地区祝家厂—冯家沟—庆坝村磷矿普查报告[R]. 1~366.
- 曾允孚, 沈丽娟, 何廷贵. 1989. 滇东磷块岩的沉积环境和成矿机理[J]. 矿物岩石, 9(2): 45~59.
- 张杰, 张覃, 陈代良. 2002. 贵州织金新华含稀土磷矿床地球化学及生物成矿基本特征[J]. 矿床地质, 21(S1): 930~933.
- 张子虎. 2018. 华南寒武纪早期南华盆地东南缘深水区氧化还原状态时空波动及形成机制研究[D]. 武汉: 中国地质大学.
- 周茂基, 盛章琪. 1980. 海相磷块岩的成因规律与类型[J]. 化工矿山技术, 9(3): 37~43.
- 朱茂炎. 2010. 动物的起源和寒武纪大爆发: 来自中国的化石证据[J]. 古生物学报, 49(3): 269~287.