

滇东北羊场磷矿区寒武系梅树村组沉积演化特征及 古环境对磷成矿的制约

胡清华^{1,2,3}, 夏建峰^{1,2,3}, 周 骞^{1,2,3}, 赵 勇^{2,3,4}, 王 枫^{1,2,3}, 刘和松^{1,2,3},
黄太平^{1,2,3}

(1. 云南省地质调查院(云南省地质科学研究所), 云南 昆明 650216; 2. 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; 3. 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;
4. 云南省地质调查局, 云南 昆明 650051)

摘 要: 羊场磷矿床赋存于扬子陆块西南部梅树村组(ϵ_1ms)浅海相地层中, 研究区梅树村组沉积环境演化对区域找矿具有重要意义。本文采用岩石地球化学分析方法, 对羊场磷矿区梅树村组的主量、微量元素地球化学特征进行分析, 探讨矿区梅树村组地层沉积演化过程及磷矿富集部位。结果表明, 矿区梅树村组的主量元素总体 CaO 、 MgO 含量较高, 并具有较高的烧失量。同时上部富含 P_2O_5 , 下部含较高的 SiO_2 。梅树村组一段(ϵ_1ms^1)形成于早寒武纪海侵早、中期, 微量元素特征显示多元素富集, 一段下亚段(ϵ_1ms^{1-1}) U 、 Mo 富集系数超过地壳平均值的 60 倍, 一段上亚段(ϵ_1ms^{1-2}) U 、 Mo 富集系数超过地壳平均值的 10 倍, 二者 U 、 Mo 富集的峰值差异较大, 微量元素比值判断均处于贫氧或缺氧环境。稀土元素特征显示一段下亚段(ϵ_1ms^{1-1})的 Ce 为无异常、 Eu 显示弱负异常, 一段上亚段(ϵ_1ms^{1-2})的 Ce 和 Eu 均为弱负异常。反映出梅树村组一段处于潮下低能环境, 随时间推移, 由下亚段 ϵ_1ms^{1-1} 到上亚段 ϵ_1ms^{1-2} 沉积演化过程由相对缺氧环境向相对氧化环境转变。梅树村组二段(ϵ_1ms^2)处于潮间带和潮下带高能环境, 沉积物为内源沉积, 是磷矿赋存层位; 微量元素特征表明其沉积环境为缺氧环境, 稀土元素 Ce 显负异常, 为氧化环境; 说明梅树村组二段磷块岩中的胶磷矿是在干旱炎热的环境下, 由潮下带氧化-还原界面之上过饱和富含磷质的海水中结晶析出, 并沉积在海底封闭或半封闭缺氧环境。梅树村组三段(ϵ_1ms^3)位于潮上带或潮间带上部, 沉积物为内源沉积, 微量元素和稀土元素特征继承了梅树村组二段的特点, 沉积时为炎热干燥气候下的氧化环境。综上所述, 梅树村组地层的沉积环境演化过程经历了由海进初期-海进中期-海进晚期-海退期 4 个阶段, 气候经历了由干旱炎热-温暖湿润-干旱炎热-干旱炎热 4 个阶段, 海底环境经历了由还原-氧化-以还原为主, 还原与氧化相互更替-氧化 4 个阶段的沉积过程。并指出羊场磷矿赋矿区位置处于扬子陆块滇东陆表海内浅滩之水下潮间带或潮下高能带, 同时在海水相对封闭或半封闭的还原环境或半还原环境下, 更利于胶磷矿的形成和富集。

关键词: 羊场磷矿区; 梅树村组; 岩石地球化学; 胶磷矿; 磷块岩; 环境演化

中图分类号: P619.21⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)02-0283-28

Sedimentary evolution of the Cambrian Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area and the constraints for paleoenvironment on phosphate mineralization, Northeastern Yunnan

HU Qing-hua^{1,2,3}, XIA Jian-feng^{1,2,3}, ZHOU Qian^{1,2,3}, ZHAO Yong^{2,3,4}, WANG Feng^{1,2,3}, LIU He-song^{1,2,3}
and HUANG Tai-ping^{1,2,3}

收稿日期: 2024-05-13; 接受日期: 2024-10-16; 编辑: 尹淑苹

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

作者简介: 胡清华(1971-), 男, 高级工程师, 从事矿产地质调查工作, E-mail: hqh00478@qq.com; 通讯作者: 黄太平(1986-), 男, 高级工程师, 从事矿产地质调查工作, E-mail: 523917202@qq.com。

(1. Yunnan Institute of Geological Survey (Yunnan Institute of Geological Sciences), Kunming 650216, China; 2. Key Laboratory of Sanjiang Metallogeny and Resources Exploration and Utilization, Ministry of Natural Resources, Kunming 650051, China; 3. Yunnan Key Laboratory of Sanjiang Metallogeny and Resources Exploration and Utilization, Kunming 650051, China; 4. Yunnan Geological Survey, Kunming 650051, China)

Abstract: The Yangchang phosphate deposit is located within the shallow marine strata of the Meishucun Formation (ϵ_1ms) in the southwestern Yangtze block. Investigating the sedimentary environment evolution of the Meishucun Formation in this mining area holds significant implications for regional prospecting. This study conducts geochemical analyses of major and trace elements from the Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area to explore the sedimentary evolution process and phosphate enrichment sites. The results indicate that the Meishucun Formation contains relatively high concentrations of CaO and MgO, with elevated loss on ignition. Notably, P_2O_5 is enriched in the upper part, while SiO_2 is enriched in the lower part. The first member of the Meishucun Formation (ϵ_1ms^1), formed during the early to mid-Cambrian transgression, exhibits multi-element enrichment characteristics. Specifically, the enrichment coefficients of U and Mo in the lower submember (ϵ_1ms^{1-1}) exceed 60 times the average crustal value, whereas those in the upper submember (ϵ_1ms^{1-2}) exceed 10 times the average crustal value. Significant differences in peak values of U and Mo enrichment are observed between the two submembers. The lower submember (ϵ_1ms^{1-1}) shows no Ce anomalies and weak negative Eu anomalies, while the upper submember (ϵ_1ms^{1-2}) displays weak negative anomalies for both Ce and Eu. These findings suggest that the first member of the Meishucun Formation was deposited in a subtidal low-energy environment, transitioning from a relatively anoxic environment in the lower submember (ϵ_1ms^{1-1}) to a relatively oxidized environment in the upper submember (ϵ_1ms^{1-2}). The second member of the Meishucun Formation (ϵ_1ms^2), composed of endogenous sediments hosting phosphate ores, was formed in an intertidal or subtidal high-energy environment. Trace element characteristics suggest an anoxic environment, while negative Ce anomalies indicate an oxidized environment. This implies that the collophanite in the phosphorite of the second member crystallized and precipitated from supersaturated phosphorus-rich seawater above the subtidal oxidation-reduction interface under arid and hot conditions, subsequently depositing in a closed or semi-closed anoxic environment on the seafloor. The third member of the Meishucun Formation (ϵ_1ms^3), consisting of endogenous sediments formed at the upper part of the supratidal or intertidal zone, inherits trace and rare earth element characteristics from the second member, indicating an oxidizing environment under dry and hot climatic conditions. In summary, the sedimentary environmental evolution of the Meishucun Formation can be divided into four stages: early transgression, middle transgression, late transgression, and regression, corresponding to climatic changes from arid or semi-arid and hot to warm and humid, then back to arid and hot. The seafloor also underwent four stages of sedimentary processes: reduction, oxidation, mainly focused on reduction, reduction and oxidation alternate with each other, and oxidation. We conclude that the Yangchang phosphate mining area was situated in the underwater intertidal or subtidal high-energy zones within the shallow shoals of the eastern Yunnan epicontinental sea, Yangtze Craton, where the formation and enrichment of collophanite are more favorable in relatively closed or semi-closed reducing environments or semi-reducing environments of seawater.

Key words: Yangchang phosphate mining area; Meishucun Formation; petrogeochemistry; collophanite; phosphorite; environmental evolution

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

新元古代晚期,地球经历 Rodinia 超大陆裂解和 大气和海洋氧含量增加 (Canfield *et al.*, 2008; 南沱期雪球地球事件后,全球气候变暖,冰川融化, Campbell and Squire, 2010),被称为元古代大氧化事

件(Lyons *et al.*, 2014)。在此大环境下,大量磷矿形成于震旦纪陡山沱期和早寒武世梅树村期,并集中分布于上扬子陆块东南部川、滇、黔、鄂、湘等地,很多学者对磷矿床地质特征、地球化学特征、成矿环境及矿床成因作了探讨(罗惠麟等, 1994; 东野脉兴, 1996, 2015; 施春华等, 2005; 刘建中等, 2020; 杨海英等, 2020; 曹胜桃等, 2022)。尤其是对寒武系底部含磷岩系元素地球化学特征方面投入大量的工作,对磷块岩沉积环境进行了详细研究(叶连俊等, 1989; 曾允孚等, 1994; 罗惠麟等, 1994; 东野脉兴, 1996; 张杰等, 2008; 陈吉艳等, 2010; 杨帆等, 2011; 韩豫川等, 2012; 东野脉兴, 2015; 杨志鲜等, 2016, 2020),取得了丰硕成果。其中,叶连俊等(1989)、韩豫川等(2012)对中国的磷块岩作了系统总结。罗惠麟等(1994)对滇中地区晋宁梅树村组与

世界各地该时期地层作对比,厘定出云南晋宁梅树村震旦系-寒武系界线,并确定晋宁梅树村阶建阶层型剖面。东野脉兴(1996)基于对磷矿成矿规律的研究,提出了“陆缘坳”控矿论,总结出含磷岩系具“陆缘坳”岩套岩矿石组合特点。杨志鲜等(2016, 2020)对云南省磷矿成矿规律的研究,划分出云南省成磷区带(图1a),并提出磷矿的成矿模型。以上研究都主要集中在滇中、川南和黔西北地区。

羊场磷矿区位于滇东北镇雄县,1978年钾盐调查施工羊1井时发现磷矿体,之后经系统的勘查评价,截至2023年底,已探获磷矿资源量超27亿吨(云南省地质调查院, 2023),矿床规模达超大型。关于该矿床的沉积环境与成矿机制,前人研究存在分歧。沈燕飞等(2020)认为矿床形成于海湾潮下低能带,主要由富磷生物碎屑沉积聚集而成,属沉积的

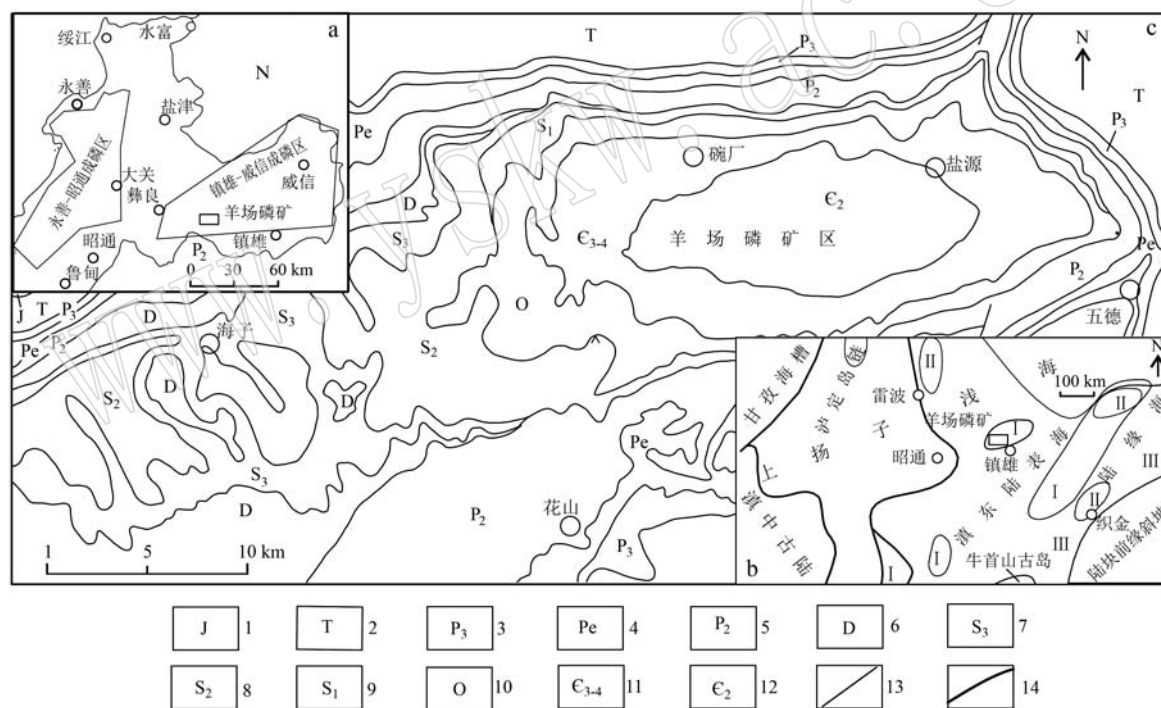


图1 滇东北成磷区位置示意图(a, 杨志鲜等, 2016)、羊场磷矿周边古地理略图(b, 据蒲心纯等, 1993; 胡清华等, 2024 修改)和羊场磷矿区域地质图(c, 据云南省地质调查院, 2023 年修编)

Fig. 1 Location of the phosphorus enrichment areas in Northeast Yunnan (a, modified after Yang Zhixian *et al.*, 2016), paleogeographic map of the Yangchang phosphate deposit and surrounding areas (b, modified after Pu Xinchun *et al.*, 1993; Hu Qinghua *et al.*, 2024) and regional geological map of the Yangchang phosphate deposit (c, modified after Yunnan Geological Survey Institute, 2023)

1—侏罗系; 2—三叠系; 3—上二叠统; 4—峨眉山玄武岩; 5—中二叠统; 6—泥盆系; 7—上志留统; 8—中志留统; 9—下志留统; 10—奥陶系; 11—寒武系苗岭统-芙蓉统; 12—寒武系第二统; 13—地层界线; 14—断层; I—风暴浅滩; II—浅水缓坡浅滩; III—浅水缓坡

碳酸盐-硅质层状磷块岩矿床。吕俊等(2021)认为矿床属浅水陆棚-潮坪环境下海相沉积型磷矿床,其形成受古构造、沉积环境及岩相古地理条件控制,因潮汐、波浪的反复作用,使磷颗粒簸选富集,为浅海还原条件下半封闭海湾沉积。米云川等(2021)认为矿床沉积环境为浅海干热型碳酸盐潮坪环境的潮间-潮下带,物理、化学和生物作用以及沉积环境的旋回性变化对磷的溶解、迁移、富集和叠加改造再沉积作用,形成多期和多层聚集结构磷矿层。秦欢等(2022)认为矿区含磷岩系沉积环境为比较干燥的被动大陆边缘缺氧(还原)条件下的潮坪相沉积。周赛等(2024)认为磷块岩沉积时古水体条件相对氧化环境,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。黄太平等(2024)认为羊场磷矿为典型的高品位硅-钙质碳酸盐型磷块岩型矿石,有用矿物为氟磷灰石,呈隐晶-微晶集合体形式产出。胡清华等(2024)认为磷矿是从海水氧化-还原界面之上过饱和海水中结晶析出,沉积于海底封闭或半封闭缺氧环境。

羊场磷矿是隐伏矿床,2022年以前施工工程较少,样品采集有限,所发表文献只报道了一些磷矿石沉积时的表形特征,未做深入研究。有的文献对羊场磷矿梅树村组含矿层位作了一些数据分析,但未对整个梅树村组进行系统研究。2022年以后,随着普查工作的开展,钻探工程增多,能采集到更丰富的样品,使研究进一步深入。本次在2022年施工钻孔中选取2个钻孔,从中采集地球化学样品,根据测试成果,分析梅树村组成岩时的氧化-还原特征,探讨梅树村期沉积环境的演化以及矿区古环境变化对磷矿成矿作用的制约等问题。对羊场矿区外围寻找新的隐伏优质磷矿床,具有指导性意义。

1 地质背景

1.1 区域地质

羊场磷矿区地处云、贵、川三省交会处,区域上属于扬子陆块西南部扬子浅海之滇东陆表海内。矿区南毗滇东-黔中隆起,北靠四川盆地,西以康定-彝良-水城断裂为界与昭通盆地相邻(梁兴等,2011)。滇东陆表海是扬子陆块寒武世早期较大较深的陆表海盆地,平均深度大于上扬子浅海(图1b),矿床恰好位于其东北部的镇雄-威信聚磷盆地中(图1a、1b)。镇雄-威信聚磷盆地是一个北东走

向的褶皱构造带,由一系列的背斜带与向斜带呈弧形相间嵌布,并向西北凸出,形成典型的隔槽式褶皱形变带(梁兴等,2011)。寒武世早期该盆地位于上扬子浅海西南,滇东陆表海北东,是上扬子陆块西南部著名的几大聚磷盆地之一(杨志鲜等,2020)。

1.2 矿区地质

羊场背斜是滇东北南部规模最大的背斜,以寒武系芙蓉统娄山关组顶界作圈闭,西端从黄连沟以西一带起,往东经碗厂镇祝家厂-冯家沟-盐源乡蓼叶坝东一带。平面上呈椭圆状,长轴长大于25 km,短轴宽大于10 km,分布面积约250 km²。背斜轴向WE向延伸,核部附近地层产状近于水平,向两侧渐变为5°~10°,核部开阔,地表寒武系地层大面积分布,N翼地层倾角4°~33°之间,一般近20°,S翼地层倾角2°~25°之间,一般约20°,两翼基本对称。具有顶平翼陡的箱状褶皱特征,由于两翼边部因构造作用被剥蚀,形成四周低洼,核部隆起,平面上长宽比小于3:1,褶皱类型为穹隆构造。背斜西部往SE方向延伸,寒武系之上有其他地层叠加,羊场磷矿隐伏于该背斜核部及两翼的地下深部(图2)。

1.3 矿体特征

矿体赋存于寒武系梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)、三段($\epsilon_1 ms^3$)地层中(图3),由上到下划分出KT1、KT2、KT3相互平行的3个矿体,根据DZ/T0209-2020标准,按磷矿一般工业指标要求和P₂O₅品位含量将其划分出3个品级的矿石,即 $w(P_2O_5) \geq 30\%$ 为I品级, $24\% \leq w(P_2O_5) < 30\%$ 为II品级, $15\% \leq w(P_2O_5) < 24\%$ 为III品级矿石。

KT1矿体赋存于梅树村组三段($\epsilon_1 ms^3$)下部,仅局部产出,赋矿岩性为灰-深灰色含磷灰岩、灰质砂屑磷质岩等,厚18.7~22.9 m。矿体P₂O₅平均品位17.97%,平均厚5.17 m,分布于矿区东部,矿体连续性差,为III品级矿石或低品位矿。

KT2矿体赋存梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$),上部为灰色灰质砂屑磷块岩与深灰黑色灰质砂屑磷块岩互层,并呈韵律层状产出,下部为灰、深灰黑色薄层状、条带状白云质硅质磷块岩,中间夹一层5~6 m白云质硅质磷质岩。矿体平均厚31.01 m,P₂O₅平均品位24.52%,呈层状,沿羊场背斜轴呈WE向连续展布。KT2矿体是矿区主要工业磷矿体,含I、II、III品级矿石,I品级矿分布于梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)上部,厚度最大达8.0 m,分布稳定、连续,I品级矿有2层或3层,下部两层厚度较薄,之间有II、III品级矿

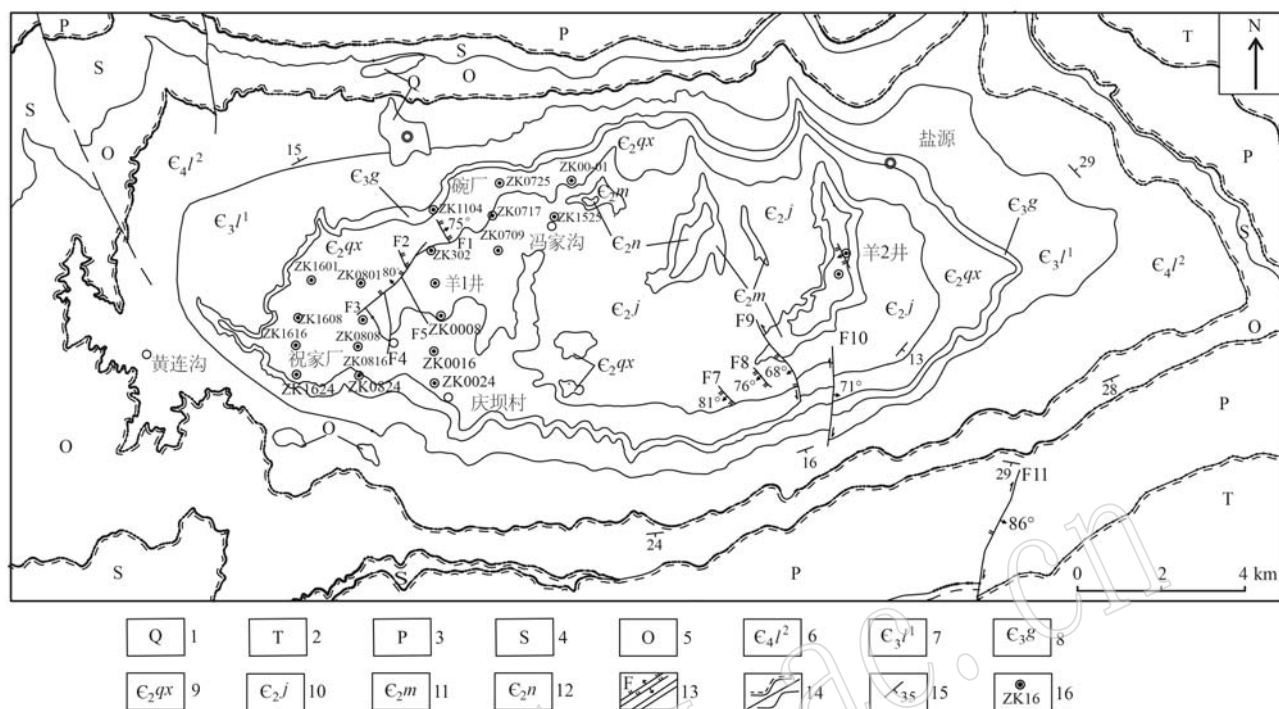


图2 羊场磷矿区地质图(据云南省地质调查院, 2023年修编)

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

- 1—第四系; 2—三叠系; 3—二叠系; 4—泥盆系; 5—奥陶系; 6—寒武系娄山关组上段; 7—寒武系娄山关组下段; 8—寒武系高台组;
9—寒武系清虚洞组; 10—寒武系金顶山组; 11—寒武系明心寺组; 12—牛蹄塘组; 13—实测正断层/逆断层/性质不明断层;
14—整合/平行不整合界线; 15—岩层产状; 16—见矿钻孔位置及编号

1—Quaternary; 2—Triassic; 3—Permian; 4—Devonian; 5—Ordovician; 6—Upper Section of the Cambrian Loushanguan Formation; 7—Lower Section of the Cambrian Loushanguan Formation; 8—Cambrian Gaotai Formation; 9—Cambrian Qingxudong Formation; 10—Cambrian Jindingshan Formation; 11—Cambrian Mingxinsi Formation; 12—Cambrian Niutitang Formation; 13—measured normal faults/reverse faults/undefined faults; 14—conformity/parallel unconformity boundary; 15—attitude of rocks; 16—location and numbering of mineralized drill holes

石层在矿体中穿插。3个品级的矿层在矿体中分布复杂,膨胀-尖灭-再生急剧。

KT3 矿体赋存于梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)下部,赋矿岩性为深灰色条纹状含白云质砂屑硅质磷块岩,含砂屑硅质磷质岩。平均厚近 7.0 m, P_2O_5 平均品位 16%。该矿体除西部矿区含 II 品级矿层,其他全为 III 品级矿层。矿层位于 KT2 矿体之下,中间夹一层厚 5~6 m 纹层状含磷质白云岩、含磷质硅质白云岩,产状与 KT2 矿体一致。KT3 矿体下部以 P_2O_5 品位锐减为标志与梅树村组一段 $\epsilon_1 ms^1$ 相区别。矿体底板为梅树村组一段($\epsilon_1 ms^1$),上部为含磷质、碳质硅质岩,下部多为白云质硅质岩等。

2 样品采集及测试方法

2.1 样品特征

羊场矿床埋藏深,样品均来自深部的原生岩石,

为了更好地展现沉积特征在横向和纵向上的变化,按梅树村组分层系统,分别在两个钻孔的相同层位采集,以便更好的还原沉积物原始的沉积环境,岩心从钻孔中取出,经清洗,现场切取 1/4,用自封袋密封保存后送中心实验室进行样品的加工和分析测试。

本次采集样品包括梅树村组三段($\epsilon_1 ms^3$)中的浅灰色含磷灰岩、灰色灰质磷质岩;梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)中上部灰黑色块状灰质砂屑磷块岩、深灰色白云质砂屑磷块岩、浅灰色白云质磷质岩及下部夹层中的纹层状含磷质、灰质、白云质硅质岩,纹层状硅质磷块岩;梅树村组一段($\epsilon_1 ms^1$)具条带状、纹层状含磷硅质岩、含炭质硅质岩、白云质硅质岩等。样品采集位置、岩性特征见图 2、图 3、图 4。

2.2 测试方法

样品分析测试由云南省地质矿产勘查开发局中心实验室完成。主要开展了薄片鉴定,主量元素及微量元素分析。薄片鉴定使用奥林巴斯偏光显微镜

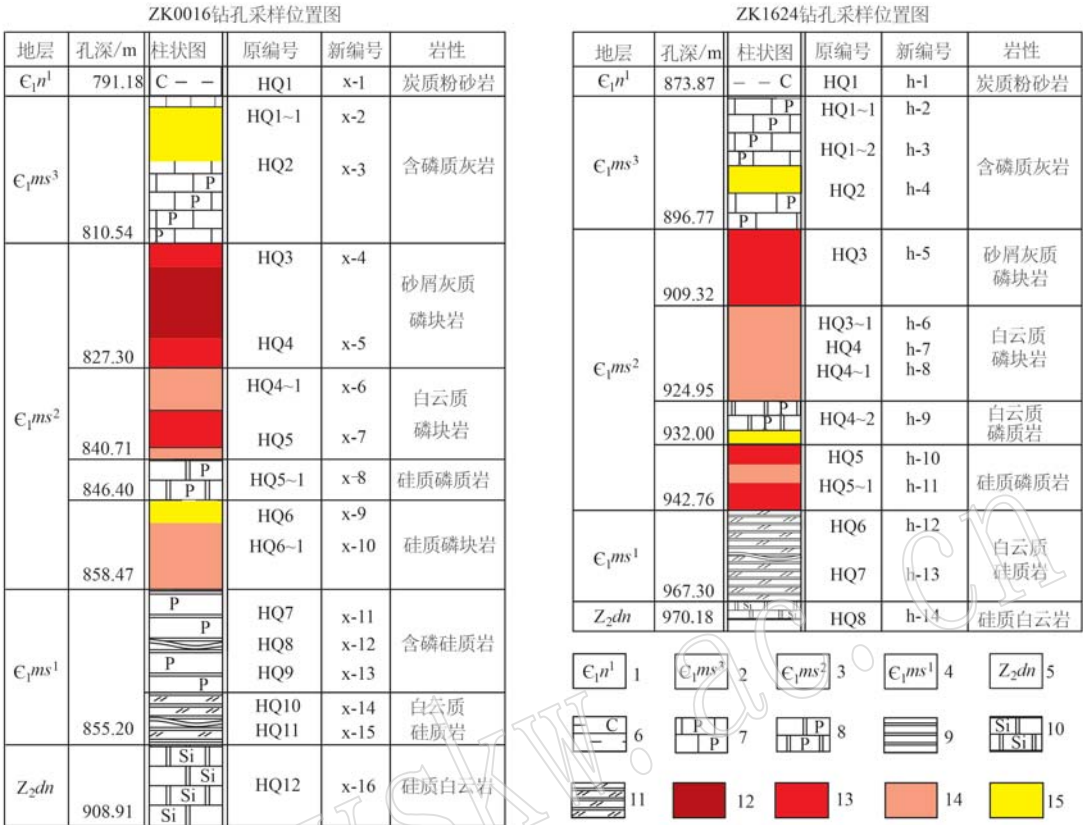


图 3 羊场磷矿区 ZK0016 和 ZK1624 钻孔岩性柱状图

Fig. 3 Lithological column for drill holes ZK0016 and ZK1624 in the Yangchang phosphate deposit

1—牛蹄塘组; 2—梅树村组三段; 3—梅树村组二段; 4—梅树村组一段; 5—灯影组; 6—碳质泥岩; 7—含磷灰岩; 8—含磷白云岩; 9—硅质岩; 10—硅质白云岩; 11—白云质硅质岩; 12—I 级品磷矿石; 13—II 级品磷矿石; 14—III 级品磷矿石; 15—低品位矿
1—Niutitang Formation; 2—Meishucun Formation, Section 3; 3—Meishucun Formation, Section 2; 4—Meishucun Formation, Section 1; 5—Dengying Formation; 6—Carbonaceous mudstone; 7—phosphate-bearing limestone; 8—phosphate-bearing dolomite; 9—siliceous rock; 10—siliceous dolomite; 11—dolomitic siliceous rock; 12—grade I phosphate ore; 13—grade II phosphate ore; 14—grade III phosphate ore; 15—low-grade phosphate ore

BH2、莱卡偏光显微镜 DM4500P 等。薄片制样、鉴定、岩石分类和命名,分别按照 DZ/T0275. 2-2015、DZ/T0275. 4-2015、GB/T17412. 2-199 中的要求严格规范操作。

主量元素测试先将样品粉碎至 200 目后,挑选 50 g 作为测试样,用多种检测方法测定。FeO 用氧化亚铁量测定重铬酸钾滴定法,按照 GB/T 14506. 28-2010) 中的要求严格规范操作,在 BP221S 型电子天平秤上完成。烧失量用烧失量测定重量法,按 (GB/T 14506, 34-2010) 标准严格规范操作,并在标准仪器 BP221S 型电子天平秤上完成。SiO₂、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、MgO、K₂O、Na₂O、MnO、P₂O₅、TiO₂ 用 X 荧光光谱分析法,按照 GB/T 14506. 28-2010) 中的要求严格规范操作,并在 ZSX Primus II X 荧光光谱仪

(仪器编号为 2012-分-01) 上完成,分析误差小于 1%。微量元素测试采用 Jena 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS),按照 GB/T4506. 30-2010 中的要求严格规范操作,在 iCAP-RQ 电感耦合等离子体质谱仪上完成,分析误差小于 5%。

3 地球化学特征

3.1 主量元素

羊场磷矿区梅树村组的主量元素分析结果见表 1。由下至上,其特征为:

梅树村组一段(ϵ_1ms^1): 下亚段(ϵ_1ms^{1-1})岩性为含灰质、白云质硅质岩、含炭质硅质岩、白云质硅质岩等。以 SiO₂、CaO、MgO 为主,CaO 含量 11.54%~

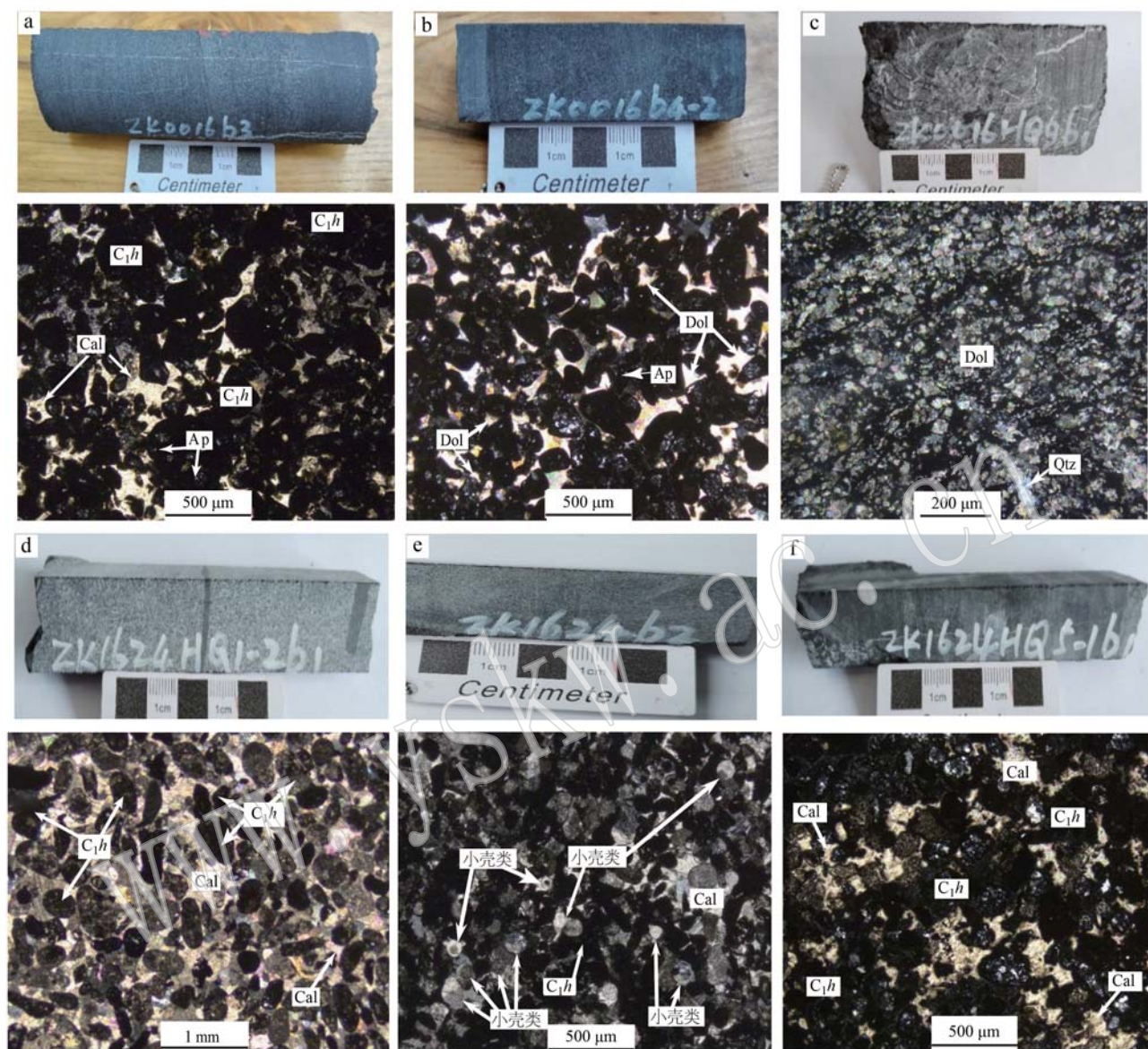


图4 羊场磷矿区钻孔岩芯标本及显微镜下特征(正交偏光)

Fig. 4 Specimen and microscopic (cross-polarized light) characteristics of drill hole in Yangchang phosphate deposit

a—含灰质砂屑磷质岩(ϵ_1ms^2); b—含白云质砂屑磷质岩(ϵ_1ms^2); c—白云质硅质岩(ϵ_1ms^1); d—含磷质砂屑灰岩(ϵ_1ms^3); e—含钙质砂屑磷块岩(ϵ_1ms^2); f—砂屑灰质磷质岩(ϵ_1ms^3); C₁h—胶磷矿; Ap—磷灰石; Dol—白云石; Qtz—石英; Cal—方解石
a—calcareous sandy phosphate rock (ϵ_1ms^2); b—dolomitic sandy phosphate rock (ϵ_1ms^2); c—dolomitic siliceous rock (ϵ_1ms^1); d—phosphorous sandy limestone (ϵ_1ms^3); e—calcareous sandy phosphorite (ϵ_1ms^2); f—sandy calcareous phosphate rock (ϵ_1ms^3); C₁h—collophanite; Ap—apatite; Dol—dolomite; Qtz—quartz; Cal—calcite

24.32%, 平均 16.26%。MgO 含量低, 平均仅为 4.50%。SiO₂ 含量 41.26%~61.94%, 平均 54.5%。含少量的 Al₂O₃, 烧失量值达 15.57%~25.13%, 平均 20.04%。上亚段(ϵ_1ms^{1-2}), 岩性为含磷硅质岩、含碳质白云质硅质岩、含碳质硅质白云岩等, 以 SiO₂、CaO 为主, SiO₂ 含量 43.84%~86.87%, CaO 含量 2.20%

~22.52%, 含少量的 MgO、Al₂O₃、Fe₂O₃, 上部含少量的 P₂O₅, 往下 P₂O₅ 渐消失。烧失量平均值为 10.78%。

梅树村组二段(ϵ_1ms^2): 岩性为含灰质砂屑磷块岩、白云质磷块岩、硅质磷块岩、纹层状含磷白云岩、含硅质白云质磷质岩等。主要以 P₂O₅、CaO、MgO、

表 1 羊场磷矿区梅树村组主量元素组成

$w_B/\%$

Table 1 Major element composition of the Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area

组段	岩性	样号	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	烧失量	总和
$\epsilon_1 ms^3$	含磷灰岩	x-2	11.39	47.40	2.22	0.81	5.06	0.08	0.29	0.03	2.58	0.29	0.83	28.67	99.65
		x-3	12.33	41.42	3.63	1.25	10.05	0.12	0.45	0.06	4.35	0.32	0.66	24.72	99.36
		h-2	1.36	45.01	1.95	2.04	11.28	0.09	0.59	0.09	1.18	0.35	0.24	35.23	99.41
		h-3	5.58	44.96	2.85	0.54	11.34	0.06	0.21	0.02	1.95	0.30	1.18	30.80	99.79
		h-4	10.46	37.84	1.26	1.95	20.25	0.11	0.73	0.07	2.24	0.37	0.85	23.82	99.95
$\epsilon_1 ms^2$	砂屑磷块岩	x-4	28.76	49.14	0.65	0.43	13.45	0.20	0.06	0.02	0.92	0.18	0.19	6.94	100.94
		x-5	23.42	40.64	1.77	0.73	25.91	0.30	0.09	0.02	1.41	0.05	0.18	5.91	100.43
		x-6	5.02	28.25	12.96	0.46	21.49	0.14	0.07	0.03	0.35	0.55	0.46	30.44	100.21
	磷质岩 硅质磷块岩	x-7	28.41	43.30	2.36	0.29	19.95	0.13	0.08	0.02	0.51	0.18	0.08	4.94	100.24
		x-8	8.39	13.28	1.26	1.10	46.21	0.16	0.36	0.04	16.50	0.42	0.03	11.57	99.32
		x-9	10.87	17.34	1.61	0.82	60.15	0.08	0.27	0.03	3.05	0.28	0.03	4.82	99.35
		x-10	17.40	26.62	2.23	0.64	44.88	0.11	0.18	0.02	0.53	0.45	0.04	6.84	99.94
	砂屑磷块岩	h-5	28.55	47.87	0.76	0.41	10.45	0.16	0.10	0.02	0.82	0.36	0.20	10.23	99.93
		h-6	9.03	34.11	6.92	0.69	22.03	0.15	0.15	0.03	0.75	0.27	0.67	25.10	99.90
		h-7	24.74	42.72	1.69	0.59	18.07	0.18	0.14	0.03	0.55	0.33	0.19	10.59	99.82
	磷质岩 硅质磷块岩	h-8	15.00	28.76	3.79	1.27	38.07	0.26	0.25	0.03	0.43	0.34	0.20	11.64	100.04
		h-9	5.06	33.17	3.13	0.68	32.64	0.14	0.22	0.03	0.41	0.22	0.08	24.01	99.78
		h-10	15.68	32.53	5.45	1.49	27.08	0.28	0.41	0.06	0.52	0.62	0.08	15.19	99.39
		h-11	29.94	49.40	2.74	0.20	6.77	0.22	0.02	0.01	0.47	0.22	0.04	10.41	100.45
$\epsilon_1 ms^{1-2}$	白云质 硅质岩	x-11	3.17	9.68	4.03	1.20	66.89	0.06	0.39	0.06	1.78	0.56	0.05	11.86	99.73
		x-12	0.74	2.20	0.81	1.01	86.87	0.07	0.44	0.04	2.21	0.89	0.03	4.05	99.36
		h-12	7.47	23.52	4.79	1.22	43.84	0.07	0.41	0.05	0.16	1.00	0.02	17.44	99.99
$\epsilon_1 ms^{1-1}$	含碳质 硅质岩	x-13	0.28	11.54	6.64	1.59	55.68	0.08	0.61	0.04	0.81	0.72	0.05	21.98	100.02
		x-14	0.22	24.32	4.83	1.52	41.26	0.14	0.68	0.06	1.08	0.15	0.03	25.13	99.42
		x-15	0.31	16.71	2.87	1.54	59.13	0.08	0.64	0.06	0.92	0.42	0.02	17.49	100.19
		h-13	0.95	12.48	4.03	2.18	61.94	0.25	0.76	0.10	1.11	0.87	0.03	15.57	100.27

SiO₂ 为主, P₂O₅ 含量 5.02% ~ 29.94%, 平均 17.81%。CaO 含量 13.28% ~ 49.40%, 平均 34.37%。MgO 含量低, 平均仅为 3.38%。K₂O、Na₂O 含量大体相当, 均小于 0.5%, SiO₂ 含量 6.77% ~ 60.15%, 平均 28.15%。含少量的 Fe₂O₃ 和较高的挥发组分, 烧失量值为 4.82% ~ 30.44%, 平均 13.16%, 磷块岩矿石中烧失量值较大。

梅树村组三段($\epsilon_1 ms^3$): 岩性为含磷质灰岩、含灰质磷质岩等, 以 P₂O₅、CaO、SiO₂ 为主, P₂O₅、CaO 含量高, P₂O₅ 含量 1.36% ~ 12.33%。CaO 含量 38.84% ~ 47.40%。MgO 平均含量为 2.38%, 具高钙低镁特点。SiO₂、Al₂O₃ 含量低, K₂O > Na₂O, SiO₂ 含量 5.06% ~ 20.25%。含少量 Fe₂O₃ 和含较高挥发组分, 烧失量值达 20.02% ~ 30.80%。

3.2 微量元素

梅树村组微量元素总体特征是 U、Mo、V、Cr、Zn、Pb、Sr、Ba 等元素较富集, 其分析成果及微量元素对的比值特征见表 2。其富集程度见表 3, 根据地壳丰度值(黎彤, 1992)对数据进行标准化, 得到梅

树村组微量元素标准化图(图 5)。经微量元素数据分析, 梅树村组各地层曲线都有自己的特点。

梅树村组一段($\epsilon_1 ms^1$): 下亚段($\epsilon_1 ms^{1-1}$)富集系数大于 1 的元素有 5 个, U、Mo、V、Pb、Ba, 其中 U、Mo 特别富集, 富集度超过地壳平均丰度值的 60 倍, 形成最高峰值(图 5a)。上亚段($\epsilon_1 ms^{1-2}$)中富集系数大于 1 的元素有 U、Mo、V、Cr、Zn、Pb、Sr、Ba; 微量元素地壳标准化曲线显示多元素富集, 其中 U、Mo 含量是地壳平均丰度值的 10 倍以上, 其他元素富集系数都不高。下部样品 x-11、h-12 峰值较高, 上部样品 x-12 峰值较低(图 5b)。这两个峰值的高低, 可能代表了水体在缺氧环境下含氧量的不同。

梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$): 为矿区含磷岩系, 是矿区的主矿体。U、Mo、Pb、Sr、Ba 相对富集, 富集系数分别为 7.9、1.92、3.69、2.25、3.04 等, 标准化图中峰值明显(图 5c)。U、Mo 虽有富集, 但富集系数不高。

梅树村组三段($\epsilon_1 ms^3$): Th、U 富集, 富集系数为 2.68、0.98, 富集系数较梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)低。Sr

表 2 羊场磷矿区梅树村组微量元素组成
Table 2 Trace element composition of the Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area

表 2 羊场磷矿区梅树村组微量元素组成																										
Table 2 Trace element composition of the Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area																										
样品号	x-2	x-3	h-2	h-3	h-4	x-4	x-5	x-6	x-7	x-8	x-9	x-10	h-5	h-6	h-7	h-8	h-9	h-10	h-11	x-11	x-12	h-12	x-13	x-14	x-15	$w_{\text{B}}/10^{-6}$
Th	2.23	1.52	4.89	2.25	1.59	0.89	1.27	1.60	0.80	1.48	1.25	0.95	0.70	2.53	0.95	2.64	1.57	1.85	1.93	1.86	1.58	1.55	2.01	2.78	2.86	5.14
U	5.68	11.34	1.97	4.10	4.76	14.87	7.69	8.70	19.63	22.31	34.60	25.29	14.02	13.70	31.50	5.09	16.99	9.20	5.32	29.29	6.83	38.65	40.22	85.60	147.74	228.08
Ni	14.50	20.00	13.58	11.39	14.15	16.30	17.00	12.60	21.00	30.10	40.50	27.50	16.75	15.70	23.00	15.56	22.76	23.79	14.53	68.50	29.60	68.66	12.30	70.10	83.40	47.61
Mo	0.86	2.86	1.21	0.39	1.13	2.15	2.08	1.27	3.43	4.21	7.60	3.25	2.16	2.12	2.76	1.44	2.71	2.17	1.08	18.50	4.70	17.42	47.90	63.00	107.00	132.64
V	17.60	62.00	12.86	12.88	30.09	18.40	17.00	28.40	59.50	265.00	364.00	61.30	19.20	32.00	85.30	78.20	107.82	105.95	11.14	1713.00	68.80	1298.42	32.70	236.00	491.00	139.08
Co	3.12	3.78	2.09	1.88	2.79	1.33	2.02	1.50	2.05	2.58	4.24	1.32	1.61	2.17	1.69	1.47	1.56	2.78	1.31	2.98	2.86	2.42	2.28	7.63	4.00	5.32
Cr	41.30	42.90	45.40	41.50	41.20	25.30	21.50	28.60	32.00	80.40	113.00	42.50	26.20	55.30	72.30	42.30	40.50	40.80	43.20	570.00	98.50	402.90	39.60	44.20	54.60	38.50
Cu	42.90	7.65	5.75	2.16	8.17	7.00	8.24	8.03	6.67	36.20	30.70	16.60	8.96	9.70	15.20	6.44	20.76	13.81	4.57	104.00	34.80	159.57	15.00	19.60	27.00	40.59
Zn	13.60	29.30	17.26	12.66	29.11	6.19	6.59	13.00	6.19	13.60	159.00	16.30	14.82	75.10	67.70	22.40	51.05	400.63	23.82	383.00	216.00	383.86	12.50	52.30	82.50	46.44
Pb	30.16	25.51	4.86	6.50	9.73	29.27	27.62	11.87	15.64	418.78	102.39	45.03	9.06	9.03	16.20	6.37	6.11	15.38	11.17	82.76	123.87	9.44	24.30	18.50	15.38	16.81
Rb	11.73	14.59	19.46	8.86	20.89	2.43	3.07	2.84	3.16	10.33	7.27	5.20	3.21	4.98	4.89	7.23	6.91	11.00	0.99	11.74	7.30	14.30	8.86	12.80	12.56	16.64
Sr	889.13	747.07	541.86	648.04	940.05	1414.80	970.20	253.60	1165.90	380.30	608.00	956.40	1409.70	611.00	1226.00	612.00	547.60	666.00	1200.80	479.50	180.09	603.46	282.60	552.00	328.17	153.28
Ba	308.38	298.16	350.59	337.11	278.32	1438.30	237.90	468.60	650.50	63.60	637.00	463.50	427.30	466.00	353.00	298.70	314.10	164.20	751.70	1115.51	942.02	278.15	1646.21	705.00	936.97	337.85
Nb	1.48	1.24	2.80	1.24	1.65	0.45	1.77	2.20	0.59	1.28	0.69	1.41	0.59	1.12	0.86	1.56	1.27	1.60	0.80	1.17	1.82	0.97	2.00	2.54	2.43	3.80
Sr/Cu	20.73	97.66	94.29	300.3	115.02	202.12	117.74	31.58	174.80	10.51	19.80	57.61	157.37	62.99	80.66	95.04	26.38	48.22	262.93	4.61	5.18	3.78	18.84	28.16	12.15	3.78
Sr/Ba	2.88	2.51	1.55	1.92	3.38	0.98	4.08	0.54	1.79	5.98	0.95	2.06	3.30	1.31	3.47	2.05	1.74	4.06	1.60	0.43	0.19	2.17	0.17	0.78	0.35	0.45
V/(V+Ni)	0.55	0.76	0.49	0.53	0.68	0.53	0.50	0.69	0.74	0.90	0.90	0.69	0.53	0.67	0.79	0.83	0.83	0.82	0.43	0.96	0.70	0.95	0.73	0.77	0.85	0.74
Ni/Co	4.65	5.29	6.50	6.06	5.07	12.26	8.42	8.40	10.24	11.67	9.55	20.83	10.40	7.24	13.61	10.57	14.59	8.56	11.11	22.99	10.35	28.39	5.39	9.19	20.85	8.94
U/Th	2.55	7.47	0.40	1.82	2.99	16.78	6.06	5.44	24.45	15.03	27.68	26.54	20.00	5.42	33.16	1.92	10.85	4.96	2.76	15.75	4.32	24.95	19.99	30.79	51.75	44.36
Th/U	0.39	0.13	2.48	0.55	0.33	0.06	0.16	0.18	0.04	0.07	0.04	0.04	0.05	0.18	0.03	0.52	0.09	0.20	0.36	0.06	0.23	0.04	0.05	0.03	0.02	0.02
δU	1.77	1.91	1.10	1.69	1.80	1.96	1.90	1.88	1.97	1.96	1.98	1.98	1.97	1.88	1.98	1.70	1.94	1.87	1.78	1.96	1.86	1.97	1.97	1.98	1.99	1.99

表 3 羊场磷矿区梅树村组微量元素富集特征

$w_B/10^{-6}$

Table 3 Enrichment characteristics of trace elements of the Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area

	地层	Th	U	Ni	Mo	V	Co	Cr	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	Ba	Nb
平均值	ϵ_1ms^3	2.49	5.57	14.73	1.29	27.09	2.73	42.46	13.33	20.38	15.35	15.10	753.2	314.5	1.68
	ϵ_1ms^2	1.46	16.35	21.22	2.74	89.51	1.97	47.42	13.78	62.60	51.71	5.25	858.7	481.0	1.16
	ϵ_1ms^{1-2}	1.66	24.92	55.59	13.54	1 026.7	2.75	357.1	99.46	327.6	72.02	11.11	421.0	778.6	1.32
	ϵ_1ms^{1-1}	3.20	125.4	53.35	87.63	224.7	4.81	44.23	25.55	48.44	18.75	12.71	329.0	906.5	2.69
地壳平均值		7.6	2.1	81.3	1.4	143	24.7	127.0	56.0	76.3	14.0	108	382.0	463	18.3
富积系数	ϵ_1ms^3	0.33	2.69	0.18	0.90	0.19	0.11	0.33	0.24	0.27	1.10	0.14	1.97	0.68	0.09
	ϵ_1ms^2	0.19	7.90	0.26	1.92	0.63	0.08	0.37	0.25	0.82	3.69	0.05	2.25	1.04	0.06
	ϵ_1ms^{1-2}	0.22	12.04	0.68	9.47	7.18	0.11	2.81	1.78	4.29	5.14	0.10	1.10	1.68	0.07
	ϵ_1ms^{1-1}	0.42	60.58	0.66	61.28	1.57	0.19	0.35	0.46	0.63	1.34	0.12	0.86	1.96	0.15

注：地壳平均值据黎彤(1992),富集系数=地层的算术平均值/地壳平均值。

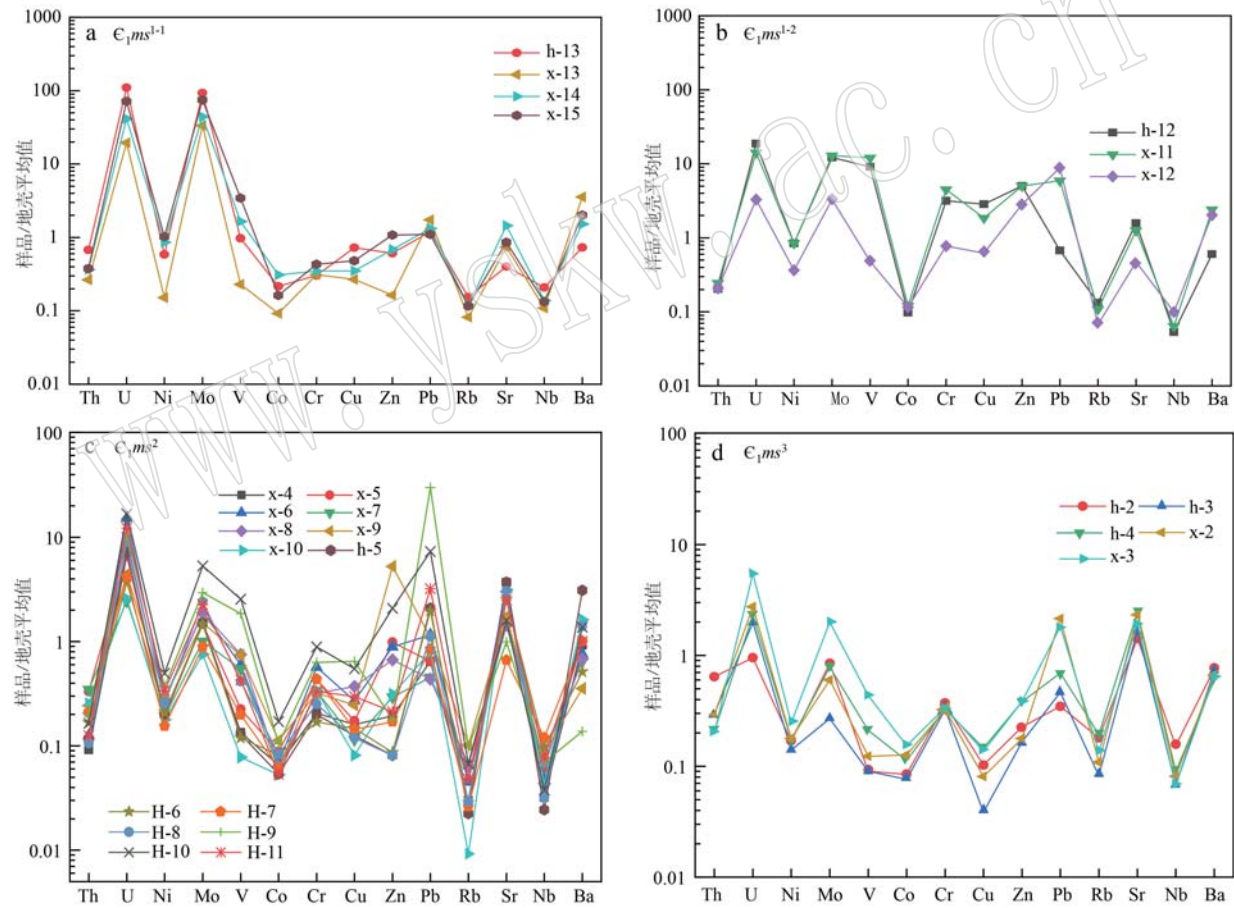


图 5 羊场磷矿梅树村组微量元素地壳标准化模式图(据黎彤, 1992)

Fig. 5 Crustal standardization model diagram of trace elements of Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area (modified after Li Tong, 1992)

富集系数为 1.88。Mo、Pb 虽有峰值,但富集系数仅为 0.98、0.83,都小于 1(图 5d)。梅树村组三段(ϵ_1ms^3)基本继承了梅树村组二段(ϵ_1ms^2)的微量元素特征。

3.3 稀土元素

梅树村组的稀土元素分析结果见表 4。

球粒陨石所含元素成分是代表了太阳系形成之初的元素组成,用球粒陨石元素组成进行标准化,有

表4 羊场磷矿区梅树村组稀土元素特征

Table 4 Characteristics of rare earth element composition of the Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area

 $w_B/10^{-6}$

样号	x-2	x-3	h-2	h-3	h-4	x-4	x-5	x-6	x-7	x-8	x-9	x-10	h-5	h-6	h-7	h-8	h-9	h-10	h-11	x-11	x-12	h-12	x-13	x-14	x-15	h-13
La	67.82	72.24	39.01	30.81	59.83	52.36	55.99	45.19	23.94	89.03	35.40	77.50	41.40	37.81	55.40	32.52	78.20	54.63	32.02	15.75	14.42	21.71	10.49	5.18	11.02	15.62
Ce	45.42	48.76	28.12	20.52	50.17	22.81	26.63	20.95	9.92	32.20	16.30	23.50	28.65	47.62	50.20	14.48	33.00	29.28	18.10	15.89	13.56	17.64	14.35	9.95	15.00	21.22
Pr	8.12	9.27	6.72	3.84	8.22	6.33	6.60	5.06	3.15	11.26	4.38	8.20	6.55	9.61	12.10	4.73	10.68	8.62	4.32	3.62	3.24	4.20	1.91	1.28	2.06	2.81
Nd	33.77	39.41	28.47	16.34	35.18	26.73	27.03	21.49	14.26	48.42	19.20	36.00	28.11	46.33	56.90	20.97	48.93	39.47	18.85	16.48	15.57	18.31	8.32	5.56	8.63	12.12
Sm	5.07	6.98	4.75	2.54	6.47	4.64	4.82	3.62	2.41	7.82	3.18	6.33	5.16	10.40	13.44	3.77	8.29	8.07	3.24	3.50	3.14	3.94	1.43	1.00	1.49	2.21
Eu	1.16	1.66	0.87	0.57	1.48	1.08	1.13	0.90	0.55	2.03	0.80	1.69	1.14	3.92	3.87	0.90	2.36	1.94	0.79	0.96	0.94	1.03	0.36	0.26	0.35	0.50
Gd	6.28	8.59	4.65	3.22	7.62	5.99	6.04	4.79	3.71	10.10	4.49	9.20	6.19	11.77	14.70	4.96	11.64	10.00	4.04	4.08	3.63	4.79	1.63	1.04	1.66	2.47
Tb	0.90	1.37	0.67	0.46	1.23	1.00	1.03	0.79	0.58	1.66	0.68	1.52	0.95	1.49	2.15	0.76	1.68	1.64	0.61	0.71	0.57	0.86	0.26	0.18	0.27	0.39
Dy	5.69	9.33	3.84	2.88	8.04	7.19	7.10	5.58	4.23	11.83	4.78	11.07	6.37	8.00	12.60	5.27	11.62	10.97	4.07	4.86	3.59	6.02	1.51	0.94	1.55	2.36
Ho	1.38	2.15	0.74	0.71	1.94	1.72	1.64	1.42	1.11	3.11	1.18	2.89	1.49	1.63	2.62	1.25	2.93	2.68	0.95	1.11	0.84	1.51	0.35	0.22	0.36	0.53
Er	3.59	6.08	1.90	1.85	5.18	5.17	4.75	3.92	3.24	8.38	3.29	8.29	3.95	3.97	6.35	3.46	7.84	7.12	2.51	3.22	2.13	4.22	0.90	0.54	0.92	1.39
Tm	0.57	0.97	0.30	0.29	0.79	0.80	0.77	0.63	0.58	1.32	0.57	1.33	0.65	0.59	1.06	0.59	1.19	1.09	0.39	0.55	0.36	0.73	0.17	0.10	0.17	0.24
Yb	2.71	4.48	1.44	1.41	3.90	3.68	3.62	2.93	3.15	6.09	2.89	6.36	3.15	2.60	4.76	3.00	5.35	5.07	1.89	2.86	1.79	3.89	0.89	0.57	0.90	1.22
Lu	0.43	0.60	0.21	0.21	0.57	0.49	0.49	0.42	0.55	0.87	0.47	0.96	0.48	0.40	0.63	0.46	0.79	0.76	0.28	0.44	0.29	0.65	0.15	0.09	0.15	0.20
Y	87.00	144.70	32.61	46.75	110.20	128.80	99.10	95.70	60.50	183.20	66.20	183.00	68.60	86.80	127.00	64.20	169.10	123.80	50.40	43.30	33.20	60.60	13.20	7.30	13.90	20.40
ΣREE	269.9	356.6	154.3	132.4	300.8	268.7	246.7	213.40	131.80	417.30	163.80	377.80	202.80	272.90	364.40	161.40	393.60	305.10	142.50	117.30	97.30	150.00	55.90	34.20	58.40	83.70
LREE/HREE	7.5	5.31	7.85	6.77	5.51	5.21	5.73	5.68	4.03	5.24	5.29	4.47	5.66	5.67	4.79	4.75	4.92	4.24	6.15	3.15	3.85	2.95	6.31	6.33	6.45	6.20
QδEu	0.63	0.66	0.56	0.61	0.64	0.63	0.64	0.66	0.56	0.70	0.65	0.68	0.62	1.08	0.84	0.64	0.74	0.66	0.67	0.77	0.85	0.73	0.72	0.77	0.68	0.66
QδCe	0.39	0.39	0.38	0.39	0.48	0.26	0.28	0.28	0.24	0.21	0.27	0.18	0.38	0.59	0.45	0.25	0.24	0.29	0.32	0.49	0.46	0.42	0.72	0.90	0.71	0.72
Q(1a/Yb) _N	16.9	10.88	18.25	14.76	10.33	9.59	10.42	10.40	5.13	9.86	8.26	8.22	8.86	9.81	7.85	7.31	9.86	7.26	11.41	3.71	5.42	3.76	7.99	6.17	8.25	8.61
NδEu	0.93	0.97	0.85	0.90	0.95	0.93	0.95	0.98	0.82	1.03	0.95	0.99	0.92	1.61	1.25	0.94	1.08	0.98	0.98	1.15	1.27	1.08	1.07	1.15	1.01	0.98
NδCe	0.42	0.42	0.4	0.42	0.51	0.28	0.30	0.30	0.25	0.23	0.29	0.20	0.40	0.59	0.45	0.26	0.26	0.31	0.34	0.49	0.47	0.43	0.74	0.91	0.73	0.74
N _{anom}	-0.44	-0.44	-0.45	-0.45	-0.36	-0.65	-0.61	-0.62	-0.68	-0.74	-0.63	-0.81	-0.47	-0.26	-0.38	-0.66	-0.68	-0.59	-0.55	-0.35	-0.39	-0.42	-0.18	-0.08	-0.18	-0.18
N(1a/Yb) _N	2.47	1.59	2.66	2.15	1.51	2.03	1.52	1.52	0.75	1.44	1.21	1.20	1.29	1.43	1.15	1.07	1.44	1.06	1.67	0.54	0.79	0.55	1.17	0.90	1.20	1.26

注: Q 表示球粒陨石(据 Boynton, 1984)标准化后计算结果, N 表示 NASC(据 Cramet *et al.*, 1984)标准化后计算结果。

利于对岩石矿物进行对比,直观鉴别岩矿样品组成与地球形成之初元素的分异程度。球粒陨石的轻、重稀土之间不存在分异,采用球粒陨石标准化模式图,可以使样品中任何程度的分异都能清楚显示出来,同时还能反映溶在海水中的矿物,在过饱和情况下,矿物从海水中结晶析出时的环境。而 NASC(北美页岩)的轻、重稀土之间本身就存在分异,不能反映稀土元素之间的分异程度。但岩石经 NASC 标准化后,既能反映矿物从液体中结晶析出的环境,也能反映其他地质作用的叠加和参与;由于海水中的稀土元素容易发生分异,其配分曲线能反映稀土元素分异的演化方向。因此,本次在稀土元素地球化学的分析中既对岩石进行球粒陨石标准化,也对岩石进行 NASC 标准化,并作了相应的分析。为了区分球粒陨石和 NASC 对 δEu 、 δCe 、 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 的计算结果,球粒陨石用 $Q\delta\text{Eu}$ 、 $Q\delta\text{Ce}$ 、 $Q(\text{La}/\text{Sm})_N$ 表示, NASC 用 $N\delta\text{Eu}$ 、 $N\delta\text{Ce}$ 、 $N(\text{La}/\text{Sm})_N$ 表示。

3.3.1 梅树村组一段

梅树村组一段($\epsilon_1\text{ms}^1$)是羊场矿床含磷岩系的底板,其中下亚段($\epsilon_1\text{ms}^{1-1}$)4件样品的 ΣREE 值为 34.18×10^{-6} 、 83.68×10^{-6} ,平均 58.1×10^{-6} ,含量较低, LREE/HREE 值为 6.20~6.45,平均为 6.32,其 LREE/HREE>1,稀土元素配分模式为 LREE 相对富集, HREE 相对亏损向右缓倾斜型(图 6a)。经球粒陨石标准化后,样品的 $Q\delta\text{Eu}$ 值为 0.66~0.77,平均为 0.70, $Q\delta\text{Eu}<1$ 为负异常。 $Q\delta\text{Ce}$ 为 0.42~0.90, $Q\delta\text{Ce}$ 值平均为 0.63, $Q\delta\text{Ce}<1$ 为负异常。 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值反映了 LREE 之间的分异程度, $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 为 6.17~8.61,平均为 7.76,曲线斜率 $(\text{La}/\text{Sm})_N>1$ 。经 NASC 标准化后,样品的 $N\delta\text{Eu}$ 值为 0.98~1.15,平均为 1.16, $N\delta\text{Eu}>1$ 为正异常。 $N\delta\text{Ce}$ 为 0.43~0.49, $N\delta\text{Ce}$ 值平均为 0.46, $N\delta\text{Ce}<1$ 为负异常。 NCE_{anom} 值 $-0.18\sim-0.08$,平均值为 -0.16 ,除样品 x-13 为 $-0.08>-0.1$,其他 $\text{NCE}_{\text{anom}}<-0.1$ (表 4,图 6a、图 7a)。

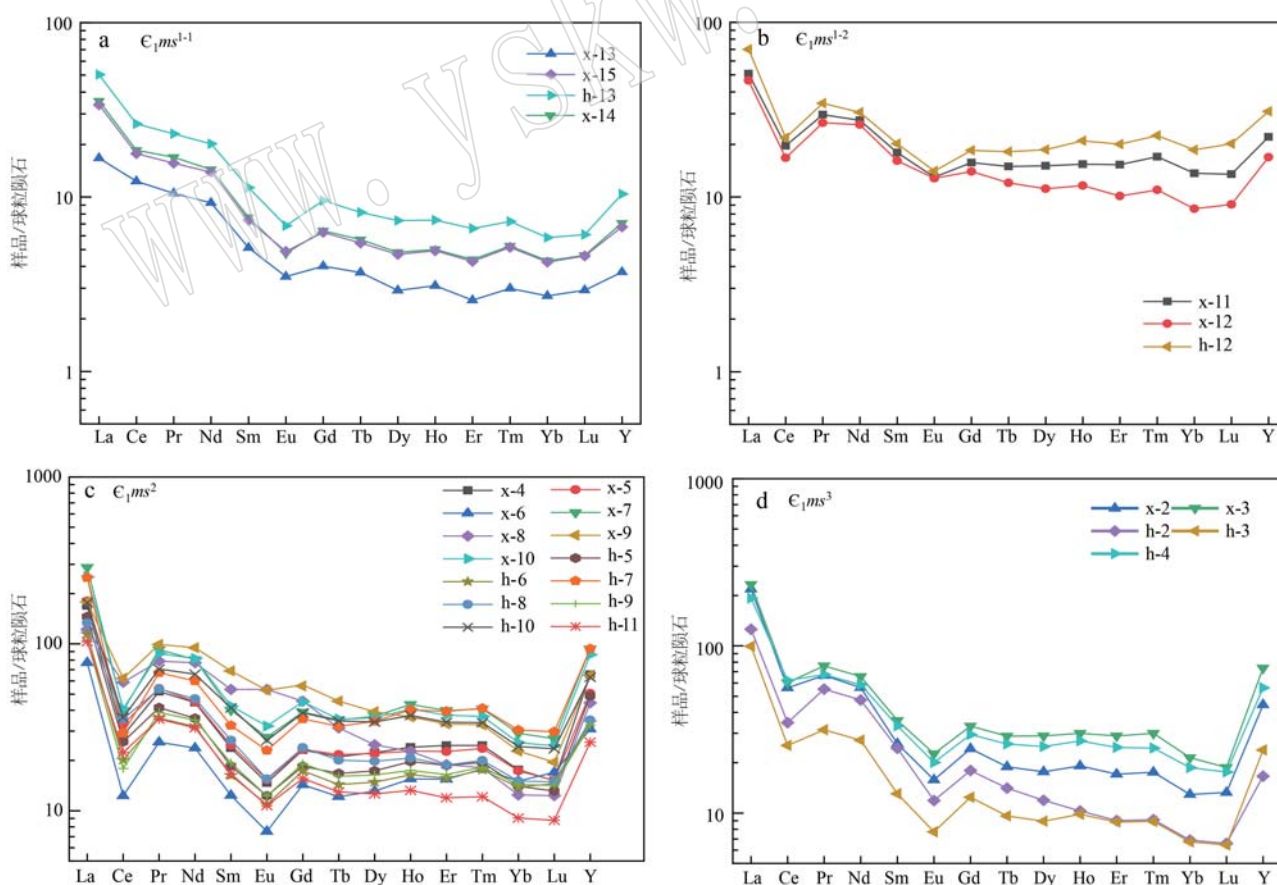


图 6 羊场磷矿区梅树村组球粒陨石标准化稀土元素配分模式图(Boynton, 1984)

Fig. 6 Chondrite-normalized rare earth element pattern diagram of the Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area (Boynton, 1984)

上亚段($\epsilon_1 ms^{1-2}$)3件样品的 ΣREE 值相对较高,为 $97.27 \times 10^{-6} \sim 150.05 \times 10^{-6}$,平均为 121.55×10^{-6} 。LREE/HREE值为 $2.95 \sim 3.85$,其LREE/HREE >1 ,稀土元素配分模式为LREE相对富集,HREE相对亏损的右缓倾斜型。上亚段中的Ce和Eu都显示负异常,但Ce负异常较弱(图6b)。经球粒陨石标准化后,样品的Q δ Eu值为 $0.73 \sim 0.85$,平均为 0.78 ,Q δ Eu <1 为负异常。Q δ Ce为 $0.42 \sim 0.49$,Q δ Ce值平均为 0.46 ,Q δ Ce <1 为负异常。样品中的QCe和QEu都显示负异常。Q(La/Sm) $_N$ 为 $3.71 \sim 5.42$,平均为 4.40 ,曲线斜率(La/Sm) $_N > 1$ 。经NASC标准化后,样品的N δ Eu值为 $1.08 \sim 1.27$,平均为 1.16 ,N δ Eu >1 为正异常。N δ Ce为 $0.43 \sim 0.49$,N δ Ce值平均为 0.46 ,N δ Ce <1 为负异常。N Ce_{anom} 值为 $-0.42 \sim -0.35$,平均值为 -0.39 ,N $Ce_{anom} < -0.1$,负异常明显(表4,图6b、图7b)。

3.3.2 梅树村组二段

梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)是羊场磷矿区主要含磷

层位。样品的 ΣREE 为 $131.80 \times 10^{-6} \sim 417.80 \times 10^{-6}$,平均为 261.58×10^{-6} , ΣREE 较梅树村组一段($\epsilon_1 ms^1$)含量高。LREE相对富集,HREE相对亏损。LREE/HREE值为 $4.03 \sim 6.15$,LREE/HREE >1 ,稀土元素配分模式为LREE和重稀土Y元素相对富集。样品经球粒陨石标准化后,Q δ Eu值除x-8为 $1.08 > 1$ 及x-9为 0.84 值较大之外,多数值在 $0.56 \sim 0.74$ 之间,Q δ Eu值平均为 0.70 ,Q δ Eu <1 为负异常。Q δ Ce为 $0.18 \sim 0.59$,Q δ Ce值平均为 0.30 , δ Ce <1 为负异常。Q(La/Sm) $_N$ 为 $5.13 \sim 11.41$,平均为 8.87 ,曲线斜率(La/Sm) $_N > 1$ 。稀土元素配分模式为向右倾斜LREE富集型,但样品x-8、x-9的配分曲线的走势略有差别,显示矿层中夹石层和低品位矿的特点。经NASC标准化后,N δ Ce为 $0.20 \sim 0.59$,N δ Ce值平均为 0.32 ,N δ Ce <1 。Ce显示负异常。N δ Eu值除x-7,x-8,x-9,x-10分别为 1.03 、 1.61 、 1.25 、 $1.08 > 1$ 之外,多数值在 $0.82 \sim 0.99$ 之间,N δ Eu显示微弱负异常或无异常。N Ce_{anom} 值均在 $-0.26 \sim -0.81$ 之间,

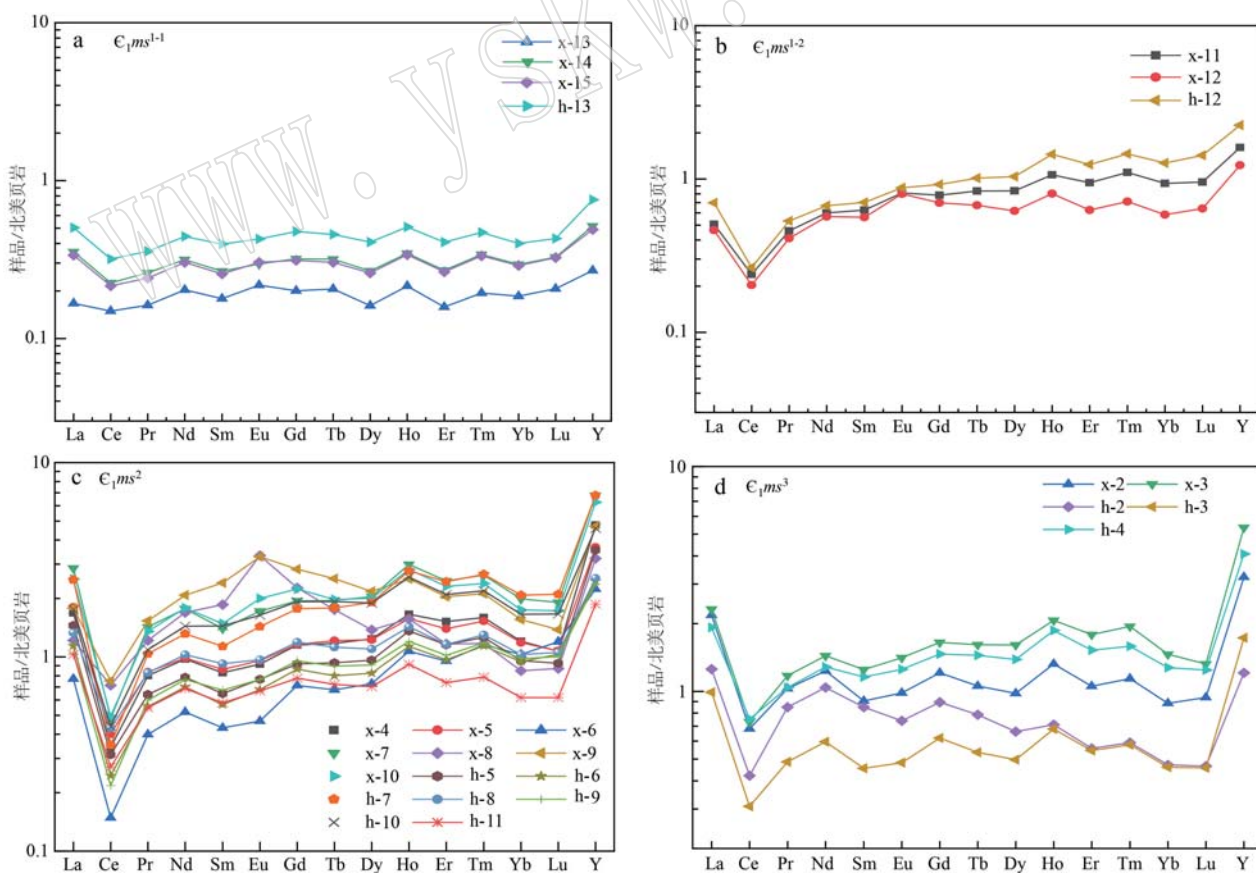


图7 羊场磷矿区梅树村组 NASC 标准化 REE 配分模式图(Cromet *et al.*, 1984)

Fig. 7 NASC-normalized rare earth element pattern diagram of the Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area (Cromet *et al.*, 1984)

其平均值为 -0.60 。据表4中的数据, $N\text{Ce}_{\text{anom}}$ 值远远小于 -0.1 。稀土元素配分模式为向左倾斜,并显示稀土元素的演化向HREE方向富集,且样品x-8、x-9的配分曲线的走势同样也显示矿体中夹石层和低品位矿层的特点,且这两件样品经两种数据标准化后,都有显示Eu正异常的特点,与其他相邻样品相比,这两件样品在沉积时可能海水中具有更高的含氧量(表4,图6c、图7c)。

3.3.3 梅树村组三段

梅树村组三段($\epsilon_1\text{ms}^3$)岩性为含磷质灰岩或含白云质灰质磷质岩。样品的 ΣREE 为 $132.4\times 10^{-6}\sim 356.63\times 10^{-6}$,平均为 260.25×10^{-6} ,与梅树村组二段($\epsilon_1\text{ms}^2$)相当。LREE/HREE值为 $5.31\sim 7.89$,其LREE/HREE >1 。经球粒陨石标准化后, $Q\delta\text{Eu}$ 值为 $0.56\sim 0.66$, $Q\delta\text{Eu}$ 值平均为 $0.62<1$ 为负异常。Eu显示弱负异常。 $Q\delta\text{Ce}$ 为 $0.39\sim 0.48$, $Q\delta\text{Ce}$ 值平均为 $0.41<1$ 为负异常。Ce和Eu负异常明显。 $Q(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 为 $10.33\sim 18.25$,平均为 14.23 ,曲线斜率 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}>1$ 。稀土元素配分模式为LREE和重稀土中的Y元素相对富集,HREE相对亏损的向右倾斜型(图6d)。经NASC标准化后, $N\delta\text{Ce}$ 为 $0.40\sim 0.51$, $N\delta\text{Ce}$ 值平均为 0.43 , $N\delta\text{Ce}<1$ 。Ce示负异常。而 $N\delta\text{Eu}$ 值为 $0.85\sim 0.97$, $N\delta\text{Eu}$ 值平均为 0.92 , $N\delta\text{Eu}<1$ 或接近于1,显示Eu弱负异常。 $N\text{Ce}_{\text{anom}}$ 值为 $-0.448\sim -0.36$,其平均值为 $-0.43<-0.1$ 。稀土元素配分曲线为左倾斜,显示稀土元素的演化向HREE方向富集(表4,图6d、图7d)。

4 氧化-还原环境探讨

4.1 羊场磷矿区的古地理定位

寒武系梅树村组地层是晚震旦世灯影期海退后又一次海侵背景下接受的沉积。上扬子陆块南缘沉积相展布,由西南古陆向东为近岸潮坪-具障壁滩(包括风暴浅滩和浅水缓坡)-浅水缓坡(含磷酸盐碳酸盐缓坡)-深水缓坡(含磷结核硅质岩缓坡),直入陆坡深水盆地(蒲心纯等,1993)。羊场矿床的古地理位置大致与之相同,但根据目前的新发现,将以上的古地理环境作了进一步的划分,在古地理略图(图8)中AB线,从北西向南东依次为康滇古陆-上扬子浅海近岸浅滩-属于滇东陆表海域的开阔台地和台地内水下浅滩-陆缘水下高地-上扬子陆块陆缘海-上扬子陆块前缘斜坡-华南洋残留海盆。在陆块

前缘斜坡障壁之上形成陆块陆缘海水下风暴浅滩,织金大型富稀土磷矿床就产于此陆缘海水下风暴浅滩或浅水缓坡上,而羊场矿床古地理位置则处于滇东陆表海域开阔台地内的台内水下风暴浅水缓坡浅滩。古地理略图(图8)中CD线呈南西-北东向展布,显示羊场矿床台内浅滩空间展布位置和磷矿的沉积模式。羊场矿床古碳酸盐台地内水下浅滩,以较平缓的坡度角向滇东陆表海深水域延伸,在潮间带形成宽阔的水下浅滩,局限潟湖和潮汐沙坝,而在潮下带则形成潮下高能带、潮下中能带、潮下低能带,其中在潮间带和潮下高、中能带形成较厚大的磷矿床(图8、图9、图10)。

图8中滇东陆表海陆缘水下高地与外海相隔,仅牛首山古岛与六盘水之间形成一个较大的缺口,使滇东陆表海与外海相通,为洋流上涌时进入滇东陆表海东部的水下潮道,使滇东陆表海成为一个巨大的潟湖。洋流上升或遇涨大潮、飓风、海啸等情况时,一部分海水携带内源物质越过风暴浅滩进入潟湖,在潟湖内适宜的位置空间沉积,大部分海水形成回流,由于受温度变化和减压作用,大量富含深海内源物质的上涌洋流,在陆块前缘斜坡障壁之上陆块陆缘海缓斜坡上结晶沉淀并沉积。另一部分海水携带大量内源物质是随涨潮流经水下潮道涌入滇东陆表海,并在陆表海内碳酸盐岩台地浅滩上经反复簸选、搬运,在干热的古环境下磷酸盐岩和碳酸盐岩相继结晶沉淀,而退潮时海水中结晶析出的仅仅只是碳酸盐岩(图8、图9)。

因此,在上扬子陆块陆缘海边缘斜坡上形成织金富稀土大型磷块岩矿床,而在上扬子陆块内部的滇东陆表海碳酸盐台地内水下风暴浅水缓坡浅滩上,形成陆表海碳酸盐岩台地浅滩相沉积的超大型羊场单体磷矿床(图8)。这一点非常重要,从沉积环境研究角度来说,若不将羊场矿床作具体的定位,所做的研究工作将会走向盲区;从找矿角度来说,图8中以羊场矿床为中心,延AB线向两端或两侧延伸,与羊场背斜相似,磷矿具有较好的沉积环境和容矿空间;DC线作为水下风暴浅水缓坡浅滩的自然布局方向,广阔的潮间带和潮下带,以较小的坡度角向滇东陆表海内延伸,可形成大面积的磷矿沉积,其沉积机制和沉积模式见图9和图10。所以在古滇东陆表海东北部广大区域,仍有类似于羊场矿床这样台内水下风暴浅水缓坡浅滩存在,磷矿找矿空间广阔,是未来寻找隐伏磷矿床的重要区域。

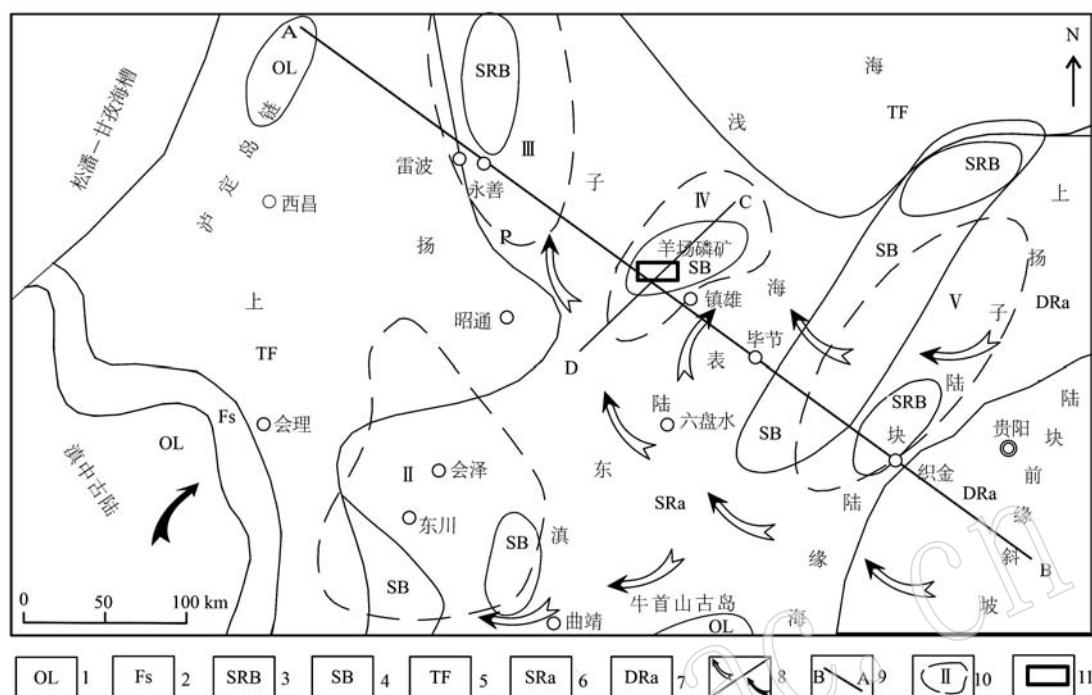


图8 寒武世梅树村期川滇黔地区岩相古地理略图(据蒲心纯等, 1993; 胡清华等, 2024 修改)

Fig. 8 Lithofacies paleogeographic sketch map of the Sichuan-Yunnan-Guizhou area in Cambrian Meishucun period (modified after Pu Xinchun *et al.*, 1993; Hu Qinghua *et al.*, 2024)

1—古陆; 2—前滨; 3—浅水缓坡浅滩; 4—风暴浅滩; 5—潮坪; 6—浅水缓坡; 7—深水缓坡; 8—海侵方向/海退方向; 9—剖面; 10—成磷区; 11—羊场矿区; II—巧家-会泽成磷区; III—永善-雷波-马边成磷区; IV—威信-镇雄成磷区; V—织金成磷区
1—ancient land; 2—foreshore; 3—shallow water gentle slope shoal; 4—storm shoal; 5—tidal flat; 6—shallow water gentle slope; 7—deepwater gentle slope; 8—transgressive direction/regressive direction; 9—profile; 10—phosphorus forming area; 11—Yangchang mining area; II—Qiaojia-Huize phosphorus forming area; III—Yongshan-Leibo-Mabian phosphorus forming area; IV—Weixin-Zhenxiong phosphorus forming area; V—Zhijin phosphorus forming area

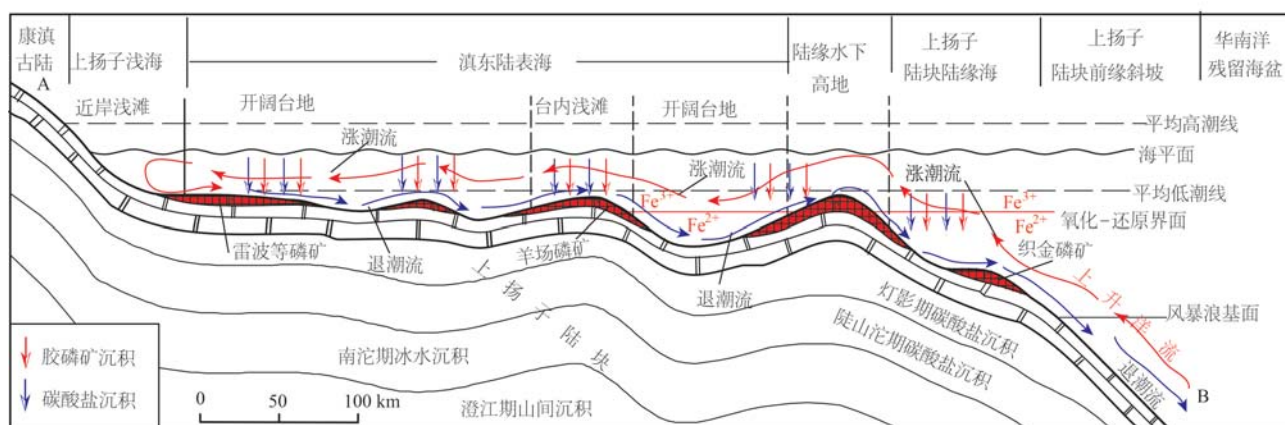


图9 川滇黔地区梅树村期古地理剖面及潮流沉积略图

Fig. 9 Sketch map of paleogeographic profile related to tidal deposition of Meishucun period in Sichuan-Yunnan-Guizhou area

4.2 梅树村组沉积过程氧化-还原环境特征

4.2.1 梅树村组一段

元素比值是判断海相沉积物中氧化还原条件的

重要指标 (Algeo and Rowe, 2012)。Th/U 值 < 2.0 为缺氧环境, Th/U 值 > 2.0 为氧化环境 (Arthur and Sageman, 1994)。强氧化环境 Th/U 值可达 8 (Kimura

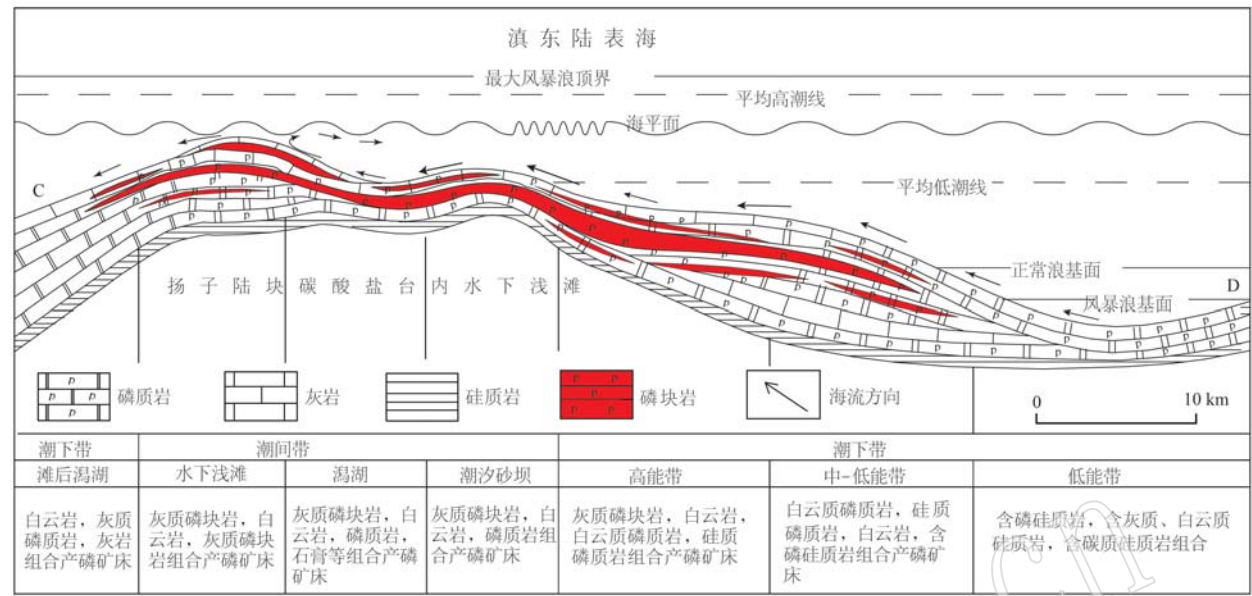


图 10 羊场磷矿床成矿模式图

Fig. 10 Metallogenic model of the Yangchang phosphate deposit

and Watanabe, 2001)。 δU 值常用于判断沉积环境的氧化还原特征, $\delta U = 6U / (3U + Th)$, $\delta U > 1.0$ 为缺氧环境, $\delta U < 1.0$ 指示正常海水环境(赵振华, 2016)。U/Th 值在缺氧条件下应 > 1.25 , 富氧条件下应 < 0.75 (王成善等, 1999)。热水沉积的相关岩石,一般 U/Th 值均 > 1.0 (Rona, 1978; 赵振华, 2016)。羊场矿区梅树村组一段下亚段 ($\epsilon_1 ms^{1-1}$) 中,微量元素地壳标准化曲线显示 U、Mo、V、Pb、Ba 等元素富集,其中 U、Mo 富集系数超过地壳平均值的 60 倍。Th/U 平

均值为 0.03, Th/U < 2.0 。U/Th 值远大于 1.25, 平均值为 3.05, 且由下至上, U/Th 值呈减小趋势。 δU 平均值为 1.98 > 1 , 这些特征都反映其处于缺氧沉积环境(表 5)。U 多在 $Fe(Fe^{2+}-Fe^{3+})$ 的界面处开始沉积, Mo 在有 H_2S 的环境下才能沉积, 因此 U、Mo 的富集也反映了底层海水处于还原环境。在下亚段 ($\epsilon_1 ms^{1-1}$) 地层中, 有同生断层角砾岩产出, 因此, U、Mo 富集可能与海底的各种热液作用有关。
上亚段 ($\epsilon_1 ms^{1-2}$) 中 U、Mo 富集系数超过地壳平

表 5 羊场矿床 Th/U、U/Th、 δU 、Sr /Cu、Sr/Ba 平均值表

Table 5 Average values of Th/U, U/Th, δU , Sr /Cu, Sr/Ba of the Yangchang phosphate deposit

地层	Th/U	U / Th		δU	Sr /Cu		Sr/Ba	
	<2 缺氧	>1.25 缺氧	>1 热水岩	>1.0 缺氧	1.0~5.0 温湿	>5 干热	>1.0 海相	<0.6 陆相
$\epsilon_1 ms^3$	0.78	36.72	36.72	1.65		125.60	2.45	
$\epsilon_1 ms^2$	0.15	15.01	15.01	1.91		96.27	2.42	
$\epsilon_1 ms^{1-2}$	0.01	14.36	14.36	1.93	4.52			0.93
$\epsilon_1 ms^{1-1}$	0.03	3.05	3.05	1.98		15.73	0.44	

均值的 10 倍。3 件样品的 Th/U 值为 0.04、0.23、0.06, 平均值为 0.01; U/Th 值为 24.95、4.32、15.75, 平均值为 14.36; δU 值为 1.97、1.87、1.96 平均值为 1.93。虽然都处于缺氧环境。但样品 x-12 所在层位氧含量已经增加, 能满足海底生物生存需要。所以在上亚段 ($\epsilon_1 ms^{1-2}$) 中, 能看到一些生物化

石或生物活动的痕迹。
在梅树村组一段上亚段 ($\epsilon_1 ms^{1-2}$) 和下亚段 ($\epsilon_1 ms^{1-1}$) 散点图中, Th/U 值均落在缺氧区域, 反映了其处于缺氧沉积环境(图 11a、11b)。U/Th 值均落在次氧化-厌氧环境; 同时 U/Th 值全部落在与热水沉积的相关岩石区域(图 11c、11d), 因岩性是一

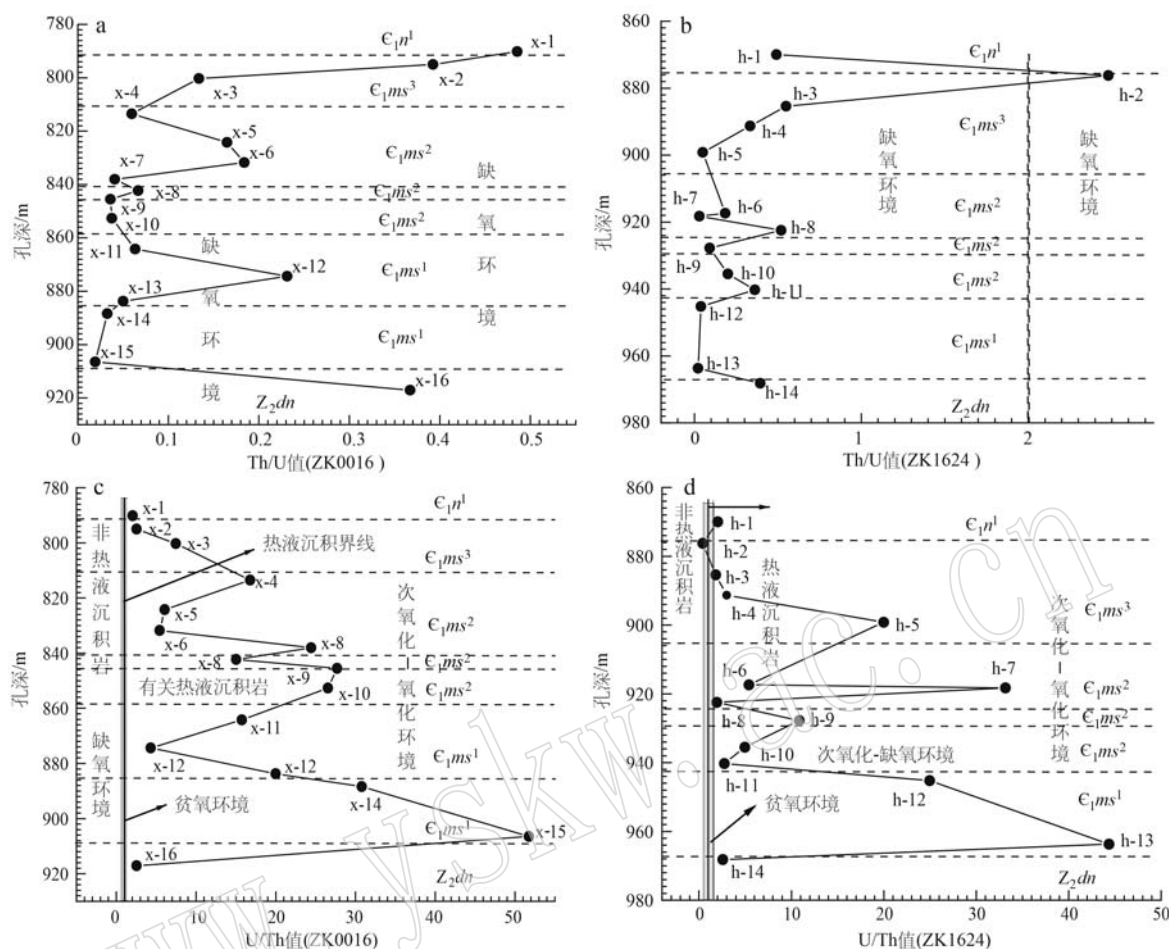


图 11 羊场矿区梅树村组微量元素 Th/U、U/Th 值纵向变化特征

Fig. 11 Vertical variation characteristics of Th/U and U/Th ratios of the Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area

套含碳质硅质岩或白云质硅质岩,微量元素异常特征多数由硅质岩引起。特别是梅树村组一段中 U、Mo 过度富集,不仅与沉积时的还原环境有关,同时也可能与海底同生断层热液及远程海水中 SiO_2 的含量有关。

Sr/Cu 值可作为沉积岩物源所处环境的古气候变化指标, Sr/Cu 值介于 1.0~5.0 之间指示温湿型气候,而 >5 时指示干热型气候(赵振华, 2016)。梅树村组一段下亚段($\epsilon_1 ms^{1-1}$)中, Sr/Cu 值平均为 15.73。其中 h-13 的 Sr/Cu 值为 3.78, 介于 1.0~5.0 之间指示温湿型气候。x-13、x-14、x-15 的值为 18.84、28.16、12.15, 其 Sr/Cu 值大于 5, 反映地层沉积时是炎热干燥的气候环境。Sr/Cu 值散点图中, 梅树村组一段下亚段($\epsilon_1 ms^{1-1}$)样品除 h-13 的 Sr/Cu 值点落在温湿型气候区域外, x-13、x-14、x-15 的 Sr/Cu 值均落在干热型气候区, 但这些比值已经非常靠近

温湿型气候区域, 说明该时期正处于半干旱气候向温湿型气候演化的过渡期(表 2、表 5, 图 12a、12b)。而上亚段($\epsilon_1 ms^{1-2}$)中 Sr/Cu 值平均为 4.52。其中 x-11、x-12、h-12 的值为 4.61、5.18、3.78, 仅 x-12 的 Sr/Cu 值为 5.18, 略大于 5, 其他均小于 5, 为温湿型气候。Sr/Cu 值散点图中, 样品 x-11、x-12、h-12、h-13 均落在温湿型气候区域, 反映为温暖湿润的气候环境(表 2、表 5, 图 12a、12b)。综上所述, 梅树村组一段早期($\epsilon_1 ms^{1-1}$)继承了灯影期干旱或半干旱气候环境, 随着海侵的进一步发展, 该气候环境逐步向温湿型气候转化。而时间到梅树村组一段中晚期($\epsilon_1 ms^{1-2}$), 气候变成了温暖湿润型气候。

Sr/Ba 值可作为古盐度的判别标志, 当 Sr/Ba > 1.0 时为海相沉积; 当 Sr/Ba < 0.6 时为陆相沉积, 当 Sr/Ba 值为 0.6~1.0 时, 为半咸水相沉积(王益友等, 1979)。在羊场矿区梅树村组一段下亚段($\epsilon_1 ms^{1-1}$)

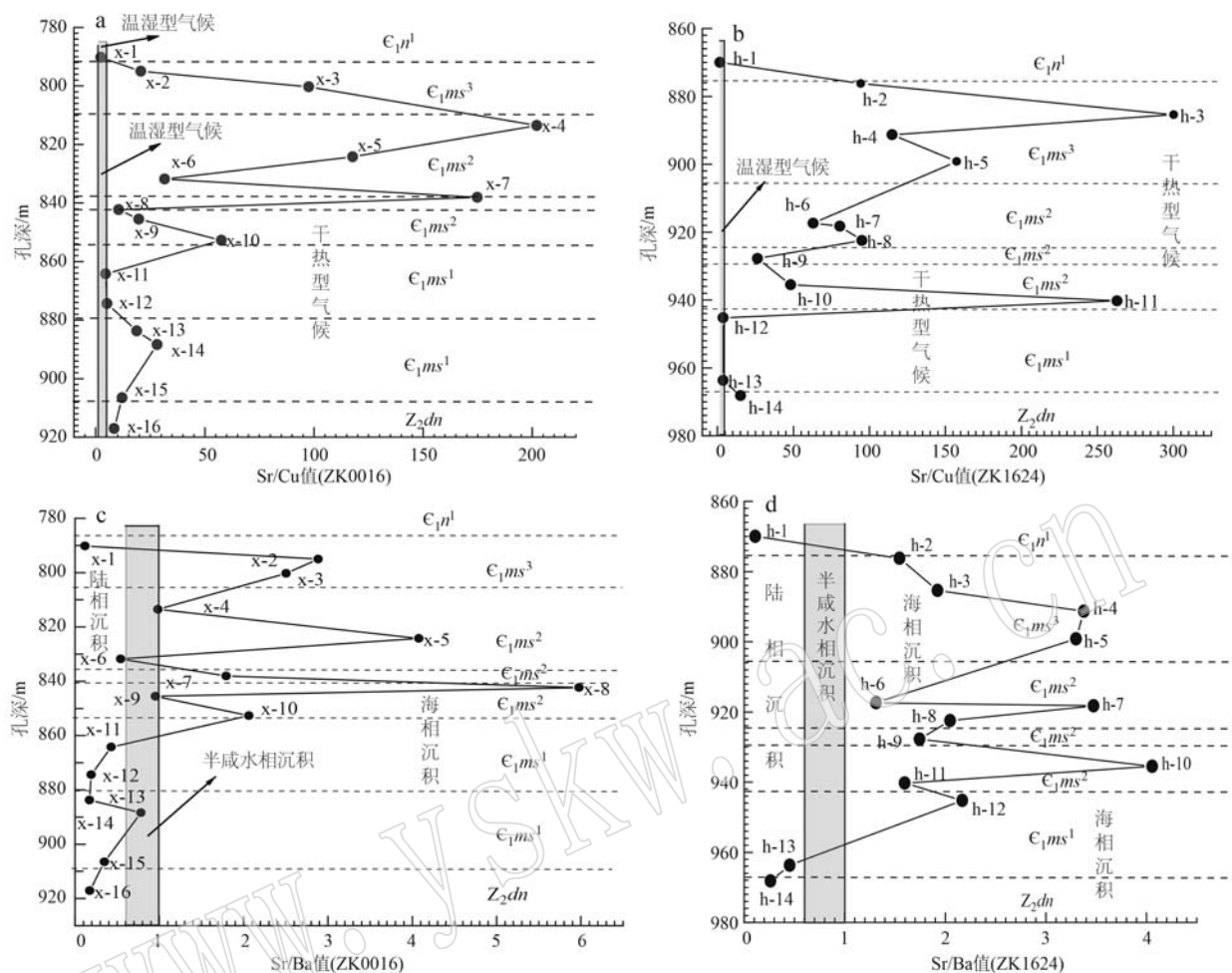


图 12 羊场矿区梅树村组微量元素 Sr/Ba、Sr/Cu 值纵向变化特征

Fig. 12 Vertical variation characteristics of Sr/Ba and Sr/Cu ratios of the Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area

中 Sr/Ba 值平均为 0.44, 属陆相沉积, 样品 x-13、x-14、x-15、h-13 的 Sr/Ba 值为 0.17、0.78、0.35、0.45, 除 x-14 的值位于 0.6~1.0 之间, 为半咸水相沉积, 其他 Sr/Ba 值均小于 0.6 为陆相沉积。而在上亚段(ϵ_1ms^{1-2})中平均值为 0.93, 属半咸水相沉积。样品 x-11、x-12、h-12 的 Sr/Ba 值为 0.43、0.19、2.17, h-12 的 Sr/Ba 值为 2.17>1.0, 为海相沉积, 其他 Sr/Ba 值均小于 0.6, 为陆相沉积。在 Sr/Ba 比值散点图中下亚段(ϵ_1ms^{1-1}) ZK0016 钻孔样品 x-13、x-15 落在陆相沉积环境, 而样品 x-14 落在半咸水相沉积区; 在 ZK1624 钻孔样品 h-13 落在陆相沉积环境, 样品 h-12 落在海相沉积环境(表 2、表 5, 图 12c、12d), 这与实际不吻合。Sr/Ba 值反映梅树村组早期可能存在海陆交互的沉积环境, 这里的陆指的不

是古陆, 而是陆表海中的水下高地或生物浅滩。随着海侵海退, 这些水下高地或生物浅滩常出露海平面成为孤岛或被海水淹没。

沉积物在缺氧环境下 $Ni/Co>7.0$, 贫氧沉积环境 $Ni/Co=5.0\sim7.0$, 氧化环境 $Ni/Co<5.0$ (王成善等, 1999)。羊场矿区梅树村组一段下亚段(ϵ_1ms^{1-1})中 Ni/Co 平均值为 11.9, x-13 的 Ni/Co 值为 5.39, 位于 5.0~7.0 之间, 为贫氧的沉积环境, 其他 Ni/Co 值为 8.94~20.85, 均>7.0 为缺氧环境。上亚段(ϵ_1ms^{1-1})中 Ni/Co 平均值为 20.58, Ni/Co 值均大于 7.0 为缺氧环境。缺氧环境并不代表海底沉积环境没有氧, 只是氧含量低而已。在散点图中, Ni/Co 值除 x-13 落在贫氧环境外, 其他值均落在次氧化-缺氧环境(表 2、表 6, 图 13a、13b)。

表 6 羊场矿床 Ni/Co、V/(V+Ni) 平均值表
Table 6 Average value of Ni/Co and V/(V+Ni) ratios of the Yangchang phosphate deposit

地层	Ni/Co 值		V/(V+Ni) 值		
	>7.0	7.0~5.0	0.45~0.6	0.6~0.82	>0.82
	缺氧	贫氧	水体分层弱的 缺氧环境	分层不强的 厌氧环境	水体分层底层 含 H ₂ S 厌氧环境
$\epsilon_1 ms^3$		5.51	0.60		
$\epsilon_1 ms^2$	11.25			0.70	
$\epsilon_1 ms^{1-2}$	20.58				0.87
$\epsilon_1 ms^{1-1}$	11.09			0.77	

V、Ni 属铁族元素,其离子价态易随氧化度的变化而变化,V、Ni 主要被胶体质点或黏土等吸附沉淀,但 V 易在氧化环境下被吸附富集,Ni 则在还原环境下更易于富集,与 Ni 相比,V 易与有机质结合,在缺氧环境下富集。因此,高的 V/(V+Ni) 值代表强还原的缺氧环境 (Jones *et al.*, 1994)。根据该比值可将水体环境划分为 4 种类型: V/(V+Ni) < 0.45 为氧化环境; V/(V+Ni) 在 0.45~0.60 之间为水体分层弱贫氧环境, V/(V+Ni) 在 0.60~0.82 之间为水体分层不强的厌氧环境; V/(V+Ni) > 0.82 反映水

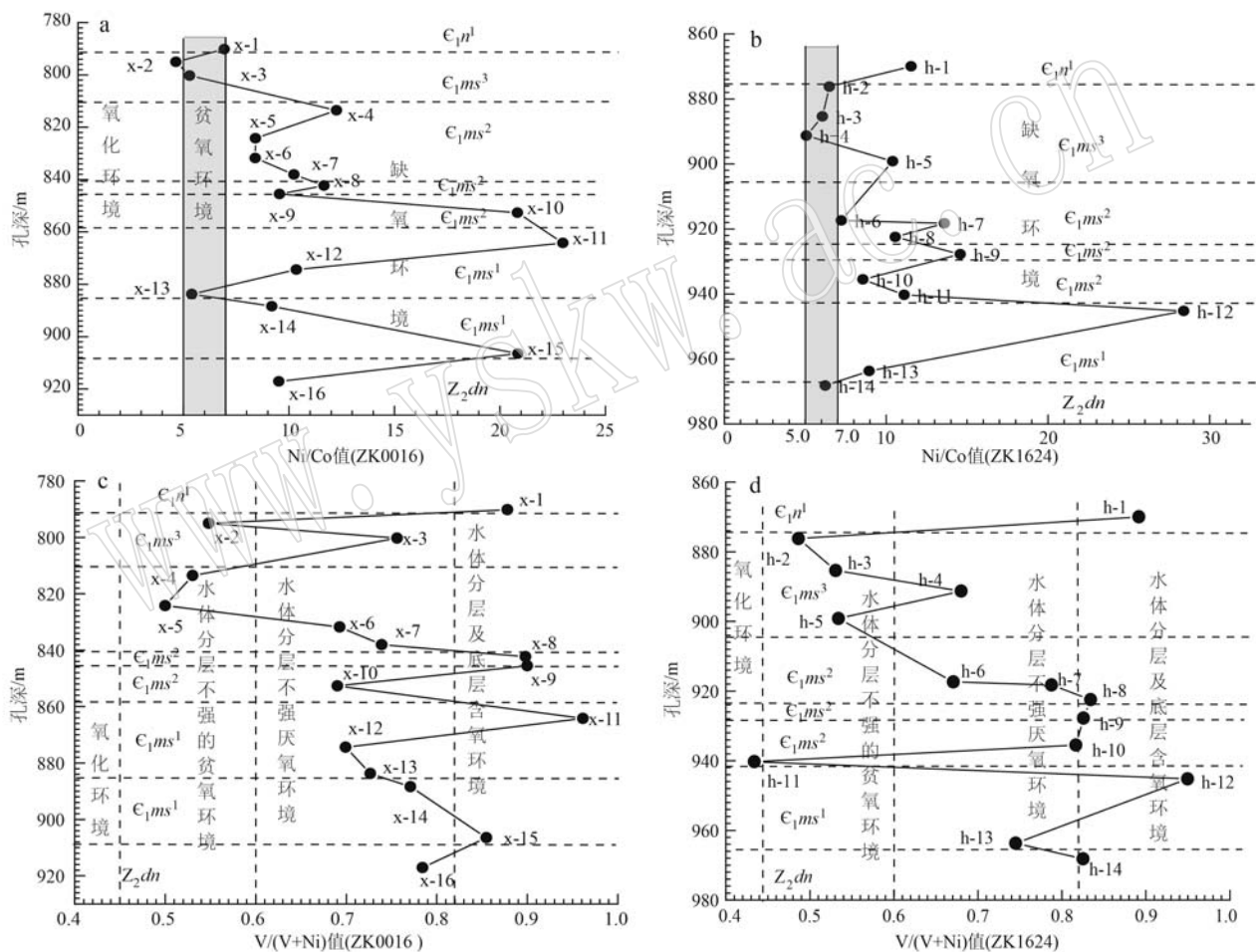


图 13 羊场矿区梅树村组微量元素 Ni/Co、V/(V+Ni) 值纵向变化特征

Fig. 13 Vertical variation characteristics of Ni/Co and V/(V+Ni) ratios of the Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area

体分层及底层水体中出现 H₂S 的厌氧环境 (Hatch and Leventhal, 1992; Jones *et al.*, 1994)。羊场矿区梅树村组一段下亚段 ($\epsilon_1 ms^{1-1}$) V/(V+Ni) 值平均为 0.77,除了 x-15, V/(V+Ni) 值为 0.85 > 0.82,反映水体分层及底层水体中出现 H₂S 的厌氧环境之外,其

他均在 0.60~0.82 之间,为水体分层不强的厌氧环境。上亚段 ($\epsilon_1 ms^{1-1}$) 中, V/(V+Ni) 值平均为 0.87, x-11、x-12、h-12 中有一件为 0.70,反映水体分层不强的厌氧环境;其他两件为 0.95、0.96,反映水体分层及底层水体中出现 H₂S 的厌氧环境。从 V/(V+Ni)

值来看,梅树村组一段($\epsilon_1 ms^1$)反映出水体分层不强的厌氧环境和水体分层及底层水体中出现 H_2S 的厌氧环境交互并存。在散点图中,ZK0016 钻孔的 $V/(V+Ni)$ 值在下亚段($\epsilon_1 ms^{1-1}$)样品 x-15 的点落在水体分层及底层水体中出现 H_2S 的厌氧环境;样品 x-14 的 $V/(V+Ni)$ 值落在水体分层不强的厌氧环境区域。在 ZK1624 钻孔的 $V/(V+Ni)$ 值在上亚段($\epsilon_1 ms^{1-2}$)样品 h-13、h-12 的点落在水体分层及底层水体中出现 H_2S 的厌氧环境区域。说明梅树村组一段下亚段($\epsilon_1 ms^{1-1}$)处于一个较还原的环境。梅树村组一段上亚段($\epsilon_1 ms^{1-2}$)为一个较氧化的环境(表2、表5,图13c、13d)。

结合稀土元素特征,梅树村组一段下亚段($\epsilon_1 ms^{1-1}$)平均 ΣREE 值为 58.1×10^{-6} ,显示较低的稀土总量,LREE/HREE 值平均为 6.32,为较高的 LREE/HREE 值。梅树村组一段上亚段($\epsilon_1 ms^{1-2}$)平均 ΣREE 为 121.55×10^{-6} ,显示较高的稀土总量,LREE/HREE 值平均为 3.77,为较低的 LREE/HREE 值。两者的平均 ΣREE 值和 LREE/HREE 值相差近 1 倍。

矿区梅树村组一段($\epsilon_1 ms^1$)样品经球粒陨石和 NASC 标准化后,下亚段($\epsilon_1 ms^{1-1}$)、上亚段($\epsilon_1 ms^{1-2}$)标准化曲线显示不同的几何形状,代表具有不同时期的物质来源。下亚段($\epsilon_1 ms^{1-1}$)NASC 标准化图中仅为 Ce 弱负异常和 NEu 明显无异常(图7)。说明下亚段($\epsilon_1 ms^{1-1}$)海底的沉积环境仍为缺氧环境或弱氧化环境。上亚段($\epsilon_1 ms^{1-2}$)NASC 标准化图中 Ce 明显负异常和弱 Eu 正异常或无异常,Ce 异常值均小于 -0.1,为较氧化环境,因此上亚段($\epsilon_1 ms^{1-2}$)沉积时海水可能已经是氧饱和环境。在上亚段($\epsilon_1 ms^{1-2}$)沉积环境中,来自海洋的给养丰富,有大量的海底生物(如小壳类等)生存,本地层中仅在 ZK2312 钻孔下部 $\epsilon_1 ms^{1-2}$,见有生物活动迹象(图14b)。若以发现有生物活动迹象的地层层位为界,之前海底应有大量生物爆发式的繁殖,导致海水缺氧又使大量的生物死亡,形成生物化石层(图14b),海底由上亚段($\epsilon_1 ms^{1-2}$)氧化或半氧化环境向梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)还原或半还原环境方向演化,气候也由温湿型向干热型转变(图12a、12b)。

沉积物在缺氧环境下 $Ni/Co > 7.0$,贫氧沉积环境 $Ni/Co = 5.0 \sim 7.0$,氧化环境 $Ni/Co < 5.0$ (王成善等,1999)。羊场矿区梅树村组一段下亚段($\epsilon_1 ms^{1-1}$)

中 Ni/Co 平均值为 11.9, x-13 的 Ni/Co 值为 5.39,位于 5.0~7.0 之间,为贫氧的沉积环境,其他 Ni/Co 值为 8.94~20.85, $Ni/Co > 7.0$ 为缺氧环境。上亚段($\epsilon_1 ms^{1-1}$)中 Ni/Co 平均值为 20.58, Ni/Co 值均大于 7.0 为缺氧环境。缺氧环境并不代表海底沉积环境没有氧,只是氧含量低而已。在散点图中, Ni/Co 值除 x-13 落在贫氧环境外,其他均落在次氧化-缺氧环境(表2、表6,图13a、13b)。

4.2.2 梅树村组二段

矿区梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)为含磷岩系,其 U、Mo 虽有富集,但富集系数不高。Th/U 平均值为 $0.15 < 2.0$, U/Th 平均值为 $15.01 > 1.25$, δU 平均值为 $1.91 > 1$, Ni/Co 平均值为 $11.25 > 7.0$,反映其处于缺氧沉积环境(表2、表5)。在散点图中 Th/U 值均落在缺氧区域,反映其处于缺氧沉积环境(图11a、11b)。U/Th、 Ni/Co 值均落在次氧化-厌氧环境区域(图11c、11d、图13a、13b)。

矿区含磷地层梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)中 Sr 含量明显富集, Sr/Cu 平均值 96.27,远远大于 5,在散点图中落在干热型气候区,反映地层沉积时气候比较干燥(表2、表5,图12a、12b)。Sr/Ba 值除样品 x-4、x-6、x-9 分别为 0.98、0.54、0.95,其他均在 1.31~7.87 之间(总的平均值为 2.42), $Sr/Ba > 1$ 反映其盐度较高为海相沉积,而 ZK0016 的样品 x-4、x-6、x-9 的 $Sr/Ba < 1$,散点图中落在陆相沉积区。说明 x-4、x-6、x-9 可能露出海平面或处于半封闭的浅水环境,随海侵、海退反复淹没(表2、表5,图12c、12d)。

$V/(V+Ni)$ 值平均值为 0.70,上部 $V/(V+Ni)$ 值在 0.50~0.53 之间,为水体分层弱的贫氧环境,中部在 0.67~0.83 之间,为水体分层不强的厌氧环境,局部达 0.83~0.90,为水体分层及底层水中含 H_2S 的厌氧环境。而下部 h-11 仅为 0.41<0.45,为氧化环境; x-10 为 0.69,在 0.60~0.85 之间,为水体分层不强的厌氧环境。在散点图中, $V/(V+Ni)$ 值大部分落在水体分层不强的厌氧环境和水体分层及底层水体中出现 H_2S 的厌氧环境,少数落在贫氧环境或氧化环境中(表2、表5,图13c、13d)。

梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)样品的 ΣREE 为 $131.80 \times 10^{-6} \sim 417.80 \times 10^{-6}$,平均 244.14×10^{-6} , ΣREE 较梅树村组一段($\epsilon_1 ms^1$)含量高, LREE/HREE > 1 ,经球粒陨石标准化后稀土元素配分曲线为向右倾斜, LREE 和 HREE 中的 Y 元素相对富集, Ce 和 Eu 都显示负异常。说明稀土元素从海水中析出时的环境分为上

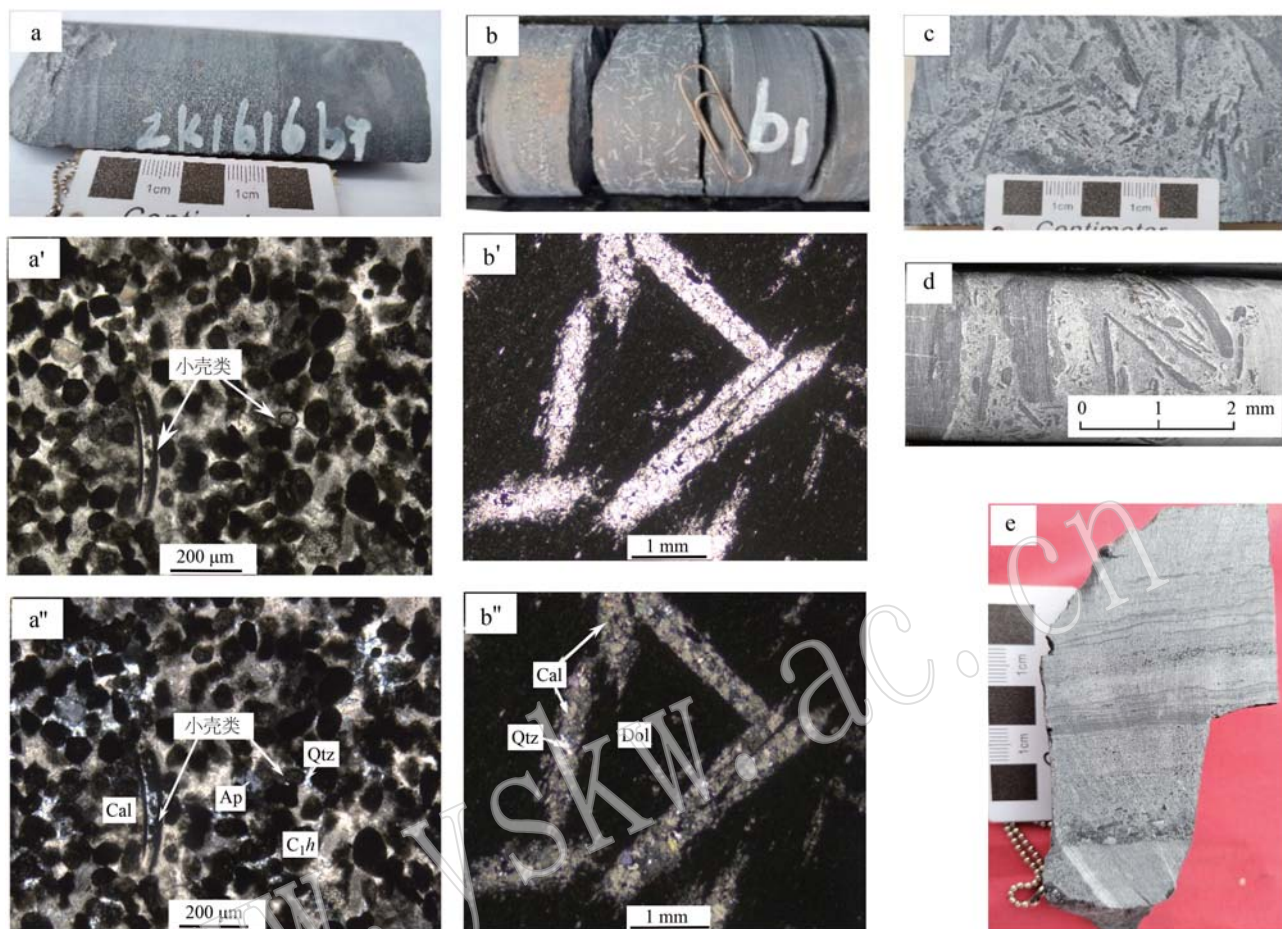


图 14 羊场磷矿区梅树村组岩石手标本及显微照片

Fig. 14 Hand specimens and microscopic photos of the Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area

a、b—钻孔岩心标本及显微照片 (a'、b' 为单偏光, a''、b'' 为正交偏光); c、d—内生角砾岩; e—粒序层理; Qtz—石英;

C₁h—胶磷矿; Ap—磷灰石; Cal—方解石; Dol—白云石

a, b—drill core specimens and microphotographs (a' and b' are under plane-polarized light; a'' and b'' are under crossed-polarized light);

c, d—endogenetic breccia; e—graded bedding; Qtz—quartz; C₁h—collophanite; Ap—apatite; Cal—calcite; Dol—dolomite

下两层,上层海水为氧化环境,而下层海水多为缺氧环境或含 H₂S 的还原环境。海底沉积物中,大量的 Ce⁴⁺ 和 Eu³⁺ 都变成 Ce³⁺ 和 Eu²⁺ 而溶蚀于海水中,海水应为氧饱和状态,说明海底沉积物环境为缺氧的还原环境。结合微量元素各种比值特征来看,梅树村组二段(ε₁ms²)都显示了缺氧环境特点,但这些特点有可能是代表了深海源区微量元素的特点,也可能叠加了底层海水沉积时的特点。在深海中,分布着很多富含有机质的深海软泥(主要成分为黏土矿物及有机炭质),具有很强的吸附能力,吸附海底火山或水下热液从地球深部带出的金属或非金属矿物,洋流上升时,海水能携带大量富含给养的深海软泥悬浮物,到古陆块的陆表浅海沉积。这些被洋流

携带含有机质黏土矿物吸附的微量元素,其性质仍然保持源区特征,会出现微量元素比值与第二沉积环境相矛盾的情况,因此,微量元素的一些数据可能代表了源区的特点,也会叠加第二沉积环境微量元素沉积的特点。

经 NASC 标准化后,稀土元素配分曲线为向左倾斜且呈帽状形态, HREE 元素相对富集, Ce 显示负异常, Eu 值接近于 1 或略大于 1, 基本显示无异常或弱正异常。一般情况, Eu 在半氧化或半还原环境下,显示的正、负异常较弱或无异常的特点(赵振华, 2016)。Eu 元素在羊场矿床中的这些表现, 不仅与 Eu 元素地球化学性质有关, 同时也与源区的继承性有关。一些研究资料表明, 正常海水碎屑沉积物稀

土总量较高,可见 Ce 正异常,富集轻稀土,NASC 组合样标准化曲线向右倾斜明显。而热水沉积物的 ΣREE 低,Ce 为负异常,LREE/HREE 比值较小,NASC 组合样标准化曲线向左倾斜(王中刚等,1989;赵振华,2016)。如果有生物作用的参与,则 NASC 标准化模式图多呈帽状分布(杨海英等,2020)。在缺氧环境下,沉积物中 Ce 可溶解进入海水,而使沉积物 Ce 亏损,呈负异常(赵振华,2016)。羊场矿区磷矿石 NASC 标准化模式表现为左倾斜,Ce 负异常明显,为较典型的海相热水沉积物稀土配分模式。但又具有 LREE/HREE 值较大,稀土总量高,较为合理的解释是羊场磷矿形成过程中,正常的海相沉积中有海底热水流加入,造成海相生物生存物理化学条件的变化,使海底生物大量死亡,如小壳类、藻类等(图 4e、14a),并在海底的适当位置沉积。而羊场磷矿床矿体 NASC 标准化模式图呈帽状分布(图 7c),说明羊场磷矿床在成矿过程中有生物作用的参与。当洋流上升时,带来丰富磷质和大量给养,并在滇东陆表海内卸载沉积,使生物一度的繁盛和消亡,形成含生物碎屑磷块岩。梅树村组二段($\epsilon_1\text{ms}^2$)为含磷岩系,该段中上部为砂、砾屑灰质磷块岩,下部岩性多为白云质硅质磷质岩或白云质硅质磷块岩,微量元素 U/Th 值为 1.92~33.96 范围,平均值均>1.00,热水沉积的相关岩石,一般 U/Th 值均>1.0,散点图中显示其硅质岩成因为与热液有关岩石(图 11c、11d)。因此,羊场矿区磷块岩在沉

积过程中,不仅有深海洋流的参与,还与海底火山以及其他热液作用有关,如沉积地区海底断层热液活动等,同时还有生物作用的参与。

梅树村组二段($\epsilon_1\text{ms}^2$)中微量元素 U、Mo、Pb、Sr、Ba 相对富集,但富集系数不高,显示内源沉积特点。虽然在梅树村期,全球处于大氧化事件环境中,但矿区 V/(V+Ni)值的变化,海水的分层结构,足以说明矿区古沉积环境的复杂性。虽然 Ce_{anom} 值远远小于-0.1,属较为氧化环境,但它代表的仍然是位于氧化还原界面之上磷矿物或碳酸盐岩矿物从过饱和的海水中结晶析出时的环境。结合沉积相特征来看,梅树村组二段($\epsilon_1\text{ms}^2$)应处于陆表海碳酸盐台内浅滩相,潮坪环境下的潮间带或潮下带,因潮汐作用,磷块岩发育有深灰黑色和浅灰色条带状互层的磷块岩和白云质、灰质磷质岩(图 15b、15c、15d)。黑色层成分为胶状胶磷矿,砂屑、砾屑状胶磷矿以及炭质、细粒状、星点状、斑团状黄铁矿等;浅色层成分为白云石、方解石以及少量黄铁矿和表面光滑的砂、砾屑状胶磷矿。说明沉积磷块岩不是在单一的氧化或还原环境下形成,而是形成于一个氧化和还原或半氧化和半还原频繁交替的干旱炎热环境,并经过远距离搬运、波浪的反复簸选,早期形成的胶磷矿等与从海水中析出物就近沉积相结合的沉积环境。同时,根据 Ce_{anom} 值可用来判断海水中的氧含量,海平面降低,即海退期, Ce_{anom} 值随时间的正向变化指示氧化环境;海平面上升,即海侵期, Ce_{anom} 值随

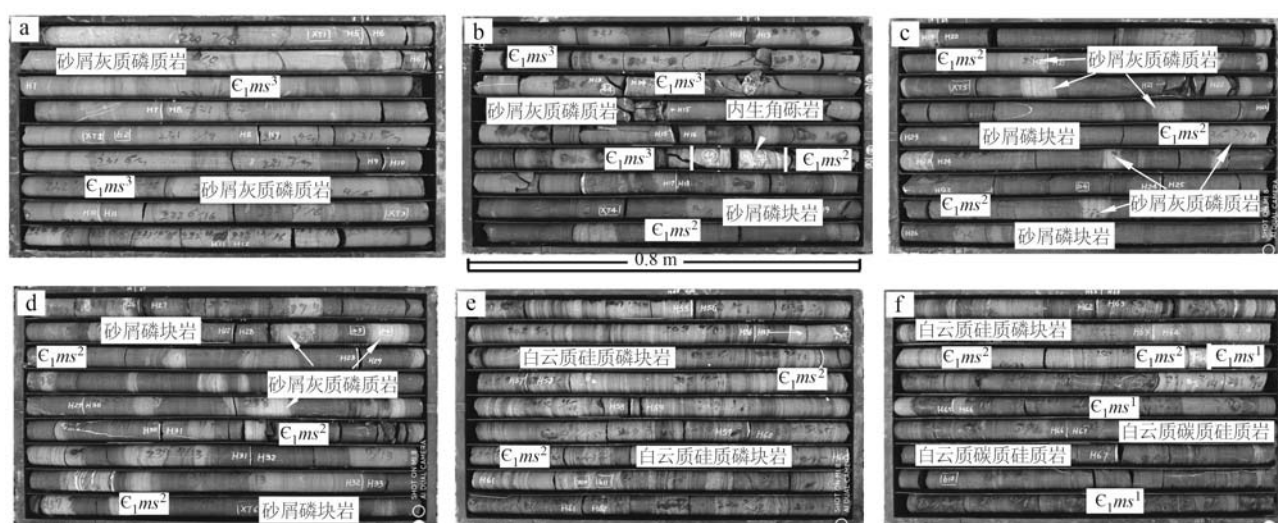


图 15 羊场磷矿区梅树村组钻孔岩芯照片

Fig. 15 Photos of drill cores of the Meishucun Formation in the Yangchang phosphate mining area

a— $\epsilon_1\text{ms}^3$ 岩芯; b— $\epsilon_1\text{ms}^3$ — $\epsilon_1\text{ms}^2$ 岩芯; c, d, e— $\epsilon_1\text{ms}^2$ 岩芯; f— $\epsilon_1\text{ms}^2$ — $\epsilon_1\text{ms}^1$ 岩芯

a—drill cores of $\epsilon_1\text{ms}^3$; b—drill cores of $\epsilon_1\text{ms}^3$ — $\epsilon_1\text{ms}^2$; c, d, e—drill cores of $\epsilon_1\text{ms}^2$; f—drill cores of $\epsilon_1\text{ms}^2$ — $\epsilon_1\text{ms}^1$

时间的负向变化,指示缺氧环境(赵振华,2016)。梅树村组磷块岩形成于震旦纪之后的海侵期,但梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)的Ce异常也没能反映 Ce_{anom} 值随时间的负向变化而指示是否属缺氧环境。由此可以肯定梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)沉积环境的复杂性。说明海侵的进程并不是一次性完成,而是伴随洋流上升和古地理、古气候变化和周期性,多期次海侵的结果,每一次洋流上升之后都有一个相对平静期,而在干旱炎热环境下,洋流上升期沉积出灰黑色灰质砂屑磷块岩,洋流平静期为浅灰色含灰质磷质岩或磷质灰岩再沉积,接着再一次洋流上升,进行着周而复始的过程(图15b、15c、15d)。所以矿区黑色砂屑磷块岩和浅色含磷质砂屑白云质灰质磷质岩不等厚互层产出,并发育有大量的交错层理,透镜状、脉状层理,粒序层理(图14c、15d、15e)等,应该说是最好的例证。磷块岩多形成于半封闭、水流不太畅通的海湾或潟湖,每次洋流上升带来大量的有机质,使底层海水还原性增强,待大量的有机质沉淀后,海底的还原性减弱。也说明当时的海底环境为氧化和还原或半氧化和半还原反复更替的环境,此环境中可能有生物短期繁盛,和周期性消亡,如小壳类等(图4e、14a、14b)。但作为磷矿的沉积特征来说,海底为封闭或半封闭、还原或半还原环境,更利于磷块岩沉积。

以上分析看出,羊场矿区磷矿层微量元素和稀土元素数据推断出的形成环境有一定偏差,甚至出现相反结果,这说明矿区矿物最终沉积环境并非是矿物形成的第一场所,很多金属元素都保存了最初海底火山或海底热液作用形成时的特征,这些金属多数经海底热液作用形成,并由海底富含有机质的深海软泥吸附,以硫化物或络合物形式赋存于黏土矿物中,当洋流上升时,风暴流、涨潮流、重力流等搅动海底,深海软泥以悬浮物形式随洋流上升,被搬运到陆表浅海区域沉积,搬运过程中一般不发生化学变化,因此微量元素基本保留深海软泥吸附时的状态,同时也叠加了最后沉积场所微量元素特点。而稀土元素及磷酸盐多数赋存于饱和的海水中,当洋流上升到陆表浅海时,随着海水压力,pH值,Eh值、 f_{O_2} 以及海平面干旱炎热的蒸发作用,表层海水变为高盐度过饱和状态,大量的磷酸盐从海水中结晶析出,形成胶磷矿或磷灰石晶体,磷灰石晶格中的 Ca^{2+} 离子非常特殊,稀土 REE^{3+} 离子可以在磷灰石晶格中通过6次或9次配位,来置换磷灰石晶格中的

Ca^{2+} 离子,磷灰石便可以类质同象方式容纳所有的稀土元素离子,稀土元素在洋流上升过程中,若不发生分异,海水中Ce和Eu就不会出现正、负异常,沉积的海底析出物中Ce和Eu就不发生亏损。而羊场矿区梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)磷块岩的稀土元素已经发生分异,LREE富集,HREE亏损,形成Ce和Eu负异常,根据Ce和Eu负异常特性,认为磷灰石形成于氧化还原界面之上的氧化环境及部分形成于氧化-还原界面附近半氧化-还原环境。而在海湾或潟湖的海底封闭或半封闭、还原或半还原的高能环境下更利于磷块岩的富集。

4.2.3 梅树村组三段

梅树村组三段($\epsilon_1 ms^3$)微量元素(表2、表3)Th、U富集,而Mo略有亏损,富集系数为2.68、0.98,富集系数较梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)低。Th/U值除样品h-2为2.48,反映为氧化环境,其他都小于1, $\delta U > 1$,反映其处于缺氧沉积环境。Ni/Co平均值均 > 5.0 ,属于贫氧环境。 $V/(V+Ni)$ 值平均为0.60,为水体分层弱的贫氧环境或水体分层不强的厌氧环境。Sr/Cu值远远大于5,反映地层沉积时气候为干热型。Sr含量明显富集, $Sr/Ba > 1$ 反映其为海相沉积(图12c、12d)。

从以上特点结合矿区梅树村组三段($\epsilon_1 ms^3$)稀土元素特征认为,矿区梅树村组三段($\epsilon_1 ms^3$)的微量元素和稀土元素基本上继承了梅树村组二段($\epsilon_1 ms^2$)的特点,其微量元素标准化曲线,稀土元素配分模式曲线的走势基本一致。在稀土元素示踪物源研究中,应注重稀土元素配分模式曲线的几何形态,而不是稀土元素的绝对丰度(赵振华,1997)。相同来源的沉积物往往具有非常相似的微量元素标准化曲线和稀土配分模式曲线。梅树村组三段($\epsilon_1 ms^3$)中 ΣREE 相对较高,LREE/HREE > 1 ,LREE和HREE中的Y元素相对富集,HREE相对亏损,Ce和Eu都显示负异常;从微量元素比值特征来看,都显示贫氧或缺氧环境特点。结合沉积相特征,梅树村组三段($\epsilon_1 ms^3$),应处于潮坪环境的潮上带或潮间带,并随海侵、海退或涨潮、退潮而出没于海平面。因此梅树村组三段($\epsilon_1 ms^3$)的这些异常都是假异常,之所以保存这些特点,是继承内源沉积物源区的特点,也是沉积物多次搬运、簸选的结果。梅树村组三段($\epsilon_1 ms^3$)的 Ce_{anom} 值反映的不是沉积环境,而是位于氧化还原界面之上磷矿物或碳酸盐岩矿物从海水中结晶析出时的环境。同时,梅树村组三段($\epsilon_1 ms^3$)

位于潮上带或潮间带,其 Ce_{anom} 值 <-0.1 , 处于较为氧化的环境,梅树村期已经从海侵期向短暂的海退期转变,转变的交点界线为钻孔中梅树村组三段 ($\epsilon_1 ms^3$) 与梅树村组二段 ($\epsilon_1 ms^2$) 分界处 10~50 cm 的内生角砾岩(图 14c、14d、15b)。说明在矿区梅树村晚期存在古陆块快速隆升的海退期。梅树村组三段磷质碎屑及局部 KT1 矿体的存在,可能是梅树村组二段磷块岩在不同古海域经海水搬运的结果。

也有可能是潮下带沉积碎屑经潮汐作用向潮上带或潮间带搬运所致。其实,从梅树村组三段 ($\epsilon_1 ms^3$) 下部的内生角砾岩生成之后,梅树村期海侵即结束,并向海退期演化,羊场矿区局部已形成孤岛,其古地形以缓坡的形式向滇东陆表海内延伸,因上扬子陆块前缘海的洋流改变方向,滇东陆表海与上扬子陆块前缘海以水下高地或水下生物礁浅滩相隔,滇东陆表海海水中磷酸盐的补给逐渐变少,在干热环境下形成大量的碳酸盐结晶沉积。因此在梅树村晚期潮上带浅滩区域形成一套以灰泥为主的碳酸盐岩及磷质碎屑沉积(图 15a)。

当然,海退事件也并非一次性完成,而是伴随洋流的活动和古地理、古气候的变化,海退也是周期性,多期次事件的结果,甚至在海退期仍有短暂的海侵事件发生,淹没潮上滩涂带,并会持续一段时间,期间发生的风暴流,涨潮、退潮流,重力流等,仍能扰动海底,使洋流上升,期间并可形成层位不稳定的穿时性超覆磷块岩矿体或穿时性的磷质岩或含磷酸盐岩超覆沉积,如矿区的 KT1 矿体有可能是在这种机制下形成的。但也不排除 KT1 矿体磷质来源于潮下带内生角砾岩之前的沉积,被海水向潮间带或潮上带搬运和反复簸选的结果。因此梅树村组三段 ($\epsilon_1 ms^3$) 底部内生角砾岩从时间上来说是梅树村期海退事件的开始。

寒武纪梅树村晚期,扬子陆块快速抬升,康滇古陆和牛首山古岛范围进一步扩大,滇东陆表海位于相对更为封闭的环境,羊场矿区牛蹄塘组陆源成分有可能来自周边古陆(岛)。从梅树村晚期到牛蹄塘早期,矿区从干旱炎热型气候下的氧化环境向温暖湿润型气候下强还原环境转变。标志着寒武世梅树村期海退事件结束,寒武世牛蹄塘期海侵事件开始。

4.3 梅树村组沉积过程环境演化

梅树村组地层在镇雄羊场矿区厚度 90~120 m 之间,随时间推移,其沉积过程也是氧化和还原环境在不断演化和更新的过程,经两个钻孔的数据分析,

从地球化学元素对的比值特征来看,它们具有相同的演化方向和走势。

两个钻孔样品的 Th/U 值投点都落在缺氧的区域,且 $\delta U = 6U/(3U+Th)$ 值均大于 1,其氧化-还原的演化方向为由缺氧环境向氧化环境方向演化。在散点图中,两个钻孔大部分样品的 U/Th 值投点落在次氧化-缺氧区,其演化方向为由缺氧向贫氧环境演化。且 $U/Th > 1.0$,说明海水沉积物中有热液成分加入,部分点落在与热液有关的岩石区;岩石中含大量硅质是使 $U/Th > 1.0$ 的主要原因,而硅质的来源是因海底热液中硅质成分溶于海水所致。矿区岩石中硅质成分多以隐晶质硅质条带或玉髓形式产出。

随时间推移,大多数 Sr/Cu 值反映出灯影晚期-牛蹄塘早期气候类型经历干旱炎热型-半干旱炎热型-温湿型-干热型-温湿型气候的演化。散点图中,随时间的推移,Sr/Ba 值大多数点按先后顺序,反映出由陆相-半咸水相-海相-陆相沉积的演化,但梅树村组一段应为海相环境。其主要是受硅质岩的影响,才使样品投点落入陆相区域。

大部分 Ni/Co 值落在次氧化-缺氧区,少部分点落在贫氧环境中,个别点落在氧化环境区。说明矿区在总体处于缺氧环境的底层海水区,个别地方或个别沉积周期内仍有较氧化的环境存在,并有大量生物生存或者生物过度繁衍,又促使海水中氧含量降低,导致大量古物生物死亡并掩埋,形成密集化石层(图 4e、14a、14b)。从而又促进海水向缺氧环境或还原环境方向转化。

大多数 $V/(V+Ni)$ 值落在水体分层不强的厌氧环境或具有水体分层和底层海水有 H_2S 的厌氧环境。而部分点落在水体分层弱的贫氧环境,个别点落在氧化环境(图 13d)。说明矿区古海水总体处于相对封闭的海湾或浅海潟湖相厌氧环境,并且矿区古海水具有明显或不明显的分层结构,其间有多个时段可能与外界相通,并使水流通畅,形成短暂的氧化或半氧化环境。随时间推移,沉积物不断叠加,海底由深变浅,海水由分层明显的强还原环境向水体分层弱的贫氧环境演化。

经 ZK0016 和 ZK1624 钻孔的散点图相对比,可能是由于古地形、物源供应、沉积速率以及海底同沉积断层活动等因素的影响,ZK1624 钻孔梅树村组一段的地层变薄,其地层厚度仅有 ZK0016 的一半,说明在滇东陆表海古海底构造沉积世界并非太平。

综上所述,矿区梅树村组 ($\epsilon_1 ms$) 在地层沉积演

化过程中,海平面经历海侵初期-海侵中期-海侵晚期-海退期4个完整旋回;气候也经历半干旱炎热-温暖湿润-干旱炎热-干旱炎热的过程;沉积环境经

历海侵初期还原-海侵中期氧化-海侵晚期以还原为主,还原与氧化相互更替-海退期局部出露海平面氧化的一个完整旋回。其地史演化过程如表7所示。

表7 梅树村组(ϵ_1ms)地层经历的地史演化过程表

Table 7 The geological history evolution process of the Meishucun Formation(ϵ_1ms)

地层	地层代号	海平面	气候	氧含量	沉积环境
梅树村组三段	ϵ_1ms^3	海退期	干旱炎热	富氧	氧化
梅树村组二段	ϵ_1ms^2	海侵晚期	干旱炎热	总体缺氧	还原与氧化更替
梅树村组一段二亚段	ϵ_1ms^{1-2}	海侵中期	温暖湿润	氧饱和	氧化
梅树村组一段一亚段	ϵ_1ms^{1-1}	海侵初期	半干旱炎热	极度缺氧	还原

5 结论

矿区位于寒武世上扬子陆块南缘陆块内,扬子陆表浅海南部的滇东陆表海北东区域,经微量元素和稀土元素特征分析,认为寒武系梅树村组地层环境特征各具特点。

(1) 寒武系梅树村组一段下亚段(ϵ_1ms^{1-1}),位于潮下带低能环境,发育大量微波状层理或水平层理,代表海侵初期,沉积区水体较深,海底沉积环境处于干旱炎热的还原环境。上亚段(ϵ_1ms^{1-2})处于海侵中期,沉积区水体由深向浅演化,海底沉积环境由还原环境向正常海水环境至氧化环境演化。在矿区寒武系梅树村组一段(ϵ_1ms^1)的古环境为还原环境向氧化环境变迁。

(2) 寒武系梅树村组二段(ϵ_1ms^2),其沉积物为内源沉积,潮汐层理发育,海水由深变浅,磷块岩形成于潮间带或潮下高能带,海底环境总体处于海侵晚期干旱炎热的还原环境。稀土元素特征证明胶磷矿是从海水氧化-还原界面之上过饱和海水中结晶析出,沉积于海底封闭或半封闭缺氧环境。海侵的周期性作用使海底氧化和还原环境反复更替,形成磷块岩和灰质白云质磷质岩互层组合。在封闭或半封闭的海湾或潟湖中,海水分层结构,使上层海水处于氧化环境,便于胶磷矿或磷灰石从海水中结晶析出,底层海水的还原环境更利于磷块岩沉积。磷块岩的形成过程中不仅与物理、化学作用有关,同时还与生物作用的参与有关。

(3) 梅树村组三段位于潮上带或潮间带,沉积物多数是从潮下带搬运过来的,属于干旱炎热的氧化环境。

(4) 梅树村组(ϵ_1ms)地层沉积演化过程中海平

面经历海侵初期-海侵中期-海侵晚期-海退期完整旋回;气候也经历干旱炎热-温暖湿润-干旱炎热-干旱炎热过程;沉积环境经历海侵初期还原环境-海侵中期氧化环境-海侵晚期以还原环境为主,氧化和还原反复更替环境-海退期为氧化环境,并局部出露海平面,从而梅树村组的发展完成从海侵-海退连续的地史演化旋回。

致谢 审稿专家和编辑老师对论文提出了许多宝贵的意见和建议,在此表示衷心的感谢!

References

- Algeo T J and Rowe H. 2012. Paleooceanographic applications of trace-metal concentration data[J]. Chemical Geology, 324: 6~18.
- Arthur M A and Sageman B B. 1994. Marine black shales: Depositional mechanisms and environments of ancient deposits[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 22(1): 499~551.
- Boynnton W V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies[J]. Developments in Geochemistry, 2: 63~114.
- Campbell I H and Squire R J. 2010. The mountains that triggered the Late Neoproterozoic increase in oxygen: The second great oxidation event[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74(15): 4 187~4 206.
- Canfield D E, Poulton S W, Knoll A H, et al. 2008. Ferruginous conditions dominated later Neoproterozoic deep-water chemistry[J]. Science, 321(5 891): 949~952.
- Cao Shengtao, Xie Hong, Zheng Lulin, et al. 2022. Study on metallogenic environment, mineralization and metallogenic model of the Xifeng phosphate deposits in central Guizhou Province, China[J]. Journal of Palaeogeography, 24(4): 785~801 (in Chinese with English ab-

- stract).
- Chen Jiyan, 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).
- Dongye Maixing. 1996. Upwelling oceanic currents & epicontinentalchi [J]. *Geology of Chemical Minerals*, 18(3): 156~162 (in Chinese with English abstract).
- Dongye Maixing. 2015. Theoretical System of Phosphorite Mineralization and Prospecting Practice [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~151 (in Chinese with English abstract).
- Gromet L P, Haskin L A, Korotev R L, *et al.* 1984. The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12): 2 469~2 482.
- Han Yuchuan, Xiong Xianxiao, Xue Tianxing, *et al.* 2012. Metallogeny of the Phosphorus Deposits in China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~211 (in Chinese with English abstract).
- Hatch J R and Leventhal J S. 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U. S. A. [J]. *Chemical Geology*, 99(1~3): 65~82.
- Hu Qinghua, Zhou Qian, Xia Jianfeng, *et al.* 2024. Genesis and prospecting potential of Yangchang phosphorus deposit in north-eastern Yunnan Province[J]. *Mineral Deposits*, 43(5): 1 127~1 148 (in Chinese with English abstract).
- Huang Taiping, Xia Jianfeng, Mi Yunchuan, *et al.* 2024. Study on process mineralogy of the high grade phosphorite in Yangchang phosphate deposit, Zhenxiong, Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 43(5): 1 188~1 198 (in Chinese with English abstract).
- Jones B, David A C and Manning. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 111(1~4): 111~129.
- Kimura H and Watanabe Y. 2001. Oceanic anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary [J]. *Geology*, 29(11): 995~998.
- Li Tong. 1992. The statistical characteristics of the abundance of chemical elements in the earth's crust[J]. *Geology and Exploration*, 28(10): 1~7 (in Chinese with English abstract).
- Liang Xing, Ye Xi, Zhang Jiehui, *et al.* 2011. Reservoir forming conditions and favorable exploration zones of shale gas in the Weixin Sag, Dianqianbei Depression [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 38(6): 693~699 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jianzhong, Wang Zepeng, Du Yuansheng, *et al.* 2020. Enrichment mechanism of phosphorite deposits and significant breakthrough in “Triunity Model” for ore prospecting in the Sinian Doushantuo Formation of eastern Kaiyang region, Guizhou Province [J]. *Journal of Palaeogeography*, 22(5): 913~928 (in Chinese with English abstract).
- Luo Huiling, Jiang Zhiwen and Tang Liangdong. 1994. Stratotype Section for Lower Cambrian Stages in China[M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 1~183 (in Chinese with English abstract).
- Lü Jun, Rang Hao, Guo Yang, *et al.* 2021. The geological feature and a preliminary analysis of sedimentary environment of Yangchang P deposit in Zhenxiong, Yunnan[J]. *Yunnan Geology*, 40(1): 76~82 (in Chinese with English abstract).
- Lyons T W, Reinhard C T and Planavsky N J. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere[J]. *Nature*, 506(7 488): 307~315.
- 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).
- Pu Xinchun, Zhou Haoda, Wang Xilin, *et al.* 1993. Cambrian Lithofacies Paleogeography and Mineralization in South China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~170 (in Chinese with English abstract).
- 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.
- Shen Yanfei, He Banyan and Xie Jiang. 2020. The geological feature and genesis analysis of Yinchangwan P deposit in Zhenxiong, Yunnan[J]. *Yunnan Geology*, 39(1): 92~97 (in Chinese with English abstract).
- Shi Chunhua, Hu Ruizhong and Wang Guozhi. 2006. Element geochemistry of Zhijin phosphorites, Guizhou Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 26(2): 169~174 (in Chinese with English abstract).
- Wang Chengshan, Hu Xiumian and Li Xianghui. 1999. Dissolved oxygen in Palaeo-ocean: Anoxic events and high-oxic problems[J]. *Marine*

- & Geology Quaternary Geology, 19(3): 39~48 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yiyou, Guo Wenying and Zhang Guodong. 1979. Application of some geochemical indication in determining of sedimentary environment of the Funing Group (Paleogene), Jinhu Depression, Jiangsu Province[J]. Journal of Tongji University, 7(2): 21~60 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenghua, *et al.* 1989. REE Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1~495 (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 Zhixian, Deng Quanjian, Huo Zhengping, *et al.* 2016. Ore Forming Regularity and Resource Potential of Phosphorus Deposits in Yunnan[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~153 (in Chinese with English abstract).
- Yang Zhixian and Yue Weihao. 2020. Geology of Mineral Resources in China, Yunnan Volume, Chemical Minerals[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~728 (in Chinese with English abstract).
- Ye Lianjun. 1989. Chinese Phosphorite[M]. Beijing: Science Press, 1~339 (in Chinese with English abstract).
- Yunnan Geological Survey Institute. 2023. Report on Survey of Phosphate Ore in Yangchang-Mangbu Area, Zhujiachang-Fengjiagou-Qingba Village, Zhenxiong County, Yunnan Province[R]. 1~366 (in Chinese with English abstract).
- Zeng Yunfu, Shen Lijuan, He Tinggui, *et al.* 1994. Preliminary analysis of the outcrop sequence stratigraphy for phosphatic series of Early Cambrian in eastern Yunnan[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 14(3): 43~52 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jie, Zhang Qin, Gong Meiling, *et al.* 2008. REE Characteristics of Early Cambrian Phosphorite in Guizhou[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1~119 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhenhua. 1978. Geochemical characteristics of rare earth elements and their application in the study of the genesis of rocks and deposits [J]. Geology and Geochemistry, 9: 1~11 (in Chinese).
- Zhao Zhenhua. 2016. Principles of Trace Element Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1~534 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Qian, Mi Yunchuan, Zhao Yong, *et al.* 2024. Geochemical characteristics of the Yangchang phosphate rocks in western margin of the Yangtze Block and its indications of the phosphorus-forming environment[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 43(5): 119~138 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曹胜桃, 谢宏, 郑禄林, 等. 2022. 黔中息烽磷矿床成矿环境、成矿作用及成矿模式探讨[J]. 古地理学报, 24(4): 785~801.
- 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.
- 东野脉兴. 1996. 上升洋流与陆缘坳[J]. 化工矿产地质, 18(3): 156~162.
- 东野脉兴. 2015. 磷块岩成矿理论体系与找矿实践[M]. 北京: 地质出版社, 1~151.
- 韩豫川, 熊孝先, 薛天星, 等. 2012. 中国磷矿成矿规律[M]. 北京: 地质出版社, 1~211.
- 胡清华, 周骞, 夏建峰, 等. 2024. 滇东北羊场磷矿床成因与找矿前景[J], 矿床地质, 43(5): 1127~1148.
- 黄太平, 夏建峰, 米云川, 等. 2024. 云南镇雄羊场磷矿高品位磷块岩工艺矿物学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 43(5): 1188~1198.
- 黎彤. 1992. 地壳元素丰度的若干统计特征[J]. 地质与勘探, 28(10): 1~7.
- 梁兴, 叶熙, 张介辉, 等. 2011. 滇黔北拗陷威信凹陷页岩气成藏条件分析与有利区优选[J]. 石油勘探与开发, 38(6): 693~699.
- 刘建中, 王泽鹏, 杜永生, 等. 2020. 贵州开阳以东震旦系陡山沱组磷矿富磷机制与“三位一体”预测找矿重大突破[J]. 古地理学报, 22(5): 913~928.
- 罗惠麟, 蒋志文, 唐良栋. 1994. 中国下寒武统建阶层型剖面[M]. 昆明: 云南省科技出版社, 1~183.
- 吕俊, 让昊, 郭阳, 等. 2021. 云南镇雄县羊场磷矿地质特征及沉积环境浅析[J]. 云南地质, 40(1): 76~82.
- 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, 4(57): 808~824.
- 蒲心纯, 周浩达, 王熙林, 等. 1993. 中国南方寒武纪岩相古地理与成矿作用[M]. 北京: 地质出版社, 1~170.
- 秦欢, 周骞, 洪托, 等. 2022. 云南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.

- 沈燕飞, 贺班艳, 谢江. 2020. 云南镇雄县银厂湾磷矿地质特征及成因分析[J]. 云南地质, 39(1): 92~97.
- 施春华, 胡瑞忠, 王国芝. 2006. 贵州织金磷块岩元素地球化学特征[J]. 矿物学报, 26(2): 169~174.
- 王成善, 胡修棉, 李祥辉. 1999. 古海洋溶解氧与缺氧和富氧问题研究[J]. 海洋地质与第四纪地质, 19(3): 39~48.
- 王益友, 郭文莹, 张国栋. 1979. 几种地球化学标志在金湖凹陷阜宁群沉积环境中的应用[J]. 同济大学学报, 7(2): 21~60.
- 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 1989. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1~495.
- 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.
- 杨志鲜, 邓泉江, 霍正平, 等. 2016. 云南省磷矿成矿规律及资源潜力[M]. 北京: 地质出版社, 1~153.
- 杨志鲜, 岳维好. 2020. 中国矿产地质志, 云南卷, 化工矿产[M]. 北京: 地质出版社, 1~728.
- 叶连俊. 1989. 中国磷块岩[M]. 北京: 科学出版社, 1~339.
- 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, 等. 1994. 滇东早寒武世含磷岩系层序地层分析[J]. 矿物岩石, 14(3): 43~52.
- 张杰, 张覃, 龚美菱, 等. 2008. 贵州寒武纪早期磷块岩稀土元素特征探讨[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1~119.
- 赵振华. 1978. 稀土元素地球化学特征及其在岩石和矿床成因研究中的应用[J]. 地质地球化学, 9: 1~11.
- 赵振华. 2016. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1~350.
- 周骞, 米云川, 赵勇, 等. 2024. 扬子西缘羊场磷矿地球化学特征及其对成磷环境的指示[J]. 岩石矿物学杂志, 43(5): 1119~1138.