金属矿产

湖北宜昌白果园陡山沱组磷块岩地球化学特征研究

密文天¹, 李德亮², 范 昱³

(1. 成都理工大学博士后科研流动站,四川成都 610059;2. 重庆地质矿产研究院,重庆 400042;3. 中国石油化工股份有限公司西北油田分公司,新疆乌鲁木齐 830011)

[摘 要]湖北宜昌地区白果园含磷岩系位于黄陵背斜西北部,属于宜昌磷矿的一部分;磷块岩形 成于震旦纪陡山沱期大海侵时期,其富磷层位于陡山沱组樟村坪段。对白果园剖面进行地球化学方面 研究,得出以下认识:(1)白果园磷块岩富集层主要为以 P_2O_5 与 CaO 构成的磷酸盐矿物、以 CaO、CO₂ 为特征的碳酸盐矿物和 Al₂O₃ 与 SiO₂ 构成的粘土矿物及硅质矿物,Al₂O₃ 与 SiO₂ 含量比其它地区磷块 岩高,但 P_2O_5 含量低于平均值;(2)磷块岩中 Cu、Pb、Ba、Zn、As、U、Mo 等的富集与生物作用有关,Co、Ni 含量较低,Sr 在磷块岩中含量为 655×10⁻⁶;(3)白果园磷块岩的轻稀土含量最高,中稀土次之,重稀土最 低,SREE 值不高,该磷块岩稀土元素配分模式与典型的生物成因的磷块岩稀土元素配分模式较为接 近;(4)樟村坪段砂屑磷块岩 Ce_{anom}值为-0.091,其它含磷层位的 Ce_{anom}值均>-0.1,显示为还原环境。 这可能是较为封闭的沉积环境及海水滞留造成的,或是生物活动导致局部水体 Eh 值下降;(5)白果园 陡山沱组剖面与同期其它地区剖面可以进行碳同位素变化趋势的对比,陡山沱期的早-中期碳同位素有 正偏移的趋势,这与生物复苏有关,同时出现磷块岩沉积;中期 δ^{13} C 值达到最高,反映了较高的生物生 产率和高的有机碳埋藏速率;陡山沱后期, δ^{13} C 值逐渐降低。

[关键词]震旦系 陡山沱组 磷块岩成因 地球化学特征 湖北宜昌 [中图分类号]P595 [文献标识码]A [文章编号]0495-5331(2011)06-982-12

Mi Wen-tian, Li De-liang, Fan Yu. Geochemical characteristics of phosphorites in the Doushantuo Formation at Baiguoyuan, Yichang, Hubei Province [J]. Geology and Exploration, 2011, 47(6):982–993.

震旦纪陡山沱期发生了地史时期第一次全球性 成磷事件,扬子地台当时也有大规模的磷块岩沉积, 鄂西聚磷区的宜昌磷矿即为其中的典型代表。前人 对宜昌磷矿陡山沱组磷块岩从多方面进行了研究。 在矿层划分及成矿规律方面,郑文忠等(1994)将鄂西 陡山沱组磷块岩矿层划分为4层,磷矿层的分布随海 侵方向由南向北有规律地迁移,这一时空变化为恢复 古地理及成矿预测提供了依据;胡珞兰等(1993)根据 每一层磷块岩的自然类型、结构及组分在剖面上的变 化,提出了鄂西磷块岩的宏观和微观沉积序列的概 念。在古地理及沉积环境研究方面,梁传茂(1984)将 该区分为浅水区、过渡区及深水区,赋存磷块岩的岩 相组合属于高能浅滩相,近南北向的断裂带导致了深 浅相间的古地理格局。古生物方面,陈寿铭等(2010) 在宜昌磷矿樟村坪陡山沱组发现的硅磷质结核中含 有疑源类、丝状蓝藻及多细胞藻类等化石类型,与贵 州瓮安同层位的化石基本一致。地球化学方面,郑文 忠等(1994)认为鄂西陡山沱组含磷岩系沉积早期受 冰川淡水影响形成含锰白云岩,海侵扩大后在半封闭 低能还原-弱氧化环境中生物繁殖形成磷块岩;并通 过鄂西含磷岩系中的 REE 特征对磷块岩中的成因、 沉积环境进行研究,并对矿层的对比、划分及物源等 进行了分析(郑文忠等,1992)。

目前,对宜昌磷矿研究涉及的分布范围较广,但 针对某些具体地区进行深入研究的实例较少,需要 实例进行支撑;先前的地球化学研究与沉积环境及 成岩作用等联系紧密,很少从生物成矿作用的角度 进行探讨;缺乏利用碳同位素手段对该期的环境变 化与生物盛衰等地质事件进行研究的内容,碳同位 素的变化规律也未与其它同期地层进行过对比。因

[[]收稿日期]2011-3-8;[修订日期]2011-7-25;[责任编辑]郝情情。

[[]基金项目]教育部高等学校博士点基金"寒武系牛蹄塘组热水沉积中的微生物群的研究"(编号:20095122110013)资助。

[[]第一作者]密文天(1982年—),男,博士后,从事地层学研究。E-mail: miwentian1982@163.com。

此,选取宜昌磷矿白果园矿区进行研究,应用地球化 学方法对成磷环境、生物成磷作用进行探讨,并利用 碳同位素特征反映古环境变化、生物生产率等方面 的信息,为磷块岩沉积提供启示。

1 地质背景与采样位置

宜昌磷矿与兴神、保康磷矿连接毗邻,它们的成 磷地质条件与矿床类型也相似,甚至可合并为保康 -宜昌磷矿带,同属于鄂西聚磷区。宜昌磷矿即位 于鄂西黄陵背斜北东翼,含磷岩系在背斜北翼及东 翼呈北东-南西向展布。矿区北邻神农架,西接称 归盆地,东至远安,可分为北、中、南三部分,北起孙 家墩,南至晓峰,西至白果园,总面积约 430km²,其 中北部含磷岩系发育最好(杨刚忠等,2010)。地层 从老到新依次出露有崆岭群变质杂岩系、南沱组冰 碛岩、震旦系陡山沱组含磷岩系及灯影组白云岩等。

宜昌磷矿的形成及分布特点与南沱冰期后陡山 沱期的海侵关系密切,古地理条件的控制作用也使 含磷层位在地理分布上呈现规律性的变化。晋宁运 动过后,鄂西沉积基底上形成了许多隆起与拗陷,而 岩相古地理表明,次级凹陷及隆起的陆缘浅海是有 利的成磷场所(叶连俊等,1998)。受此次海侵影 响,略向两侧倾斜的鄂西台地遭受海侵,台地南的鄂 西浅海盆地是扬子广海延伸的主水道,产生的上升 洋流携带的磷质为磷块岩的沉积创造了条件(黎荫 厚等,1984)。

白果园矿区位于樟村坪断裂带北部,向南有雾 渡河断裂等(图1)。保康-宜昌一线存在一个水下



1-Cryogenian-Sinian;2-granite of Huangling;3-Archean Eonothem-Middle Proterozoic;4-normal fault;5-reversed fault;6-Kongling Group;7-The first layer of Doushantuo Formation;8-The second-third layer of Doushantuo Formation;9-The fourth layer of Doushantuo Formation;10-The first layer of Dengying formation; 11-The second layer of Dengying formation; 12-Unconformity; 13-The third-fourth layer of Dengying formation; 14-Sampleing Cocation 高地,其北至马桥,南达樟村坪,而在它的西、南、东 三面为深水区,白果园处于浅水区的边缘地带(图 2)。其中,陡山沱组主要沉积于有障壁海的碳酸盐 台地边缘及其后缘的海湾、泻湖中(华媚春,1988)。 陡山沱组从下至上分为樟村坪段、胡集段、王丰岗段 及白果园段。樟村坪段是主要的含磷层位,磷块岩 常出现在高能相及其相邻相带中,发育冲槽、丘状交 错层理,说明磷块岩与障壁环境有关。靠近障壁处 常有磷块岩层出现,它常形成于封闭-半开阔的环 境中,可分为泻湖及海湾两个亚相带;潮坪相带仅出 现在白果园段上部,由碳酸盐灰泥坪及沼坪亚相组 成(华媚春,1988),是银-钒矿层赋存层位。潮下低 能相带在樟村坪段、胡集段、白果园段都有出现,常 有泥晶白云岩-胶磷矿-燧石结核及条带组合。王 丰岗段以泥屑掺入为特征,形成泥质白云岩,沉积于 无障壁的浅海陆棚地带。除樟村坪段为富磷矿层位 外,其余层位含磷较少。在前人研究的基础上(华 媚春,1988),对其沉积环境进行了分析(图3)。此 外,矿区内构造相对简单,构造破坏作用不太强烈。



图 2 鄂西陡山沱期古地理图(据梁传茂等,1984)

Fig. 2 Map showing the paleogeography of the Doushantuo epoch in western Hubei Province (after Liang et al., 1984)

1-浅水区;2-过渡区;3-神农架深水区;4-宜昌滞留深水区;5-南漳及远安深水区;6-上升洋流方向

1-Shallow water area; 2-Transition zone; 3-Deep water area of Shennongjia; 4-Deep stranded water area of Yichang;

5-Deep water area of Nanzhang and Yuanan;6-Direction of upwelling

地层系统			样品位置	岩性描述	沉积环境与沉积相		
			XBD1	黑色页岩与白云岩互层, 富含有机质,水平纹层, 有石膏假晶及磷质粒屑 厚层白云岩夹薄层页岩	潮坪,局部积水 沼泽沉积,气候 干热	碳酸	
		白果园	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	灰色薄层泥晶白云岩, 水平纹层及波状纹层, 鸟眼构造	潮间带泥晶白云 岩沉积,水体平 静,局部为藻蓆 坪,气候干热	盐岩台地后缘的潮口	
震	陡	授	P P P XBD6 XBD7	白云岩中含有燧石 结核及硅磷质条带	潮下低能带,宁	回及潮下带	
旦	Щ		РРРР XBD9 Si Si РРРР	黑色球粒泥晶白云岩,含硅 质条带,并有胶磷矿颗粒、 结核,水平纹层	静海湾的碳酸盐 及磷酸盐颗粒沉 积		
	沱	王		灰白色厚层白云岩			
系	组	図 段	XBD11	泥晶白云岩和薄层泥岩互层, 夹有燧石结核及黄铁矿结核, 有少量磷质碎屑,水平层理	宁静的陆棚浅海碛 沉积,属于无障壁 棚浅海环境,有阳	€酸盐 ≝的陆 ҍ屑输入	
		胡集段	XBD13	球粒泥晶白云岩,具水平纹层 中层白云岩,含磷质结核	宁静的海湾潮下 的碳酸盐及磷酸 盐沉积,属于碳	有障壁的	
		N	XBD16	中-厚层泥晶白云岩,夹有 薄层泥页岩,顶部有硅磷 质结核,水平层理	酸盐台地后缘的 海湾环境	碳酸盐ム	
南	南	 樟 村	××××	中层白云岩,具丘状交错层 理,冲槽,含砂砾屑磷块岩	潮下高能砂砾滩	日地 边	
华系	沱组	\坪 \段	Р Р Р Р Р Р Р Р Р Р	薄层磷块岩与泥岩互层, 砂屑磷块岩层具水平层理	潮下低能泻湖	缘及后缘	
]					



图 3 白果园陡山沱组柱状剖面图

Fig. 3 Stratigraphic column of the Doushantuo Formation of Baiguoyuan

1-磷块岩;2-页岩;3-泥质页岩;4-硅质白云岩;5-硅质结核与条带;6-泥质白云岩;7-白云岩;8-冰碛岩

1-Phosphorite;2-Black shale;3-Muddy shale;4-Siliceous dolomite;5-Siliceous nodules and bands;6-Muddy dolomite;7-Dolomite;8-Tillite

2 样品采集与分析

樟村坪段是主要含磷层,自下而上选取该层新鲜

的薄层砂屑磷块岩样品 HBYXBD20、HBYXBD19、 HBYXBD18 在西南冶金地质测试所进行 P_2O_5 含量的 测试(图 3)。分析方法为盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸 溶解试样,iCAP6300 全谱直读等离子发射光谱仪测 定,温度为22℃,湿度55%。对于其它常量及微量组 分,选取樟村坪段含磷量最高的 HBYXBD19 为代表, 在20℃室温及湿度62%条件下对粉末样品测试,利 用 AFS2202E 原子荧光分光光度计、全谱直读等离子 发射光谱仪、Axios X 荧光光谱仪及 ICE3500 原子吸 收光谱仪,采用重量法、原子吸收法、等离子发射光谱 法、原子荧光法等分析,将精度控制在5% 以内。

在含磷层位依次选取 HBYXBD18、HBYXBD15、 HBYXBD9-2、HBYXBD6、HBYXBD2 等样品进行稀 土元素分析。除去风化表层后选取新鲜部分,粉碎, 在 21℃温度及湿度 57% 条件下对粉末样品测试。 称取 0.5g 试样经过氧化钠熔融,水提取,稀土元素 形成氢氧化物沉淀,沉淀溶于盐酸,经强酸性阳离子 交换树脂分离富集、洗提,ICP-OES 全谱直读等离 子发射光谱法测定,精度在 5% 以内。

分别在各段采集 6 件碳酸盐岩样品进行碳氧同 位素的测定。选取新鲜岩石样品(将脉体剔除),磨 成 200 目粉末,用饱和磷酸法获取样品反应后的 CO_2 。纯灰岩在 75°C、25°C 时,反应时间分别为 0.5h、4h,纯白云岩为 6h、40h。用液氮法冷冻收集 脱水后的 CO_2 。实验条件为真空度 2Pa,100% 饱和 磷酸,仪器为 MAT252 气体稳定同位素质谱仪, GBW04406 为控制标准。精度为±0.2‰,以 PDB 为 标准。另将 10% 盐酸溶液加入岩粉末中,溶解样品 后过滤不溶的部分,留下清液并使用原子吸收法测 定 Mn 和 Sr 含量,四川石油管理局测定。

3 含磷岩系地球化学特征

选取了研究区含磷岩系的多个典型样品,以探 讨白果园地区陡山沱期磷块岩的生物成矿作用为目 的,综合分析磷块岩的常量元素、微量元素、稀土元 素等的地球化学特征。

3.1 常量元素

樟村坪段 HBYXBD18、19、20 磷块岩样品的 P_2O_5 含量分别为 14.89%、27.16%、4.95%。以含磷量最 高的 XBD19 号磷块岩样品为例,它以富含 CaO、 P_2O_5 与 SiO₂ 为特点,其中 SiO₂ 含量为 15.95%, P_2O_5 含量 为 27.16%, CaO 含量为 36.89%;此外, Al₂O₃ 含量为 4.52%, MnO、Na₂O、K₂O 等含量很低(表 1)。这说明 磷块岩富集层主要是以 P_2O_5 、CaO 及 CO₂ 构成的磷 酸盐矿物、碳酸盐矿物, Al₂O₃ 与 SiO₂ 构成的粘土及 硅质矿物,含磷层位发生的硅化作用明显;非磷质化 学成份主要有 Si、Al、Mg、K、Fe 等。 因此,樟村坪段磷块岩的矿物成分可分为磷酸 盐矿物和脉石矿物两大类。磷酸盐类矿物为碳氟磷 灰石;脉石矿物主要有石英、白云石、玉髓等。此外, 有一定的粘土矿物、黄铁矿、有机质及岩屑等。和其 它地区比(表1),白果园磷块岩的 Al₂O₃ 含量最高, 主要反映了粘土类矿物的含量较高;其 SiO₂ 含量也 是最高的,它的沉淀要满足中酸性、低温、低压和阳 离子丰富的 Si 饱和溶液的条件。因此,磷块岩中的 硅质可能与低温上升洋流带来的水溶性 SiO₂ 有关 (唐烽等,2011)。K₂O 含量高于其它类型磷块岩, 这可能与含斜长石细碎屑的数量有关。P₂O₅ 含量 和现代洋底平均值相当,低于震旦系扬子成磷区平 均值,这与其形成的沉积环境有必然联系。

3.2 微量元素

白果园陡山沱组底部的富钾黑色凝灰质粉砂岩的 V、Cu、Sr 分别为 99×10⁻⁶、36×10⁻⁶、31×10⁻⁶(华春媚, 1988;Fan,1992),与普通页岩相比相对亏损。而在紧接 着它之上的磷块岩矿层的 XBD19 号样品, Cu 为 71.6× 10⁻⁶, Sr 为 655×10⁻⁶, Pb 为 43.6×10⁻⁶, 比页岩中的平均 值高出近一倍,含量比其下的粉砂岩有大幅度跃升(表 2), 而 P₂O₅ 达到 27% 的含量。Gulbrandsen(1969) 通过 研究沥青质中富集元素的特征发现,Zn、Cu、Ag、Mo、 As、V 及 Sb 等富集于磷块岩中是由于有机化合物及吸 附作用导致的:同时,在 Phosphoria Formation 磷块岩中 这些元素或多或少地富含在有机质丰富的磷块岩样品 内(Gulbrandsen R A, 1969; 叶连俊等, 1998)。因此, 虽 然 Pb、Cu 等元素在海水中也是相对贫乏的,但藻类既 可以与含 Cu、Pb 及 Zn 的溶液发生反应形成金属络合 物,同时还可把金属吸附到粒状有机质中。因此,白果 园磷块岩中的 Cu、Pb、As 及 Zn 等元素富集可能反映了 陡山沱期生物在磷块岩形成过程中的作用(表2)。

Co、Ni 等元素所具有的阳离子或阴离子半径太 大或太小而不能容纳于磷灰石结构中,所以它们在磷 块岩中的含量低于在页岩中的含量(表 2)。Sr 在磷 块岩中含量为 655×10⁻⁶,高于页岩、碳酸盐岩及地壳 的平均值,这是由于 Sr 能以类质同象的方式进入磷 灰石晶格。As 白果园磷块岩中也有富集,达到 8.42× 10⁻⁶,虽然 As 是一种有毒元素,但某些微生物在有毒 水体中可大量繁殖,并起到消毒作用,因此 As 的富集 与生物活动有关,间接反映磷块岩的形成有生物活动 参与。XBD19 号样品的 Ba 含量为 598×10⁻⁶,比海水 平均值(20×10⁻⁶)高出很多,而有实验表明浮游生物 对 Ba 的富集系数达到 120,而褐藻达到 260,高的 Ba 的含量反映了磷灰石形成时生物的富集作用。

表1 磷块岩的主要化学成分(%)

 Table 1
 Main chemical compositions of phosphorite

产地	SiO_2	$\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3$	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P_2O_5
白果园 XBD19	15.95	4.52	1.69	0.013	0.98	36.89	0.67	1.95	27.16
碳酸盐台地1)	14.195	0.458	0.21	0.025	0.263	49.24	0.405	0.158	33.36
震旦纪扬子成磷区2)	10.03	1.33	1.42	0.59	1.75	44.19	0.44	0.59	30.61
东部泥晶磷块岩2)	10.42	2.27	2.92	0.21	0.34	42.03	0.46	0.66	31.92
现代洋底平均3)	3.1	2.28	5.75	0.13	1.1	43.9	0.89	0.44	28

注: XBD19 样品由西南冶金测试所分析,测试时间为 2009;1)引自牟南等, 2005;2) 叶连俊等, 1989;3) 郭庆军等, 2003。

表 2 白果园剖面磷块岩微量元素数据(×10⁻⁶)

Table 2	Trace elements	of phosphorite	on the Baiguovuan	profile $(\times 10^{-6})$
I able I	Trace cicilities	or phosphorne	on the Duiguojuun	prome(Are)

产地	Ba	Co	Cu	Ni	Pb	\mathbf{Sr}	Th	Zn	Hg	As	\mathbf{Sb}
HBYXBD19	598	1.61	71.6	9.32	43.6	655	8.36	117	0.34	8.42	0.86
页岩平均值	580	19	45	68	20	300					
碳酸盐岩平均值	100	0.1	4	20	9	610		20	0.04	1	
地壳平均值	425	25	55	75	12.5	375		70	0.08	1.8	
现代洋底磷块岩平均值	350	0.21	2.8	10.5		2800		55.5		27.5	

注:XBD19 样品由西南冶金测试所分析,测试时间为 2009;其余数据引自 Baturin G N(1981)、刘英俊等(1987)。

有机物质也能从海水中吸附 V、Mo 等元素。在 西南非陆架的硅藻软泥中有现代磷质结核,富含有 机质,并富集了 V、Mo,这表明磷质结核中的这些元 素在一定程度上是与有机物有关系的;而美国弗斯 弗里亚建造中的二叠系磷块岩也被发现有 V、Mo 与 有机碳之间有正相关(Baturin G N,1981)。在白果 园剖面含有磷块岩及磷质结核的层位中,其 V、Mo 含量大部分高于现代大陆架的磷块岩及磷酸盐化粪 石中 V、Mo 的含量(表 3),可以推断其与有机质的 联系更加紧密。

表 3 白果园剖面含磷层的 Mo、U、V 的含量数据(×10⁻⁶)

Table 3 Content of Mo, U, and V of phosphorus layer

8 2	1	· /		
产地	Mo	U	V	
HBYXBD2	2.71	0.62	84.7	
HBYXBD6	1.98	0.89	16.5	
HBYXBD9-2	1.12	1.05	5.15	
HBYXBD15	2.53	0.73	13.8	
HBYXBD18	3.24	3.12	53.5	
HBYXBD19	1.09	3.26	17.9	
摩洛哥陆架砾屑磷块岩	1		37	
智利陆架致密磷酸盐化粪石	1	30	10	
西南非未固结磷酸盐化娄石	2	>3	12	

on the Baiguoyuan profile (×10⁻⁶)

注:白果园样品由西南冶金测试所分析,测试时间为 2009;其余数据引自 Baturin G N(1981)。

磷块岩中的 U 不是直接来源于海水,而是来自 沉积物及间隙水,并以四价和六价存在于金属有机 络合物中(Baturin G N,1981)。当沉积物中形成磷 酸盐凝胶时,能从间隙水中吸附 U 的有机络合物, 当有机物分解时,即以四价和六价态或以类质同像 的方式进入磷酸盐组分。含磷量最高的 XBD18、19 样品中 U 的含量也最高(表 3),显示了 U 可能是在 有机物吸附或分解时进入了磷块岩。此外,常用 δU 值来表示氧化还原指标,

$$\delta U = U / \frac{1}{2} \left[U + \frac{Th}{3} \right] (1) (吴朝东等, 1999)$$

若 δ U>1,为缺氧环境; 若 δ U < 1,则为正常的 海水环境。XBD19 号磷块岩的 δ U 值为 1.07,显示 了略微缺氧的环境。与 Ni 相比,V 更容易在缺氧条 件下富集。因此,通常用 V/(V+Ni)的比值来指示 水体氧化强度,其比值大于 0.54 为缺氧环境,小于 0.54 为富氧环境(Yarincik,2000)。XBD19 号磷块 岩中的 V/(V+Ni)比值为 0.66,也显示了樟村坪段 的黑色磷块岩沉积于缺氧的环境。

3.3 稀土元素

对磷块岩矿层中的 XBD18 号样品进行了分析 (表4),其 Σ REE 总量为 207.75×10⁻⁶,低于俄罗斯 台地磷块岩的 600×10⁻⁶及中生代的鱼骨磷灰石的 8700×10⁻⁶(叶连俊等,1998),其轻重稀土分馏程度 较高,LREE/HREE 为 10.53。整体看,樟村坪段的

	Table 4 REE contents of the Doushantuo phosphorites in Baiguoyuan($\times 10^{-6}$)															
	样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Y
白果园矿区	HBYXBD2	32.5	21.2	1.31	6.45	0.85	0.18	1.02	0.08	0.66	0.18	0.58	0.044	0.33	0.055	8.28
	HBYXBD6	7.57	16.9	1.07	5.08	0.82	0.14	0.93	0.12	0.41	0.11	0.39	0.05	0.22	0.037	4.77
	HBYXBD9-2	17.6	46.9	0.64	8.06	0.81	0.10	0.26	0.031	0.31	0.054	0.56	0.026	0.13	0.031	3.77
	HBYXBD15	27.2	35.5	1.20	7.27	1.01	0.20	0.50	0.042	0.58	0.13	0.62	0.038	0.24	0.039	4.70
	HBYXBD18	48.5	82.7	8.89	41.1	6.99	1.55	5.93	0.67	4.87	0.93	2.82	0.38	2.12	0.30	28.2

白果园陡山沱组磷矿稀土元素丰度特征(×10⁻⁶) 表4

样 品 LREE HREE LREE/HREE Σree La/Yb Sm/Nd Eu/Sm (La/Sm)_N (Gd/Yb)_N δCe δEu $\mathrm{Ce}_{\mathrm{anom}}$ -0.38 HBYXBD2 62.43 2.96 65.39 16.25 0.13 0.22 7.16 1.76 0.49 0.91 21.09HBYXBD6 0.17 2.41 0.75 0.057 31.58 2.2713.93 33.85 3.79 0.16 1.73 1.11 HBYXBD9-2 74.09 0.12 4.05 1.11 2.05 0.92 0.175 1.40 52.81 75.49 8.78 0.10 HBYXBD15 72.40 2.19 33.05 74.59 13.61 0.14 0.20 5.03 1.20 0.96 1.30 -0.0961.30 0.74 -0.091HBYXBD18 189.73 18.02 10.53 207.75 24.25 0.17 0.22 1.60 1.13

注:白果园样品由西南冶金测试所分析,测试时间为2009。

La/Yb 最高,达到 24.25,反映了稀土分馏程度最 高,而白果园段平均分馏程度最低。通过(La/ Sm)_N,可知樟村坪段的轻稀土之间的分馏度最低, 而白果园段最高;(Gd/Yb),显示樟村坪段的重稀 土之间的分馏程度介于白果园段与胡集段之间。总 体说, 白果园磷矿以轻稀土含量最高, 中稀土次之, 重稀土最低,稀土元素总量不高。

研究鄂西磷矿发现(郑文忠等,1992),震旦纪 生物成因磷块岩 Σ REE 总量较少, 砂屑磷块岩、团粒 磷块岩及菌藻粒磷块岩的 Σ REE 总量较高, 而壳粒 磷块岩、胶磷矿及叠层石磷块岩 ΣREE 总量较低。 白果园富矿层中磷块岩主要是黑色层状、条带状砂 屑磷块岩。生物结构的磷块岩如叠层石以明显的低 REE 值为特征,而海洋生物中 REE 含量也较低(王 中刚等,1989;郑文忠等,1992),所以磷块岩中的 REE 含量对研究生物在磷块岩形成中起的作用有 指示意义。白果园 XBD18 号样品(磷块岩)的 REE 较高含量可能并不是由磷灰石引起的(表4),可能 是由非磷酸岩矿物引起,这可能与该层位较多的粘 土矿物有关。粘土矿物在成岩过程中易于吸附稀土 元素(German et al., 1990)。

对白云岩中含有磷质结核的层位取样品 XBD9 -2、XBD15 进行分析(表 4),获得的 Σ REE 总量分 别为 75.49×10⁻⁶、74.59×10⁻⁶; 对含磷质较多的 XBD6 号样品进行分析,获得 33.85×10⁻⁶,其含量与

叠层石等生物成因磷块岩相近,低 Σ REE 反映了生 物有机质在磷块岩的形成过程中起到重要作用。

将白果园磷块岩 XBD18 样品进行 REE 北美页 岩标准化模式分析,将它与生物成因的磷块岩如叠 层石磷块岩配分模式进行对比,发现二者有一定的 相似性(图4),这也反映了白果园磷块岩的成因有 一定的生物因素。不同种类生物 REE 含量富集能 力不同,古生代以来的生物骨质磷灰石 Σ REE 很高, 而震旦纪生物 Σ REE 很低(戈定夷等, 1989; 郑文忠 等,1992),这可能是生物类型的不同导致的,而震 旦纪时以低等微生物藻类富集磷质为主要形式。



块岩数据源于郑文忠等,1992)

Fig. 4 REE distribution pattern of phosphorites with organism formation (data of stromatolite phosphorites comes from Zheng et al., 1992)

将白果园剖面整个含磷岩系的各类岩石进行综合的稀土配分型式分析,发现与当时的火山喷发岩 REE 配分模式总体上差别很大(图5),但与前人研究 的鄂西古老基底的前震旦系的细碧岩、花岗岩及 Marinoan 冰期时形成的冰碛岩分配模式基本相似(郑 文忠等,1992),支持了磷质的古陆风化剥蚀来源。



磷块岩稀土元素中的 Ce 异常能够反映磷块岩 沉积的氧化还原环境。Ce 是一种变价元素,在氧化 环境下,经过氧化能从 Ce³⁺氧化为 Ce⁴⁺,并且以难溶 解的 CeO₂ 沉淀,这时它与其它稀土元素分离,与沉 积物结合进入海底沉积,使海水 Ce 的负异常 (Wright J et al.,1987)。在氧化还原界面以下,还 原态的元素增加,一般以 Ce_{anom}的-0.1 作为氧化-还原边界值。磷块岩 Ce_{anom} < -0.1 表示氧化条件, Ce_{anom} > -0.1 表示还原条件(Wright et al.,1987)。 同时,Ce 异常会受到成岩作用影响。Shields(2001) 认为成岩作用会带来 Ce 异常和 Eu 异常的正相关 关系。白果园含磷岩系的样品 δ Ce 和 δ Eu 相关性 很小(图 6),其相关系数 $R^2 = 0.048$,这说明成岩作 用对白果园陡山沱组稀土配分模式影响不大。

XBD18、XBD15 的含磷质层位显示 Ce 负异常,但 亏损并不明显;而且白果园樟村坪段砂屑磷块岩 XBD18 获得的值为-0.091,属于弱还原的环境,这与微 量元素特征计算的结果相一致。这可能与陡山沱早期 海侵时的海水滞留、有机质丰富的沉积环境有关,总体 上属于水动力较差的沉积环境,这也反映了南沱冰期 过后的海侵早期,古海洋条件仍较为还原,水体并未完 全被氧化。此外,其它富含磷质的层位(表4),如含磷 质条带及结核、团块,均有 Cemm >-0.1,显示明显的 Ce 正异常(如 XBD9-2、XBD6),表现为一定的还原条件。 这可能是一方面是由较为封闭的沉积环境造成的,或 是较为温暖的气候下生物活动导致局部水体 Eh 值下 降;也可能是磷结核形成于成岩早期阶段,磷结核的 形成以化学沉积和生物作用为主,形成于台缘斜坡、 洋流上涌发育地带,生成环境以低能、滞水为主。上 部的 HBYXBD2 的 Ce 负异常明显, δCe 为 0.49, Ce_{mon}值为-0.38,水体开始变为氧化条件。





4 同位素组成特征

4.1 碳同位素组成的变化

碳同位素组成的正负偏移与海洋生物的繁盛及衰 落关系很紧密。当某类地质事件造成生物大规模衰亡 或灭绝后,有机碳埋藏量相对减少而氧化量增加,更多 的 δ^{12} C 溶解在海水中,造成与海水保存一致的 δ^{13} C 值 的下降(陈骏,2004);而当生物复苏时,海相碳酸盐岩 的 δ^{13} C 值升高。海洋碳同位素组成与氧化碳库(碳酸 盐沉积物)、还原碳库的相互比例所决定(Delaney, 1989),因此,碳酸盐岩的碳同位素值与光合作用导致 的同位素分馏、碳酸盐和有机碳进入沉积物的比例有 关(周传明,1997)。在震旦纪陡山沱期,海洋浮游生物 的光合作用产生的同位素分馏及其有机碳埋藏率的变 化是影响碳酸盐碳同位素变化的重要原因。

碳酸盐岩碳、氧同位素的可靠性检验与成岩后 期的影响有关。一般用 δ^{18} O 值检验 (Kaufman *et al.*,1995),当样品的 Mn/Sr<10, δ^{18} O>-10.0‰时较 为理想。进行分析的碳酸盐岩样品为新鲜的微晶白 云岩且无后期脉及重结晶现象,氧同位素值均大于 -10‰(PDB)(表 5), Mn/Sr 值经测定大部分小于 10。 δ^{13} C 与 δ^{18} O 二者是否存在线性相关关系,也能 一定程度上判断样品是否遭受后期改造,但有研究 表明尽管成岩作用有可能导致 δ^{13} C 与 δ^{18} O 正相 989





关,但并不意味着 δ^{13} C 与 δ^{18} O 正相关就一定证明 了岩石受到成岩作用的影响(Veizer J *et al.*,1999)。 白果园 δ^{13} C 与 δ^{18} O 之间相关系数为 0.2975(图 7); $(2 \delta^{18})$ O 值一直处于较高值(>-6‰),表明 δ^{18} O 值并未显著受到成岩作用影响,而氧同位素组成比 碳同位素组成对成岩作用更敏感,所以 δ^{13} C 值受到 成岩作用影响的可能性更小。

白果园陡山沱组与峡东典型地层相似,樟村坪段 白云岩可与"盖帽白云岩"对比。盖帽碳酸盐岩具有 全球性的发育, δ^{13} C_{carb}值普遍呈现低值。Dickens 等 (1995)认为是甲烷水合物分解导致具有低碳同位素 值的 CH₄(-60%)进入了海水和大气引起的;蒋干清 等(2006)分析了雪球地球假说、上升流模式和淡水分 层等几种盖帽碳酸盐岩成因的解释。总之,陡山沱早 期的盖帽碳酸盐岩以 δ^{13} C_{carb}值负偏移为特征,反映了 南沱冰期后扬子区海水的碳同位素特征。

樟村坪段-胡集段的 $\delta^{13}C_{earb}$ 值平均为2.45‰,在 2.61‰~4.3‰之间变化;其上的王丰岗段-白果园段 的 $\delta^{13}C_{earb}$ 值在平均为3.49‰,在1.26‰~5.99‰之 间变化,自下而上 $\delta^{13}C_{earb}$ 值逐渐回落(表5)。其分布



图 8 震旦纪海相碳酸盐岩碳同位素组成变化曲线(虚线 区引自 Derry et al. (1992),细线引自王宗哲等(1996), 粗线为本次测定结果)

Fig. 8 Variation curves of C isotope of Sinian marine carbonates (Dotted line revised from Derry *et al*(1992), thin line modified from Wang *et al*(1996), thick line based on the result of this work)

变化与王宗哲等(1996)测定的湖北峡东震旦系剖 面碳同位素变化曲线的趋势基本一致。在陡山沱期 的早期, δ^{13} C逐渐升高,暗示生物逐渐繁盛,同时出 现磷质条带及磷质白云岩的沉积;到中期, δ^{13} C值达 到最高,约为5‰~6‰,正值反映了较高的生物生产 率。陡山沱后期, δ^{13} C值逐渐降低。

白果园陡山沱期碳同位素组成与世界其它地区 同期碳同位素也可比较,都反映出陡山沱期的早-中 期的碳同位素的正偏移的变化趋势(图8),这可能与 全球性的生物爆发、古海洋事件有关。Aharon 等 (1987)获得 Himalaya 同期的海相碳酸盐岩碳同位素 正值波动达 5‰; Lambert 等(1987)的峡东震旦系碳 同位素测定也发现陡山沱期碳同位素大体为正值,与 白果园的 δ^{13} C 值均为正值的数据特征相一致。这些 证据表明该时期的海洋环境较之以前有很大的改变。

表 5	白果园陡山沱组样品碳氧同位素组成
~~~	

Table 5 C and O isotope compositions of samples from the Doushantuo Formation in Baiguoyuan

矿区	样品位置	样品编号	岩性	$\delta^{13}\mathrm{C}(\%)$	$\delta^{18} \mathrm{O}(\%)$	Mn∕ Sr
宜昌白果园	白果园段(22.8m)	HBYXBD4	含磷白云岩	1.26	-4.48	4.2
	白果园段(32.7m)	HBYXBD7	含硅白云岩	3.19	-5.01	5.6
	白果园段(37m)	HBYXBD9	细晶白云岩	3.55	-5.78	0.6
	王丰岗段(48.5m)	HBYXBD10	细晶白云岩	5.99	-5.37	2.2
	胡集段(74.5m)	HBYXBD13	细晶白云岩	2.61	-3.12	1.5
	樟村坪段(85.9m)	HBYXBD17	含磷白云岩	4.30	-5.74	6.7

注:同位素数据由四川石油管理局测试,2010。

#### 4.2 意义

南沱冰期后进入了生物复苏阶段,以瓮安生物 群、庙河生物群为代表的生物群表明扬子地台发生 了生物进化与爆发的事件,显示了古海洋中由于光 合作用导致的生物生产率的提高。Derry 等(1992) 通过计算发现晚元古代末期全球海洋有机碳的埋藏 通量达到很高的峰值。海水碳酸盐岩的δ¹³C 较高 的正值代表生物产率和有机碳埋藏速率很高(Marais,2001)。因此,白果园δ¹³C 值在陡山沱期早-中期 的升高一方面可能源于生物生产率的提高导致的碳 同位素分馏作用;同时,冰期后温暖条件下的大陆物 理风化及化学风化加剧可能使得海洋的沉积速率提 高,使得有机物埋藏速率改变,进而导致碳酸盐和有 机碳进入沉积物的相对比例改变,使得δ¹³C 值升高。

而大洋缺氧事件也会导致碳酸盐岩的  $\delta^{13}$ C 正偏 移(Donnelly et al.,1990)。海洋溶解氧含量低的缺氧 时期,富含¹²C 有机质的生物得以大量保存,相应地大 气和海水中将富¹³C,则海相碳酸盐岩  $\delta^{13}$ C 正偏(胡修 棉等,2001),而缺氧沉积物中富集的有机质在沉降过 程中一般伴随着磷质释放。研究发现,磷在缺氧条件 下相对于氧化条件下释放效率要高很多(Ingall E D et al.,1997)。含磷有机质在缺氧条件下经细菌分解 使得磷质释放,形成了大量的还原性富磷底水。经过 菌藻类的光合作用等生命活动对磷质进行直接吸收 吸附,或者通过生物有机质的影响使得介质的 pH 与 Eh 发生变化(叶连俊,1998),进而改变磷酸盐的溶解 度和活动能力,最后使磷矿沉积形成。

## 5 结论

(1) 白果园磷块岩富集层以  $P_2O_5$  与 CaO 构成 的磷酸盐矿物、以 CaO 与 CO₂ 为特征的碳酸盐矿 物、Al₂O₃ 与 SiO₂ 构成的粘土矿物及硅质矿物为主, 含磷岩系遭受的硅化作用明显。和其它地区比,白 果园磷块岩的 Al₂O₃ 含量高,显示了粘土类矿物较 多;SiO₂ 含量也高,这可能与低温、低压、中酸性条 件下 SiO₂ 沉淀有关。 $P_2O_5$  含量低于震旦系扬子成 磷区平均值。

(2)磷块岩中 Cu、Pb、Ba、Zn、As、U、Mo 的富集 与有机化合物、藻类等的吸附作用有关;Co、Ni 等元 素由于半径太大或太小而不容于磷灰石结构中,所 以在磷块岩中的含量很低;Sr 在磷块岩中含量为 655×10⁻⁶,它能以类质同象的方式进入磷灰石晶格。 生物作用影响了微量元素的富集。

(3) 磷块岩的 ΣREE 值较低, 其轻重稀土分馏

程度较高,轻稀土含量最高,中稀土次之,重稀土最低,含有磷质结核层位的样品的ΣREE 值也较低;磷 块岩稀土元素配分模式与典型的生物成因的磷块岩 稀土元素配分模式较为接近;整个含磷岩系的稀土 配分型式支持磷质的古陆风化剥蚀来源。

(4) δU 值、V/(V+Ni)值、Ce_{anom}值及 Ce 异常等 都显示白果园樟村坪段黑色砂屑磷块岩沉积于缺氧 的弱还原环境。这是由海侵时海水滞留、较为封闭 的沉积环境造成的,或是较为温暖的气候下生物活 动导致局部水体 Eh 值下降。此外,含磷质条带及 结核、团块的层位的 Ce_{anom}值也显示了还原条件。 磷结核的形成以化学沉积和生物作用为主,生成环 境以低能、滞水为主。

(5) 白果园陡山沱组剖面与峡东震旦系剖面可 以进行碳同位素变化的对比,与世界其它地区同期 碳同位素也可比较,反映出陡山沱期的早–中期碳 同位素的正偏移的趋势,这与生物复苏有关,同时出 现磷块岩沉积;到中期, $\delta^{13}$ C 值达到最高,反映了较 高的生物生产率和高的有机碳埋藏速率;陡山沱后 期, $\delta^{13}$ C 值逐渐降低。同时,含磷有机质在缺氧条 件下经细菌分解使得磷质释放,再经过菌藻类等的 活动进行吸收吸附,或通过 pH 与 Eh 改变磷酸盐的 溶解度,使磷矿沉积形成。

#### [References]

- Aharon P, Schidlowski M, Singh I B. 1987. Chronostratigraphic markers in the end-Precambrian carbon isotope record of the Lesser Himalays [J]. Nature, 327:699-702
- Baturin G N. 1981. Phosphorites on the Sea Floor-origin, composition and distribution [M]. New York: Elservier Scientific Publishing Company:1-341
- Chen Chao, Xie Fa-peng. 1986. An account of the Baiguoyuan black shale type Silver-Vanadium deposit[J]. Mineral Deposits,5(1):53 -62(in Chinese with English abstract)
- Chen Jun, Wang He-nian. 2004. Geochemistry [M]. Beijing: Science Press:128-129(in Chinese)
- Chen Shou-ming, Yin Chong-yu, Liu Peng-ju, Gao Lin-zhi, Tang Feng, Wang Zi-qiang. 2010. Microfossil assemblage from chert nodules of the Ediacaran Doushantuo formation in Zhangcunping, Northerm Yichang, South China[J]. Acta Geologica Sinica, 84(1):70-77(in Chinese with English abstract)
- Delaney M L. 1989. Extinctionsandcarboncycling[J]. Nature, 337:18-19
- Derry L A, Kaufman A J, Jacobsen S B. 1992. Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56: 1317-1329
- Dickens G R, O'Neil J R, Rea D K. 1995. Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene [J]. Paleoceanography, 10: 965–971

- Donnelly T H, Shergold J H, Southgate P N,Barnes C J. 1990. Events leading to global phosphogenesis around the Proterozoic Cambrian boundary [A] Notholt, ALG, Jarvis I. Phosphorite research and development [M]. London; Geological Society Special Publication;52:273–287
- Fan De-lian, Ye Jie, Lui Tie-bing. 1992. Black shale series-hosted silver-vanadium deposits of the upper Sinian Doushantuo Formation, Western Hubei Provinve, China[J]. Exploration and Mining Geology, 1(1):29-38
- Ge Ding-yi, Liu Yong-xian, Fan Er-nan, Liu Zhao-ying. 1989. A study on composition of East Yunnan phosphorites[J]. Journal of Mineralogy and Petrology,9(2):25-44(in Chinese with English abstract)
- German C R, Elderfield H. 1990. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator:the ground rules[J]. Paleoceanography, 5:823–833
- Gulbrandsen R A. 1969. Physical and chemical factors in the formation of marine apatite[J]. Economic Geology, 64:365-382
- Guo Qing-jun, Yang Wei-dong, Liu Cong-qiang, Harald Strauss, Wang Xing-li, Zhao Yuan-long. 2003. Sedimentary Geochemistry Research on the Radiation of Weng 'an Biota and the Formation of the Phosphorite Ore Deposit, Guizhou [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2 (3):202-207(in Chinese with English abstract)
- Hu Luo-lan, Dongye Mai-xing, Zheng Wen-zhong. 1993. Sedimentary Sequences of Phosphorites in Western Hubei Province[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 11(1):84–92(in Chinese with English abstract)
- Hu Xiu-mian, Wang Cheng-shan, Li Xiang-hui. 2001. Stable carbon isotope response to oceanic anoxic events[J]. Journal of Chengdu University of technology,28(1):1-6(in Chinese with English abstract)
- Hua Mei-chun. 1988. The Facies control of the black shale type of Ag and V deposit in Western Hubei[J]. Resources Environment & Engineering ,2(1):26-40 (in Chinese with English abstract)
- Ingall E D, Jahnke R. 1997. Influence of water-column anoxia on the elemental fractionation of carbon and phosphorus during sediment diagenesis[J]. Marine Geology, 139:219–229
- Jiang Gan-qing, Shi Xiao-ying, Zhang Shi-hong. 2006. Methane seeps, methane hydrate destabilization, and the late Neoproterozoic postglacial cap carbonates [J]. Chinese Science Bulletin, 51(10):1152-1173. (in Chinese with English abstract)
- Kaufman A J, Knoll A H. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications[J]. Precambrian Research, 73:27–49
- Lambert I B, Walter M R, Zang Weng-long, Lu Song-nian, Ma Guo-gan. 1987. Paleoenvironment and carbon isotope stratigraphy of upper Proterozoic carbonates of the Yangtze Platform [J]. Nature, 325:140-142
- Li Yin-hou, Yang Xiu-qi. 1984. On the geologic feature and minerogenetic mechanism of Jing-Xiang phosphate deposit, Hubei Province [A]. Symposium of 5th International Field Workshop and Seminar on Phosphorite[C]. Beijing: Geological Publishing House: 285-296 (in Chinese with English abstract)
- Liang Chuan-mao. 1984. Sedimentary framework of the late Sinian Doushantuo Period in Western Hubei and its control of phosphate deposit

[~J~] . Journal of Jilin University : Earth Science Edition , 3 :46–57 : ( in Chinese with English abstract )

Liu Ying-jun, Cao Li-ming. 1987. Introduction of element geochemistry 992 [M]. Beijing:Geological Publishing House:1–273. ( in Chinese )

- Marais D J. 2001. Isotopic evolution of the biogeochemical carbon cycle during the Precambrian[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 43:555-578
- Mu Nan, Wu Chaodong. 2005. Characteristics and Phosphogenesis of Phosphorite of the Sinian-Cambrian, West Yangtze Area [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 41 (4):551-562 (in Chinese with English abstract)
- Shields G, Stille P. 2001. Diagenetic constrains on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies; an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites [J]. Chemical Geology, 175:29–48
- Tang Feng, Gao Lin-zhi, Yin Chong-yu, Wang Yue. 2011. Preliminary analysis on the Elemental Geochemistry of Doushantuo Spherical Microfossils from the Weng' an Biota in South China [J]. Geological Review, 57(2):175-181 (in Chinese with English abstract)
- Veizer J, Ala D, Azmy K. 1999. ⁸⁷ Sr/⁸⁶ Sr, δ¹³ C andδ¹⁸ O evolution of Phanerozoic seawater[J]. Chemical Geology, 161 (123):59–88
- Wang Zhong-gang, Yu Xue-yuan, Zhao Zhen-hua. 1989. Rare earth element geochemistry [M]. Beijing: Science Press: 292-320 (in Chinese with English abstract)
- Wang Zong-zhe, Yang Jie-dong, Sun Wei-guo. 1996. Carbon isotope record of Sinian seawater in Yangtze platform[J]. Geological Journal of Universities, 2(1): 112-118 (in Chinese with English abstract)
- Wright J, Schrader H, Holser W T. 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51:637–644
- Wu Chao-dong, Chen Qi-ying. 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)
- Yang Gang-zhong, Song Yin-qiao, Nie Kai-hong, Li Fu-xi, Luo Hong, Liao Zong-ming. 2010. Analysis on Metallogenetic Geological features and deep Prospecting model for Yichang Phosphate ore field [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 30(2):50-59 (in Chinese with English abstract)
- Yarincik K M. 2000. Oxygenation history of bottom water in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578000 years: Results from rebox-sensitive metals(Mo,V,Mn, and Fe) [J]. Paleoceanography, 15 (6):593
- Ye Lian-jun. 1989. The phosphorites of China [M]. Beijing: Science Press:58-316 (in Chinese)
- Ye Lian-jun. 1998. Biomineralization and its geologic background [M]. Beijing: Ocean Press: 5-441 (in Chinese)
- Zheng Wen-zhong, Dongye Mai-xing, Hu Luo-lan. 1992. REE geochemistry of phosphorites of the Sinian Doushantuo formation in western Hubei [J]. Geological Review, 38(4):352–359(in Chinese with English abstract)
- Zheng Wen zhong, Dongye Mai xing. 1994. Division, correlation and minerogenetig rule of the phosphorus mineral beds of Doushantuo Formation in Western Hubei[J]. Journal of Mineralogy and Petrology,14(3):89-95 (in Chinese with English abstract)
- Zheng Wen-zhong, Dongye Mai-xing. 1994. Analyze on Geochemical character and Sedimentary environment for P-Bearing rock series in Xingshen phosphate deposit[J]. Geology of Chemical Minerals, 16

(2):80-85 (in Chinese with English abstract)

- Zhou Chuan-ming. 1997. Upper Sinian carbon isotope profile in Weng⁻ an, Guizhou[J]. Journal of Startigraphy, 21(2):124-129(in Chinese with English abstract)
- Zhou Chuan-ming, Xie Gu-wei, Xiao Shu-hai. 2005. New data of microfossils from Doushantuo Formation at Zhangcunping in Yichang, Hubei Province [J]. Acta Micropalaeontologica Sinica, 22(3): 217– 224(in Chinese with English abstract)

#### 「附中文参考文献]

- 陈 超,谢发鹏. 1986. 白果园黑色页岩型银钒矿床[J]. 矿床地质,5 (1):53-62
- 陈 骏,王鹤年.2004. 地球化学[M].北京:科学出版社:128-129
- 陈寿铭,尹崇玉,刘鹏举,高林志,唐 烽,王自强. 2010. 湖北宜昌樟 村坪埃迪卡拉系陡山沱组硅磷质结核中的微体化石[J]. 地质 学报,84(1):70-77
- 戈定夷,刘永先,樊二南,刘兆莹. 1989. 滇东磷块岩物质组分研究 [J]. 矿物岩石,9(2):25-44
- 郭庆军,杨卫东,刘丛强,Harald Strauss,王兴理,赵元龙.2003.贵州 瓮安生物群和磷矿形成的沉积地球化学研究[J].矿物岩石地 球化学通报,2(3):202-207
- 胡珞兰,东野脉兴,郑文忠.1993. 鄂西磷块岩沉积序列[J]. 沉积学报,11(1):84-92
- 胡修棉,王成善,李祥辉.2001.大洋缺氧事件的碳稳定同位素响应 [J].成都理工学院学报,28(1):1-6
- 华媚春.1988.鄂西黑色页岩型银钒矿床的相控制[J].资源环境与 工程,2(1):26-40
- 黎荫厚,杨秀琦.1984.湖北荆襄磷块岩矿产地质特征及成矿机理探 讨[A].第五届国际磷块岩讨论会论文集[C].北京:地质出版 社:285-296

梁传茂. 1984. 鄂西震旦纪陡山沱期沉积格局及其对磷矿的控制作

用[J]. 吉林大学学报:地球科学版, 3:46-57

- 刘英俊,曹励明.1987.元素地球化学导论[M].北京:地质出版社:1-273
- 蒋干清,史晓颖,张世红.2006.甲烷渗漏构造、水合物分解释放与新元古 代冰后期盖帽碳酸盐岩[J].科学通报,51 (10):1121-1143
- 牟 南,吴朝东. 2005. 上扬子地区震旦-寒武纪磷块岩岩石学特征 及成因分析[J].北京大学学报(自然科学版),41(4):551-562
- 唐 烽,高林志,尹崇玉,王 约. 2011.贵州瓮安陡山沱组球状化石 元素地球化学浅析[J].地质论评,57 (2):175-181
- 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:292-320
- 王宗哲,杨杰东,孙卫国.1996.扬子地台震旦纪海水碳同位素的变化 [J].高校地质学报,2(1):112-118
- 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
- 杨刚忠,宋银桥,聂开红,李福喜,罗洪,廖宗明.2010. 宜昌磷矿田成 矿地质特征及深部找矿模式探析[J]. 矿物岩石,30(2):50-59
- 叶连俊. 1989. 中国磷块岩[M]. 北京:科学出版社:58-316
- 叶连俊. 1998. 生物有机质成矿作用和成矿背景[M]. 北京:海洋出版 社:5-441
- 郑文忠,东野脉兴,胡珞兰.1992.鄂西震旦纪陡山沱组磷块岩稀土元 素地球化学[J].地质论评,38(4):352-359
- 郑文忠,东野脉兴.1994.鄂西陡山沱组磷块岩矿层划分对比及成矿 规律[J].矿物岩石,14(3):89-95
- 郑文忠,东野脉兴.1994.兴神磷矿含磷岩系地球化学特征与沉积环 境分析[J].化工地质,16(2):80-85
- 周传明.1997.贵州瓮安地区上震旦统碳同位素特征[J].地层学杂志,21(2):124-129
- 周传明,解古巍,肖书海.2005.湖北宜昌樟村坪陡山沱组微体化石新 资料[J].微体古生物学报,22(3):217-224

## Geochemical Characteristics of Phosphorites in the Doushantuo Formation at Baiguoyuan, Yichang, Hubei Province

MI Wen-tian¹, LI De-liang², FAN Yu³

 Chengdu University of Technology, Chengdu ,Sichuan 610059; 2. Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042;3. SINOPEC Northwest Company, Urumqi ,Xinjiang 830011)

Abstract : Phosphatic series of Baiguoyuan in Yichang is located in the northwest of the Huangling anticline, which is a part of Yichang phosphate. The phosphorite was formed in the transgression of the Sinian Doushantuo period. The enrichment phosphorus lies in the Zhang cun-ping layer of Doushantuo Formation. From geochemical study on the profile of Baiguoyuan, we obtained the following conclusions: (1). The rich layer of phosphorite in Baiguoyuan is mainly composed of phosphate mineral, which is constituted by  $P_2O_5$  and CaO, carbonate minerals characterized by CaO and CO₂, clay minerals and silica minerals made up of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$ . The content of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$  is higher than other areas. But the content of  $P_2O_5$  is lass than the average content. (2). The enrichment of Cu, Pb, Ba, Zn, As, U and Mo in phosphorus are associated with biological activity. The content of Co and Ni is relatively low, and the content of Sr is  $655 \times 10^{-6}$ . (3). The content of LREE is highest, and HREE is lowest,  $\Sigma REE$  is very low. The distribution pattern of phosphorite's REE in Baiguoyuan is close to the distribution pattern of biological phosphorite's REE. The Ce_{anom} of phosphorite in the Zhang cun-ping layer is -0.091, and other phosphatic layers' Ce_{anom} is all more than-0.1, which reflects a reduced sedimentary environment. This feature may be caused by closed sedimentary environment and stranded water, or biological activity leading to the value of Eh's declining in the local water. (5). The trend of  $\delta^{13}C_{carb}$  in Doushantuo Formation of Baiguoyuan could be compared to that of elsewhere around the world. It is found that the  $\delta^{13}C_{carb}$  values showed the trend of positive excursion at the early ~ middle stage of Doushantuo period, which shows a higher biological productivity and a higher burial rate of organic carbon. The  $\delta^{13}C_{carb}$  value was highest at the middle stage of Doushantuo period.

Key words: Sinian Doushantuo Formation, genesis of phosphorite, geochemical characteristics, Yichang, Hubei