云南昆明寒武纪早期浅水相磷块岩的 氧化还原环境及成因机制

杨兵1),金承胜2),刘欣3),韦一4)

 中国地质调查局自然资源实物地质资料中心,河北廊坊,065201;2)云南大学古生物重点实验室, 古生物研究院,云南昆明,650091;3)中国地质调查局沈阳地质矿产研究所,辽宁沈阳,110034;
 4)华北科技学院安全工程学院,河北廊坊,065201

内容提要:磷是重要的营养元素,与古环境和生命演化密切相关。在埃迪卡拉纪一寒武纪之交,伴随着骨骼化 动物的辐射,华南甚至全球广泛沉积了大量磷酸盐,这暗示磷是古环境的变化与生命演化之间关系的桥梁。然而, 目前,磷块岩的沉积环境和形成机制尚不明确。为探究磷酸盐富集的沉积环境和形成机理,本文研究了华南寒武 纪早期梅树村剖面磷块岩的磷酸盐聚集形式、黄铁矿形态学和稀土元素。磷块岩主要是由结晶氟磷酸钙、隐晶质 氟磷酸钙和铁氧化物组成。稀土配分模式均为"帽型"配分模式,与沉积物中铁-锰还原带之中的稀土配分模式类 似,表明稀土元素遭受了早期成岩的影响。磷块岩中没有草莓状黄铁矿和较低的 Ce 负异常(Ce/Ce*=0.50~ 0.82,平均值为 0.70),暗示磷块岩沉积于氧化/次氧化的沉积环境。Eu 元素未发生异常(Eu/Eu*=0.92~1.08, 平均值为 0.98),暗示磷块岩可能未受到热液作用的影响。较高的 Y/Ho 比值(55.3~74.5,平均值为 63.6),与海 水 Y/Ho 比值相似,表明磷块岩来源于海水。鉴于华南寒武纪早期广泛的氧化事件、缺氧分层的海水化学结构和 上升流活动,本文认为磷块岩的形成源于氧化背景下较高的磷酸盐浓度和深部还原环境中的磷酸盐随上升流活动 携带至氧化-次氧化浅水区域。

关键词:结晶氟磷酸钙;磷块岩;稀土元素;氧化还原状态;扬子地台

埃迪卡拉纪一寒武纪之交是地质历史时期的一 个重大转折期。在此期间,Rodinia 超大陆发生裂解 而冈瓦纳大陆开始聚合(Yao Weihua et al., 2014),磷块岩出现广泛的沉积(Cook et al., 1984),海洋出现氧化(Chen Jianbo et al., 2015), 生命出现大爆发(Zhang Xingliang et al., 2014),这 预示着环境和生物发生了巨大的变化。磷既受到海 洋氧化还原状态的影响,又能影响海洋氧化还原状 态(Algeo et al., 2007; Reinhard et al., 2017)。磷 是真核生物演化所需的营养元素,而真核生物的演 化又能影响磷的富集(Planavsky et al., 2010; Lenton et al., 2014)。因此,探究磷酸盐富集的古 环境背景和形成机制对于海洋氧化还原状态和生物 演化的研究具有重要意义。 显生宙磷酸盐富集的经典理论认为,磷块岩的 形成主要与上升流活动有关,即随着上升流活动,深 部海洋中的大量磷酸盐被携带至陆架区域,以致磷 酸盐充分堆积成磷块岩(Papineau et al., 2010)。 华南寒武纪早期大量且广泛的磷酸盐沉积中发现了 上升流的证据,例如较低的无机碳同位素组成 ($\delta^{13}C_{earb}$)和相似的铅同位素(²⁰⁸ Pb/²⁰⁴ Pb)(Liu Deng et al., 2020)。然而,华南寒武纪早期磷块岩 中发现钡冰长石和 Eu 的正异常(>1),表明热液活 动对磷酸盐富集起到重要的作用(Zhu Bi et al., 2014; Gao Ping et al., 2018; Ye Yuntao et al., 2020)。深水相磷酸盐结核呈现类似于海水的稀土 元素分配模式、较高的 $\varepsilon_{Nd}(t)$ 值和 Y/Ho 比值(>44), 表明磷酸盐富集为海水成因(Jiang Shaoyong et

注:本文为国家自然科学基金项目(编号 41702366, 41902027)、中央高校基本科研业务费(编号 3142018025)和云南省基础研究计划项目 面上项目(编号 2019FB143)资助的成果。

收稿日期:2020-07-13;改回日期:2020-09-12;网络发表日期:2021-01-04;责任编委:任东;责任编辑:黄敏、潘静。

作者简介:杨兵,男,1986年生。硕士,工程师,主要从事地层与古生物研究工作。E-mail:yangbing0932@126.com。通讯作者:韦一,女, 1989年生。博士,讲师,主要从事地层与古生物研究及教学工作。E-mail:ostracods@126.com。

引用本文:杨兵,金承胜,刘欣,韦一. 2021. 云南昆明寒武纪早期浅水相磷块岩的氧化还原环境及成因机制. 地质学报, 95(12): 3858~ 3868, doi: 10.19762/j. cnki. dizhixuebao. 2021046. Yang Bing, Jin Chengsheng, Liu Xin, Wei Yi. 2021. Redox environment and formation mechanism of phosphorite in the early Cambrian shallow shelf, South China. Acta Geologica Sinica, 95(12): 3858~3868. al., 2007; Zhu Bi et al., 2014; Gao Ping et al., 2018)。浅水相磷块岩的沉积学研究,认为磷酸盐的 富集来源于古老地壳的风化作用(Sato et al., 2014)。由于华南寒武纪早期深部水体普遍缺氧 (Feng Lianjun et al., 2014; Jin Chengsheng et al., 2016),一些学者认为海水缺氧释放大量的磷 酸盐,然后进入氧化的海水或者孔隙水中,导致磷酸 盐富集(Shield et al., 2001; Jiang Shaoyong et al., 2007; Zhu Bi et al., 2014)。

在华南寒武纪早期地层中,浅水相沉积了较厚的磷块岩,而深水相沉积了磷结核(Sato et al., 2014; Zhu Bi et al., 2014; Gao Ping et al., 2018)。其中,云南东部寒武纪早期中谊村段磷块岩 广泛分布且大量出现(Qian Yi, 1999; Sato et al., 2014),这为研究磷块岩的沉积环境和成因机制提供 了重要的材料。本文选取云南梅树村剖面中谊村段 磷块岩为研究对象,通过对其开展磷酸盐聚集形式、黄铁矿形态学和稀土元素研究,探讨磷块岩的沉积 环境和可能的形成机制。

1 地质概况

在寒武纪早期,华南板块是由西北的扬子板块 和东南的华夏板块组成(Wang Jian et al., 2003)。 在扬子板块和华夏板块之间,发育了南华盆地。通 过寒武纪早期沉积学的研究,扬子板块可以划分为 三个沉积相区,由西北至东南主要为碳酸盐台地相、 过渡相以及深水盆地-斜坡相(Goldberg et al., 2007)。扬子板块记录了一个跨越寒武纪幸运期至 第三期的海侵-海退旋回(Goldberg et al., 2007; Wang Dan et al., 2015; Yeasmin et al., 2017),处 于幸运期的海侵主要记录于扬子地台大量发育的碳 酸盐和磷块岩沉积中。在寒武纪早期,南华盆地广 泛发育磷酸盐沉积,在浅水相和深水相分别主要发 育磷块岩和磷结核(Qian Yi, 1999; Sato et al., 2014; Zhu Bi et al., 2014; Gao Ping et al., 2018)。

本次研究的梅树村剖面位于昆明市西南约45 km的昆阳磷矿矿区内。根据华南地区早寒武世古 地理图可以看出(图1),梅树村剖面位于扬子板块 碳酸盐台地沉积区内。在梅树村剖面,下寒武统幸 运阶磷块岩主要位于朱家菁组中谊村段,该剖面岩 石地层自下而上分别为:埃迪卡拉系灯影组白岩哨 段、下寒武统朱家菁组小歪头山段、中谊村段以及大 海段(图2)。白岩哨段和小歪头山段主要由层状、 条带状藻白云岩组成。其中,白岩哨段见有硅质结 核或条带。小歪头山段顶部层位见有直径 0.1~2 cm的磷结核,为小歪头山段和中谊村段的界线识别 标志。中谊村段主要由白云质磷块岩和硅质泥岩组 成,被其间的凝灰岩层分为两段,分别为上磷矿层和 下磷矿层。下磷矿层见有大量小壳动物化石,位于 Anabarites Protohertzina 带。上磷矿层以及上覆 的大海段位于 Paragloborilus-Siphogonuchites 带 (Wen Hanjie et al., 2011)。众多学者对中谊村段 凝灰岩层开展了锆石 U-Pb 年龄的研究,本文选取 535.2±1.7 Ma (Zhu Rixiang et al., 2009)作为参 考年龄。

2 分析方法

本次从梅树村剖面中谊村段共采集了 8 块磷酸 盐岩样品,上磷矿层和下磷矿层各 4 块(图 2),其中 ZYC-1、ZYC-2、ZYC-3、ZYC-4 采自下磷矿层,ZYC-5、ZYC-6、ZYC-7、ZYC-8 采自上磷矿层。样品的粉 碎在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质实验 室完成,磷酸盐能谱测试和黄铁矿形态观测在云南 大学古生物研究院完成,稀土元素测试在武汉上谱 分析科技有限责任公司完成。

稀土元素的实验方法采用标准的硝酸-氢氟酸 消解方法(Jin Chengsheng et al., 2016)。首先,去 除磷块岩样品的风化表面,将磷块岩中新鲜的样品 敲打成小块样品,然后用莱驰碎样机将小块样品粉 碎成粉末。其次,将样品粉末置于烘箱中烘干,去掉 水分。再次,称量 50 mg 烘干的样品粉末,放入 Teflon 溶样弹中,依次加入1mL 高纯硝酸和高纯 氢氟酸,盖紧盖子,放入钢套之中,置于烘箱中,在 190℃温度下烘 24 h。然后,在溶样弹冷却之后,放 入电热板上,再在140℃温度下蒸干,加入1mL硝 酸并再次蒸干,依次添加1mL高纯硝酸、高纯水、 内标,将溶样弹放入钢套,置于烘箱中,在190℃温 度下烘12h。最后,将溶液转移到聚乙烯料瓶中, 利用 2% 硝酸稀释,以备测试。稀土元素是通过 Agilent 7700e ICP-MS 分析完成。通过标准样品 (AGV-2、BHVO-2、BCR-2 和 RGM-2)的测量分析, 稀土元素的分析精度优于 5%。稀土元素 Ce、Eu、 Pr等元素异常的计算公式分别为:Ce/Ce^{*} = Ce_N/ (Pr_N^2/Nd_N) ; Eu/Eu^{*} = Eu_N/ $(Sm_N^2 + Tb_N)^{1/3}$; Pr/ $Pr^* = 2 \times Pr_N / (Ce_N + Nd_N)$,其中 N 为澳洲页岩标 准化(Ling Hongfei et al., 2013)。黄铁矿形态观测 步骤方法是:将磷酸盐岩样品平行于层面抛光后,并



图 1 早寒武世扬子板块古地理图(据 Gao Ping et al., 2018)和磷块岩分布(据 Steiner et al., 2007) Fig. 1 Paleogeographic map of the Yangtze Block (after Gao Ping et al., 2018) and distribution of phosphorites (after Steiner et al., 2007) during Early Cambrian

1—碳酸盐台地;2—过渡带;3—斜坡-深水盆地;4—古陆;5—城市;6—条带状或透镜状磷块岩;7—颗粒状磷块岩;8—梅树村剖面
 1—Carbonate platform; 2—transitional belt; 3—slope to deep basin; 4—old land; 5—city; 6—concretionary/lenticular phosphorite;
 7—granular phosphorite; 8—Meishucun section

将其顺层磨成 2 cm×2 cm 的光面,随后将岩石抛光 面朝上,底面粘上导电胶,利用 FEI Quanta650 型扫 描电子显微镜,在背散射电子(Back Scattered Electron,BSE)模式下进行草莓状黄铁矿的辨识、扫 描和统计。为了更好地确定矿物形态,本研究对磷 块 岩 进 行 了 能 谱 分 析 (Energy Dispersive Spectrometer,EDS)。

3 实验结果

朱家菁组中谊村段磷块岩主要是由结晶氟磷酸 钙(图 3a、b)、更细小的隐晶质氟磷酸钙(图 3a、c)和 少量铁氧化物(图 3a、d)组成。磷块岩中磷酸盐形 态多样,主要呈球形、卵形以及扁球形,直径范围在 0.2~5.0 cm之间。

磷块岩中没有观察到草莓状黄铁矿和其他晶型 黄铁矿(例如自形和半自形)。磷矿层样品总稀土元 素含量在180×10⁻⁶~549×10⁻⁶之间变化(平均值 为343×10⁻⁶),下磷矿层中总稀土元素含量明显高 于上磷矿层中总稀土元素含量。磷矿层样品的稀土 元素均为"帽型"配分模式。Ce元素表现为相对稳定的负异常(Ce/Ce*值在0.50~0.82之间变化,平均值为0.70),其中下磷矿层样品的Ce/Ce*值(0.81~0.82,平均值为0.81)明显高于上磷矿层样品的Ce/Ce*值(0.50~0.66,平均值为0.59)。Eu元素基本无异常(Eu/Eu*值在0.92~1.08之间变化,平均值为0.98)。Y/Ho值在55.3~74.5之间变化(平均值为63.6)(表1)。上、下磷矿层稀土元素有明显的差异,主要是由于TOC含量的变化引起,在相同条件的海水中,有机质含量越高,对稀土元素的吸附能力越强(Ren Haili,2017)。根据LiuZe-Rui R et al. (2017)在该剖面所测试的TOC结果,显示下磷矿层样品中TOC含量普遍高于上磷矿层,因此造成上磷矿层稀土总含量等数值小于下磷矿层。

4 讨论

4.1 稀土配分模式

磷块岩中通常赋存大量的稀土元素,主要是缘



图 2 云南省昆明市梅树村剖面地层柱状图以及采样层位 (年龄参考:据 Zhu Rixiang et al.,2009)

Fig. 2 Stratigraphic column of the Meishucun section in Kunming, Yunnan Province with the sample locations (U-Pb zircon age is from Zhu Rixiang et al., 2009)

1一藻白云岩;2一含磷结核白云岩;3一凝灰岩;4一含硅质结核 白云岩;5一白云质磷块岩;6一硅质泥岩

1—Algal dolomite; 2—phosphorite nodule dolomite; 3—tuff;
4—siliceous nodule dolomite; 5—dolomitic phosphorite;
6—siliceous mudstone

于磷灰石晶格中 REE³⁺离子置换 Ca²⁺离子作用 (Kidder et al., 2003)和矿物颗粒的吸附-去吸附作 用(Chen Jianbo et al., 2015)。磷块岩中的稀土元 素特征经常被用来指示沉积环境。在成岩早期, 伴随溶解氧的变化,陆源碎屑或自生矿物在氧化 还原状态改变时重新溶解或重结晶,孔隙水的化 学成分发生变化,对自生矿物的稀土元素产生了 重要的影响,因此稀土元素的分布将会在早期成 岩阶段偏离海水型配分模式(Chen Jianbo et al., 2015)。在早期成岩阶段,在氧化-硝酸盐还原带 中,稀土元素分布特征呈现"平坦型",在铁-锰还原 带中,稀土元素分布特征呈现"帽型"或"钟型",在 甲烷还原带中,稀土元素出现重稀土元素富集 (Chen Jianbo et al., 2015)。在磷块岩中,最为常 见的稀土分布特征为"帽型"和"海水型"配分模式, 其中前者是以中稀土富集和重稀土亏损为特征,而 后者则是以重稀土富集和 Ce 元素负异常为特征 (Zhu Bi et al., 2014; Liu Ze-Rui R et al., 2017; Gao Ping et al., 2018)。

在本研究中,磷块岩样品的稀土元素特征均为 "帽型"配分模式(图 4)。研究表明,典型的"帽型" 配分模式在新元古代(Ilyin, 1998)、寒武纪早期(P Daohui et al., 2013; Zhu Bi et al., 2014) 和现代海 洋(Rasmussen et al., 1998)磷酸盐岩中非常常见。 结合草莓状黄铁矿形态学的研究,草莓状黄铁矿的 形态与海水氧化还原状态有关,一般在氧化还原界 面附近形成(Wilkin et al., 1996; Chang Huajin et al.,2011;Chang Xiaolin et al.,2020)。而当水岩界 面一直位于沉积物内部时,水体内一直处于氧化状 态,抑制初期黄铁矿晶核的形成,导致水体中没有或 很少草莓状黄铁矿,因此,Huang Yuangeng et al. (2017)将无草莓状黄铁矿作为氧化环境的证据。在 本研究中,无论是下磷矿层还是上磷矿层,所有样品 均未见到任何草莓状黄铁矿。可为磷矿层处于氧 化/次氧化的沉积环境提供辅助依据。鉴于磷块岩 沉积于氧化/次氧化沉积环境中,稀土元素分布应当 受到了早期成岩的影响。结合早期成岩过程中不同 类型的稀土元素分布特征(Chen Jianbo et al., 2015), 磷块岩应当形成于铁-锰还原带。

4.2 Ce 异常

Ce 异常主要受氧化还原条件的控制,因此其经常被用来反映海水氧化还原状态(Jiang Shaoyong et al., 2007; Zhu Bi et al., 2014; Joosu et al., 2015)。当磷块岩沉积于相对氧化的沉积环境时,海水中的 Ce³⁺氧化成 Ce⁴⁺,随后被 Fe-Mn 氧化物和 黏土颗粒等吸附,在搬运过程中形成 CeO₂沉淀下来,导致海水中的 Ce 元素呈现负异常(Xin Hong et al., 2016; Ji Qiumei et al., 2019)。元素 Ce 在氧化条件下 Ce/Ce*低于 0.5,在次氧化条件下 Ce/Ce*处于 0.6~0.9 之间,在缺氧条件下处于 0.9~1.0 之间甚至高于 1.0(Shields et al., 2001; Joosu et al., 2015)。孔隙水中 Ce/Ce*受到上覆海水氧化还原条件的影响。当上覆海水为氧化条件时,孔隙水中 Ce/Ce*随着深度的递增从< 0.5 增加到 1.0; 当上覆海水为缺氧状态时,孔隙水中 Ce/Ce*则快

Table 1

22.2

58.6

ruble r	Rate cardi content results (7710 7 of the phosphorite in the Melshacan section in Ramming, 1 and 110 mee							
样品号	ZYC-1	ZYC-2	ZYC-3	ZYC-4	ZYC-5	ZYC-6	ZYC-7	ZYC-8
La	80.5	71.6	82.3	91.1	34.0	49.7	30.9	45.5
Ce	91.3	63.4	91.4	115	19.5	35.5	22.0	27.8
Pr	15.5	10.0	14.8	19.4	4.23	6.66	4.62	7.54
Nd	68.9	41.6	63.9	85.3	17.9	26.5	18.8	33.3
Sm	12.7	7.22	12.6	16.6	3.09	4.14	3.20	6.48
Eu	2.77	1.73	2.47	3.14	0.69	0.88	0.71	1.46
Gd	16.1	10.4	15.4	19.6	4.82	6.43	4.74	9.52
Tb	2.19	1.41	2.12	2.63	0.68	0.89	0.67	1.43
Dy	13.1	8.92	12.5	15.3	4.93	6.22	4.73	10.0
Ho	2.73	2.04	2.67	3.09	1.27	1.54	1.17	2.44
Er	7.09	5.51	6.95	7.99	3.82	4.69	3.44	7.21
Tm	0.75	0.61	0.73	0.84	0.48	0.53	0.42	0.91
Yb	3.17	2.87	3.44	3.75	2.67	2.69	2.16	5.00
Lu	0.37	0.34	0.40	0.44	0.34	0.34	0.28	0.67
Υ	156	128	150	171	87.7	114	85.3	150
ΣREE	468	351	456	549	183	257	180	304
Y/Ho	57.2	62.8	56.1	55.3	69.0	74.5	72.7	61.6
Ce/Ce*	0.81	0.82	0.82	0.81	0.61	0.66	0.60	0.50
Eu/Eu*	1.03	1.08	0.93	0.92	0.97	0.93	0.98	0.98
Pr/Pr*	1.06	1.07	1.06	1.06	1.18	1.18	1.20	1.22
$\mathrm{La}_\mathrm{N}/\mathrm{Sm}_\mathrm{N}$	0.93	1.46	0.96	0.81	1.62	1.77	1.42	1.04
$\mathrm{D}y_N/\mathrm{Sm}_N$	1.31	1.57	1.26	1.17	2.03	1.91	1.88	1.97
Ba	320	323	322	323	214	260	187	144
Ba/Nd	4.64	7.76	5.04	3.79	12.0	9.82	9.99	4.33

19.5

69.4

表 1 云南省昆明市梅树村剖面磷块岩样品稀土元素测试结果($\times 10^{-6}$) Bare earth element results ($\times 10^{-6}$) of the physical province

速增加直到 1.0(Chen Jianbo et al., 2015)。

44.7

25.5

25.2

Ba/Sm

研究表明,Ce异常值可能会受到高浓度 La 元 素的影响(Bau et al., 1996)或人工计算的干扰 (Morad et al., 2001)。为了确保数据的有效性,必 须对数据进行判别。Bau et al. (1996)认为, Pr/Pr* 值可用来评估 La 元素对 Ce/Ce* 的影响程度。如 图 5a 所示, I 区代表无 Ce 异常且无 La 异常干扰; Ⅱ a 区代表无 Ce 异常但有 La 正异常干扰; Ⅱ b 代 表无 Ce 异常但有 La 负异常干扰;Ⅲa 区代表 Ce 正 异常且无 La 异常干扰;Ⅲb 区代表 Ce 负异常且无 La 异常干扰。在本研究中,所有磷块岩样品均投到 Ⅲb区(Pr/Pr*>1.06,Ce/Ce*>0.82),由此可以说 明,Ce异常值为真实值,未受到高浓度La元素的干 扰。对于人工计算误差的影响, Morad et al. (2001) 认为可以通过 La_N/Sm_N 值来判定。根据 La_N/Sm_N-Ce/Ce*图显示(图 5b),所有样品的 La_N/Sm_N 值均大 于 0.8,且 La_N/Sm_N 值与 Ce/Ce* 值之间没有相关性 (R²=0.16),说明 Ce 异常值未受到人工计算误差 的干扰。综上所述,本研究中磷块岩的 Ce 异常值 反映了真实的地球化学信息。

成岩过程可以用 Ce/Ce* 值分别与 Dy_N/Sm_N值 和总稀土元素含量之间的相关性来判别。一般而 言,在成岩过程中,Ce/Ce*值与 Dy_N/Sm_N值呈负相 关性,而 Ce/Ce*值与总稀土元素含量呈正相关性。 数据显示,Ce/Ce*与 Dy_N/Sm_N呈负相关性($R^2 = 0.80$,图 5c)。Ce/Ce*值与稀土总含量呈正相关性 ($R^2 = 0.59$,图 5d)。因此,磷块岩 Ce/Ce*值受到了 早期成岩作用的影响,这与稀土元素分布特征相吻 合(见 4.1节)。

62.9

在本研究中,Ce的负异常相对稳定,Ce/Ce*值 在 0.50~0.82 之间变化(平均值为 0.70)(表 1)。 基于磷块岩沉积于氧化/次氧化的水体,Ce/Ce*值 反映的是孔隙水而非海水中的地球化学信号。因 此,波动变化的 Ce/Ce*值反映了孔隙水贫氧的状态,这与"帽型"的稀土元素分配模式所反映的孔隙 水铁-锰还原带(见 4.1 节)相吻合。

4.3 Eu 异常

研究表明,在稀土元素的测量过程中,由于仪器的缘故,Eu 异常通常受到 Ba 元素的干扰(Shields et al., 2001)。Eu/Eu*值分别与 Ba/Nd 值和 Ba/Sm 值之间的相关性可以用来判别 Ba 元素对 Eu 异常干扰的程度。一般而言,若二者相关性较小,表明 Ba 元素对 Eu 异常的干扰则很小。在本研究中, Eu/Eu* 值均与 Ba/Nd 值($R^2 < 0.01$)和 Ba/Sm 值



图 3 云南省昆明市梅树村剖面磷块岩样品中代表性矿物的能谱分析

Fig. 3 EDS analyses of representative minerals of phosphorite in the Meishucun section in Kunming, Yunnan Province CFA—结晶氟磷酸钙;c-CFA—隐晶质氟磷酸钙;Fe—铁氧化物

CFA-Crystalline carbonate fluorapatite; c-CFA-cryptocrystallina carbonate fluorapatite; Fe-iron oxides





Fig. 4 PAAS-normalized REE patterns of phosphorites in the Meishucun section in Kunming, Yunnan Province

(R² < 0.01)没有相关性,表明 Eu/Eu* 值并未受到 Ba 元素的干扰(图 6)。

一般地,Eu 元素正异常出现在热液环境和极端的还原环境(Joosu et al., 2015)。在本研究中,磷 块岩并未见到明显的 Eu 异常(图 4),Eu/Eu* 值在 0.92~1.08之间波动(表 1),说明磷块岩未受到热 液作用的影响。

4.4 Y/Ho比值

Y 元素的地球化学行为与 Ho 元素极为相似, 它们具有相同的化合价和相似的离子半径(Joosu et





Fig. 5 Plots of Ce anomaly with various other REE parameters of phosphorites in the Meishucun section in Kunming, Yunnan Province





al.,2015),因此在不同物源中呈现不同的 Y/Ho 比 值。研究表明,在火成岩和海底热液中,Y/Ho 比值 约为 28(Bau et al., 1999; Joosu et al., 2015);在 陆源硅质碎屑中,Y/Ho比值约为25~28之间变化 (Bau et al., 1996);在海水中,Y/Ho比值在44~ 74之间变化(Bau et al., 1996)。在本研究中,磷块 岩中 Y/Ho 比值在 55.3~74.5 之间变化(平均值为 63.6),与海水 Y/Ho 比值相似,表明磷块岩中磷酸 盐来源于海水。

4.5 磷矿成因机制

研究表明,当全球海洋以缺氧为主时,Fe-P 捕 获占据了海洋表层的磷循环,从而降低了海洋表层 中的磷酸盐浓度;当全球海洋以氧化为主时,Fe-P 捕获被减弱,以致磷酸盐在陆架边缘广泛沉积 (Reinhard et al., 2017)。碳酸盐岩铀同位素证据 表明,寒武纪早期中谊村段磷块岩沉积时期,全球发 生了广泛的氧化事件,即海洋氧含量出现显著的增 加(Wei Guangyi et al., 2018)。因此,寒武纪早期 中谊村段广泛的氧化事件可能增加了海洋表层中的 磷酸盐浓度,有利于磷块岩的广泛沉积。

越来越多的研究表明,华南寒武纪早期海水氧 化还原状态呈现高度的空间差异性,即中等水深硫 化水体与表层氧化水体和深部铁化水体动态共存 (Feng Lianjun et al., 2014; Jin Chengsheng et al., 2016)。这一海水氧化还原条件可能为大量磷 块岩广泛沉积提供了条件。在深部缺氧特别是硫化 水体中,FeOOH 被还原而释放大量的磷酸盐,且硫 细菌水解多磷酸盐而释放磷酸盐,储存了大量的磷 酸盐(März et al., 2008)。华南寒武纪早期广泛发 育的上升流(Jin Chengsheng et al., 2020; Liu Deng et al., 2020),可以将深部富含磷酸盐的水体 带入海洋表层水体中,促进初级生产力的增加和藻 类的繁盛,产生大量有机质,以致微生物分解而消耗 水柱中的大量氧气,并释放大量磷酸盐。与此同时, 上升流可以将深部磷酸盐倒入氧化-次氧化水体中, 促进磷酸盐的富集。在浅水相氧化-次氧化条件下, FeOOH 吸附海水中的磷酸盐沉积到沉积物中;而 在孔隙水缺氧状态下, FeOOH 吸附的磷酸盐释放 进入孔隙水中(Bjerrum et al., 2002; Lepland et al., 2013)。当孔隙水中的磷灰石达到饱和后与 Ca²⁺,F⁻等离子结合形成氟磷酸钙并沉积于沉积物 中(图7)。这与梅树村剖面磷块岩沉积于氧化-次 氧化的沉积环境(见4.2节)和磷块岩中发现了氧化 铁(图 3)相吻合。

5 结论

通过对梅树村剖面寒武纪早期朱家箐组中谊村 段磷块岩磷酸盐聚集形式、黄铁矿形态学和稀土元 素组成的研究,得到如下结论:

(1)磷块岩主要是由结晶氟磷酸钙(CFA)、隐



图 7 云南省昆明市梅树村剖面中谊村段 磷酸盐结核成因模式图

Fig. 7 Model for the formation of phosphate nodules in the Zhongyicun Member in Meishucun Seciton in Kunming, Yunnan Province
1一浮游生物; 2一含氧有机质; 3一微生物; 4—PO4³⁻; 5—FeOOH; 6-氟磷酸钙

1—Plankton; 2—organic matter containing free oxygen;

3—bacterial; 4—PO4³⁻; 5—FeOOH; 6—carbonate fluorapatite

晶质氟磷酸钙和铁氧化物组成。

(2)稀土元素配分模式均为"帽型"配分模式,与 孔隙水中铁-锰还原带中稀土分布特征相似,表明稀 土元素受到成岩作用的影响。

(3)磷块岩中未观察到草莓状黄铁矿,Ce元素 呈现中等的负异常,表明磷块岩形成于氧化-次氧化 的沉积环境。

(4)磷块岩中 Eu 元素基本未发生异常,暗示磷 块岩未受到热液作用的影响;磷块岩中 Y/Ho 值与 海水 Y/Ho 值相似,指示磷酸盐可能来源于海水。

(5)结合全球广泛的氧化事件、华南缺氧分层的 海水化学结构和广泛发育的上升流,较高的磷酸盐 浓度和深部富含的磷酸盐浓度被上升流携带至浅水 氧化-次氧化水体中是磷块岩的广泛沉积的可能机 制之一。

致谢:感谢国家自然科学基金(41702366, 41902027)、中央高校基本科研业务费(3142018025)

和云南省基础研究计划项目面上项目(2019FB143) 的联合资助。感谢审稿人提出的宝贵意见。

References

- Algeo T J, Ingall E. 2007. Sedimentary C_{org}: P ratios, Paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric pO₂. Palaeogeogr, Palaeoclimatol, Palaeoecol, 256(3-4):130~155.
- Bau M, Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. Precambrian Research, 79(1-2): 37 ~ 55 .
- Bau M, Dulski P. 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid- Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. Chemical Geology, 155(1-2): 77~90.
- Bjerrum C J, Canfield D E. 2002. Ocean productivity before about 1.9 Gyr ago limited by phosphorus adsorption onto iron oxides. Nature,417(6885): 159~162.
- Chang Huajin, Chu Xuelei. 2011. Pyrite framboids and palaeo-ocean redox condition reconstruction. Advances in Earth Science, 26 (5): 475~481(in Chinese with English abstract).
- Chang Xiaolin, Huang Yuangeng, Chen Zhongqiang, Hou Mingcai. 2020. The microscopic analysis of pyrite framboids and application in paleo-oceanograph. Acta Sedimentologica Sinica, 38(1): 150~165(in Chinese with English abstract).
- Chen Jianbo, Algeo T J, Zhao Laishi, Chen Zhongqiang, Cao Ling, Zhang Lei, Li Yang. 2015. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China. Earth-Science Reviews, 149:181 ~202.
- Cook P J, Shergold J H. 1984. Phosphorus, phosphorites and skeletal evolution at the Precambrian-Cambrian Boundary. Nature, 308,231~236.
- Feng Lianjun, Li Chao, Huang Jing, Chang Huajin, Chu Xuelei. 2014. A sulfate control on marine mid-depth euxinia on the early Cambrian (ca. 529 Ma) Yangtze platform, South China. Precambrian Research, 246: 123~133.
- Gao Ping, He Zhiliang, Li Shuangjian, Lash G G, Li Boyuan, Huang Boyu, Yan Detian. 2018. Volcanic and hydrothermal activities recorded in phosphate nodules from the Lower Cambrian Niutitang Formation black shales in South China. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 505: 381 ~397.
- Goldberg T, Strauss H, Guo Qingjun, Liu Congqiang. 2007. Reconstructing marine redox conditionsfor the Early Cambrian Yangtze Platform: evidence from biogenic Sulphur and organic carbon isotopes. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol, 254: 175~193.
- Huang Yuangeng, Chen Zhongqiang, Paul B. Wignall, Zhao Laishi. 2017. Latest Permian to Middle Triassic redox condition variationsin ramp settings, South China: pyrite framboid evidence. Geological Society of America Bulletin, 129 (1-2): 229~243.
- Ilyin AV. 1998. Rare-earth geochemistry of 'old' phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate. Chemical Geology, 144: 243~256.
- Ji Qiumei, Lv Miao, Zhang Junming, Hu Chunlin, Zhu Maoyan. 2019. Explore the model of sedimentary geochemistry of the ediacaran phosphogenic even. a case study of the doushantuo phosphorite from different facies of the Yangtze Platform. Geological Journal of China Universities, 25(1): $68 \sim 80$ (in Chinese with English abstract).
- Jiang Shaoyong, Zhao Haixiang, Chen Yongquan, Yang Tao, Yang Jinghong, Ling Hongfei. 2007. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu

Province, China. Chemical Geology, 244(3-4): 584~604.

- Jin Chengsheng, Li Chao, Algeo T J, Planavsky N J, Cui Hao, Yang Xinglian, Zhao Yuanlong, Zhang Xingliang, Xie Shucheng. 2016. A highly redox-heterogeneous ocean in South China during the early Cambrian (529-514 Ma); implications for biota-environment co-evolution. Earth and Planetary Science Letters, 441; 38~51.
- Jin Chengsheng, Li Chao, Algeo T J. Wu Shiyong, Cheng Meng, Zhang Zihu, Shi Wei. 2020. Controls on organic matter accumulation on the early-Cambrian western Yangtze Platform, South China. Marine and Petroleum Geology, 111: 75~87.
- Joosu L, Lepland A, Kirsimae K, Romashkin A E, Roberts N M W, Martin A P, rne A E. 2015. The REE-composition and petrography of apatite in 2Ga Zaonega Formation, Russia: the environmental setting for phosphogenesis. Chemical Geology, 395: 88~107.
- Kidder D, Krishnaswamy R, Mapes R H. 2003. Elemental Mobility in phosphatic shales during concretion growth and implication for provenance analysis. Chemical Geology, 198 (3-4): 335 ~353.
- Lenton T M, Boyle R A, Poulton S W, Shields-Zhou G A, Butterfield N J. 2014. Co-evolution of eukaryotes and ocean oxygenation in the Neoproterozoic era. Nature Geoscience, 7: $257 \sim 265$.
- Lepland A, Joosu L, Kirsimäe K, Prave A R, Romashkin A E, Örne A E, Martin A P, Fallick A E, Somelar P, Üpraus K, Mänd K, Roberts N M W, Zuilen M A, Wirth R, Schreiber A. 2013. Potential influence of sulphurbacteria on Palaeoproterozoic phosphogenesis. Nature Geoscience, 7(1): 20~24.
- Ling Hongfei, Chen Xi, Li Da, Wang Dan, Shields-Zhou G A, Zhu M. 2013. Cerium anomaly variations in Ediacaran-Earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: implications foroxyge-nation of coeval shallow seawater. Precambrian Research, 225: 110~127.
- Liu Deng, Fan Qigao, Papineau D, Yu Na, Chu Yueying, Wang Hongmei, Qiu Xuan, Wang Xingjie. 2020. Precipitation of protodolomite facilitated by sulfate-reducing bacteria: the role of capsule extracellular polymeric substances. Chemical Geology, 533, 119415.
- Liu Ze-Rui R, Zhou Meifu. 2017. Meishucun phosphorite succession (SW China) records redox changes of the early Cambrian ocean. Geological Society of America Bulletin, 129 (11-12): 1554~1567.
- März C, Poulton S W, Beckmann B, Küster K, Wagner T, Kasten S. 2008. Redox sensitivity of P cycling during marine black shale formation: dynamics of sulfidic and anoxic, non-sulfidic bottom waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(15): 3703~3717.
- Morad S, Felitsyn S. 2001. Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: implication for the cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis. Sedimentary Geology, 143: 259~264.
- Papineau D. 2010. Global biogeochemical changes at both ends of the Proterozoic: insights from phosphorites. Astrobiology, 10 (2): 165~181.
- Pi Daohui, Liu Congqiang, Shields-Zhou G A, Jiang Shaoyong. 2013. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the Early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China: constraints for redox environments and origin of metal enrichments. Precambrian Research, 225: 218~229.
- Planavsky N J, Rouxel O J, Bekker A, Lalonde S V, Konhauser K Q, Reinhard C T, Lyons T W. 2010. The evolution of themarine phosphate reservoir. Nature, 467 (7319): 1088 ~1090.
- Qian Yi. 1999. Small Shelly Fossil Taxonomy and Biological Stratigraphy of China. Beijing: Science Press: 247 (in Chinese with English abstract).
- Rasmussen B, Buick R, Taylor W R. 1998. Removal of oceanic

REE by authigenic precipitation of phosphatic minerals. Earth and Planetary Science Letters, 164(1-2): 135~149.

- Reinhard C T, Planavsky N J, Gill B C, Ozaki K, Robbins L J, Lyons T W, Fischer W W, Wang Chunjiang, Cole B D, Konhauser K O. 2017. Evolution of the global phosphorus cycle. Nature, 541: 386~389.
- Ren Haili. 2017. Palaeo-sedimentary environment and enrichment mechanism of iodine for Late Sinian phosphorite from Weng'an-Fuquan of Guizhou, China. Doctoral dissertation of Guizhou University (in Chinese with English abstract).
- Sato E, Hirajima T, Kamimura K, Fujimoto Y. 2014. White mica K-Ar ages from lawsonite-blueschist facies Hakoishi sub-unit and from prehnite-pumpellyite facies Tobiishi sub-unit of the Kurosegawa belt, Kyushu, Japan. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 109: 25~270.
- Shields G, Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of cambrian phosphorites. Chemical Geology, 175: 29~48.
- Steiner M, Li Gouxiang, Qian Yi, Zhu Maoyan, Erdtmann B D. 2007. Neoproterozoic to Early Cambrian small shelly fossil assemblages and a revised biostratigraphic correlation of the Yangtze Platform (China). Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol, 254(1-2): 67~99.
- Wang Dan, Struck U, Ling Hongfei, Guo Qingjun, Shields Zhou G A, Zhu Maoyan, Yao Suping. 2015. Marine redox variations and nitrogen cycle of the early Cambrian southern margin of the Yangtze Platform, South China: evidence from nitrogen and organic carbon isotopes. Precambrian Research, 267: 209 ~226.
- Wang Jian, Li Zhengxiang. 2003. History of Neoproterozoic rift basins in South China; implications for Rodinia break-up. Precambrian Research, 122(1-4); 141~158.
- Wei Guangyi, Planavsky N J, Tarhan L G, Chen Xi, Wei Wei, Da Li, Ling Hongfei. 2018. Marine redox fluctuation as a potential trigger for the Cambrian explosion. Geology, 46 (7): 587 ~590.
- Wen Hanjie, Carignan J, Zhang Yuxu, Fan Haifeng, Cloquet C, Liu Shirong. 2011. Molybdenum isotopic records across the Precambrian-Cambrian boundary. Geology, 39(8): 775~778.
- Wilkin R, Barnes H, Brantley S. 1996. The size distribution of framboidal pyriteinmodern sediments: an indicator of redox conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(20): 3897~ 3912.
- Xin Hong, Jiang Shaoyong, Yang Jinghong, Wu Heping, Pi Daohui. 2016. Rare earth element geochemistry of phosphatic rocks in Neoproterozoic Ediacaran Doushantuo Formation in Hushan Section from the Yangtze Gorges Area, South China.

Journal of Earth Science, 27(2): 204~210.

- Yao Weihua, Li Zhengxiang, Li Wuxian, Li Xianhua. 2014. From rodinia to gondwanaland: a tale of detrital zircon provenance analyses from the southern Nanhua basin, South China. American Journal of Science, 14(1): 278~313.
- Ye Yuntao, Wang Huajian, Wang Xiaomei, Zhai Lina, Wu Chaodong, Zhang Shuichang. 2020. Elemental geochemistry of lower Cambrian phosphate nodules in Guizhou Province, South China: an integrated study by LA-ICP-MS mapping and solution ICP-MS. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 538: 109459.
- Yeasmin R, Chen Daizhao, Fu Yong, Wang Jianguo, Guo Zenghui, Guo Chuan. 2017. Climatic-oceanic forcingon the organic accumulation across the shelf during the Early Cambrian (Age 2 through 3) in the mid-upper Yangtze Block, NE Guizhou, South China. Journal of Asian Earth Sciences. 134: 365~386.
- Zhang Xingliang, Shu Degan. 2014. Causes and consequences of the Cambrian explosion. Science China: Earth Sciences, 57: 930 ~942.
- Zhu Bi, Jiang Shaoyong, Yang Jinghong, Pi Daohui, Ling Hongfei, Chen Yongquan. 2014. Rare earth element and Sr-Nd isotope geochemistry of phosphate nodules from the Lower Cambrian Niutitang Formation, NW Hunan Province, South China. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 398: 132 ~143.
- Zhu Rixiang, Li Xianhua, Hou Xianguang, Pan Yongxin, Wang Fei, Deng Chenglong, He Huaiyu. 2009. SIMS U-Pb zircon age of a tuff layer in the Meishucun section, Yunnan, southwest China: constraint on the ageof the Precambrian-Cambrian boundary. Science China Series D: Earth Science, 52 (9): 1385~1392.

参考文献

- 常华进,储雪蕾. 2011. 草莓状黄铁矿与古海洋环境恢复.地球科学进展,26(5):475~481.
- 常晓琳,黄元耕,陈中强,侯明才.2020. 沉积地层中草莓状黄铁矿 分析方法及其在古海洋学上的应用.沉积学报,38(1):150 ~165.
- 纪秋梅,吕苗,张俊明,胡春林,朱茂炎. 2019. 埃迪卡拉纪全球成磷 事件沉积地球化学模型探讨:以扬子板块不同相区陡山沱组含 磷岩层研究为实例.高校地质学报,25(1):68~80.
- 钱逸.1999.中国小壳化石分类学与生物地层学.北京:科学出版 社:247.
- 任海利. 2017.贵州瓮安-福泉地区晚震旦世成磷期沉积环境与磷块 岩中碘富集机理.贵州大学博士学位论文.

Redox environment and formation mechanism of phosphorite in the early Cambrian shallow shelf, South China

YANG ${\rm Bing^{\scriptscriptstyle 1)}}$, JIN ${\rm Chengsheng^{\scriptscriptstyle 2)}}$, LIU ${\rm Xin^{\scriptscriptstyle 3)}}$, WEI ${\rm Yi^{*4)}}$

1) China Geological Survey Cores and Samples Centre of Natural and Resources, Langfang, Hebei 065201, China;

2) Yunnan Key Laboratory for Palaeobiology, Yunnan University, Kunming, Yunnan 650091, China;

3) China Geological Survey Shenyang institute of Geology and Mineral Resources, Shenyang, Liaoning 110034, China;

4) School of Safety Engineering, North China Institute of Science and Technology, Langfang, Hebei 065201, China

* Corresponding author: ostracods@126.com

Abstract

Phosphorus is one of the key nutrient elements, which are closely associated with sedimentary environment and evolution of life. Widespread deposits of phosphorites are coeval with skeletonized animals during the Ediacaran-Cambrian transition in South China and elsewhere globally, suggesting a link between phosphorus in sedimentary environment and evolution of life. However, sedimentary environment and formation mechanism of phosphorites remains elusive. In order to explore these challenges, we investigated aggregation form of phosphate, pyrite morphology, and the composition of rare earth elements (REE) of phosphorites in the early Cambrian Meishucun profile, South China. Our results show that phosphorites are mainly composed of crystalline calcium fluorophosphates, cryptocrystalline calcium fluorophosphates, and iron oxides. The distribution of REE belongs to "hat type" mode, similar to that in the pore-water ferruginous-manganous zone, suggesting that REE is significantly affected by early diagenesis. The absence of framboid pyrite and relatively low Ce/Ce^{*} ($0.50 \sim 0.82$, average 0.70), suggest that phosphorites were deposited under oxic/dysoxic conditions. The absence of Eu abnormality $(0.92 \sim 1.08)$, average 0.98), indicates that phosphorites were not influenced by hydrothermal activity. High Y/Ho ratios of 55.3 \sim 74.5 (average 63.6) similar to those of seawater reflects that phosphate originated from seawater. In combination with widespread oceanic oxygenation, anoxic stratified ocean structure, and intensive upwelling, we infer that phosphorites resulted from high oceanic phosphate concentrations associated with oceanic oxygenation event and the large fluxes of enriched phosphate contents in reducing deep waters to oxic/dysoxic surface waters by intensive upwelling.

Key words: calcium fluorophosphate; phosphorite; rare earth element; redox conditions; Yangtze Platform