

DOI: 10.3969/j.issn.1000-0658.2022.38.099

黔东铜仁地区磷块岩型铀矿床岩石地球化学特征

王琼¹, 徐进鸿^{2,3}, 吴林锋¹, 吴承泉³, 彭松¹, 李溪遥^{3,4},
靳子茹^{3,4}, 范云飞¹, 卢平¹

(1. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局核资源地质调查院, 贵州 贵阳 550005; 2. 铜仁学院 经济管理学院, 贵州 铜仁 554300; 3. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

[摘要] 黔东铜仁地区广泛发育早寒武世黑色岩系, 已发现多个中小型含铀磷块岩型矿床, 为探究其成因, 文章选取矿化现象较好的大坳、牛角冲、溪门口和新冲等地出露的老堡组-牛蹄塘组剖面开展系统采样, 进行岩石地球化学特征研究。分析结果显示老堡组硅质岩、磷块岩和牛蹄塘组碳质页岩具有介于陆源物质和海底热液之间的 Fe_2O_3/TiO_2 、 $Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MnO)$ 、Zr/Hf、Y/Ho值, 以及相对平坦的稀土元素配分模式, 揭示铜仁地区磷块岩型铀矿形成于受陆源物质输入影响的正常海相沉积环境, 部分受到海底热液影响; 硅质岩、磷块岩和碳质页岩具有高 δU 值 (>1)、低Th/U值 (<2)、高V/(V+Ni)值 (>0.6)和明显的Ce负异常, 进一步表明这些含铀磷块岩型形成于贫氧-缺氧的还原环境。综合分析认为由于Rodinia超大陆裂解, 受大陆风化和海底热液共同作用, 在还原条件下形成了具有正常海水沉积和海底热液作用混合成因的含铀磷块岩。

[关键词] 铀矿床; 磷块岩; 老堡组; 铜仁

[文章编号] 1000-0658(2022)06-1137-15 **[中图分类号]** P595; P619.14 **[文献标志码]** A

《全国矿产资源规划(2016—2020年)》中将铀和磷均列为战略性矿产资源, 其在国防军事、核电和工农业生产等领域有着举足轻重的地位^[1-3]。磷块岩型铀矿床铀资源量在十五大铀矿床类型中位列第二^[3-4], 这些含铀磷块岩中还共生或伴生有Mo、Ni、V和REE+Y等多种战略性资源, 显示巨大的资源潜力^[3]。但是由于磷块岩中铀等金属元素的含量普遍偏低, 通常只能作为磷矿开采的副产品, 前人对磷块岩中铀的富集成矿机制的研究还不够深入。

贵州具有丰富的磷矿资源, 主要形成于晚震旦世与早寒武世^[5]。其中早寒武世成磷事件与全球广泛发育的富有机质黑色岩系有关。这套黑色岩系广泛出露于我国扬子地块、塔里木盆地和华北地块, 主要由富有机质碳质页岩、硅质岩和磷块岩构成^[6]。贵州已发现的早寒武世含铀磷块岩主要出露于遵义金沙岩孔和松林、黔南三都湾滩和铜仁坝黄等地区^[7-11]。

黔东铜仁地区广泛发育早寒武世黑色岩系, 已发现坝黄、油郎和漾头等多个中小型含

[基金项目] 铜仁学院博士科研启动基金项目(编号: trxyDH2106); 国家自然科学基金项目(编号: U1603245); 贵州省地质勘查基金项目(编号: MCHC-ZG20212206-2)联合资助。

[收稿日期] 2022-06-13 **[改回日期]** 2022-07-21

[作者简介] 王琼(1985—), 男, 山东诸城人, 高级工程师, 硕士, 主要从事地质矿产勘查研究。E-mail: gzkywq@163.com

[通信作者] 徐进鸿(1989—), 男, 贵州铜仁人, 副教授, 博士, 主要从事矿床地球化学研究。E-mail: xujinhong2011@126.com

铀磷块岩型矿床^[7-8]。最新地质资料表明这些磷块岩赋存于老堡组顶部与牛蹄塘组底部之间,磷和铀含量均超过边界品位,同时伴生 Mo、V、Ni 和 REE+Y 等多种金属元素,具有很好的综合利用前景^[7-8]。前人仅对坝黄矿床开展了岩石地球化学特征和矿物学分析^[7,12-13],未对全区开展系统研究。该地区出露于偏岩背斜东南翼的大坳、牛角冲、溪门口及新冲剖面,不仅显示具有较好的矿化现象,同时含铀地层出露完整,矿层及顶底板围岩皆发育良好,且可代表铜仁地区的地球化学特征,是研究磷块岩型铀矿的理想剖面。为此本文选择这 4 条剖面为研究对象,通过对含铀磷块岩及上下围岩样品地球化学特征的详细研究,分析他们的成岩成矿物质来源和沉积环境,初

步探讨矿床成因。

1 区域地质背景

贵州自震旦纪开始属于被动大陆边缘,古地理格局总体是西高东低,海侵方向为自东或东南向北西方向,导致西部以浅水稳定性的碳酸盐岩和碎屑岩为主,东部以较深水半活动性的陆源碎屑沉积为主^[14-15]。到早寒武世,由于 Rodinia 超大陆裂解再聚合,发生一次短暂海侵事件,形成一套高度富集 P、U、Ni、Mo、V、REE、Y 等多种成矿元素的黑色岩系,主要包括老堡组的硅质岩、磷块岩和牛蹄塘组的碳质页岩^[6,16]。由于受北北东向同沉积断裂的影响,贵州下寒武统沉积相带多呈北北东向展布(图 1)。

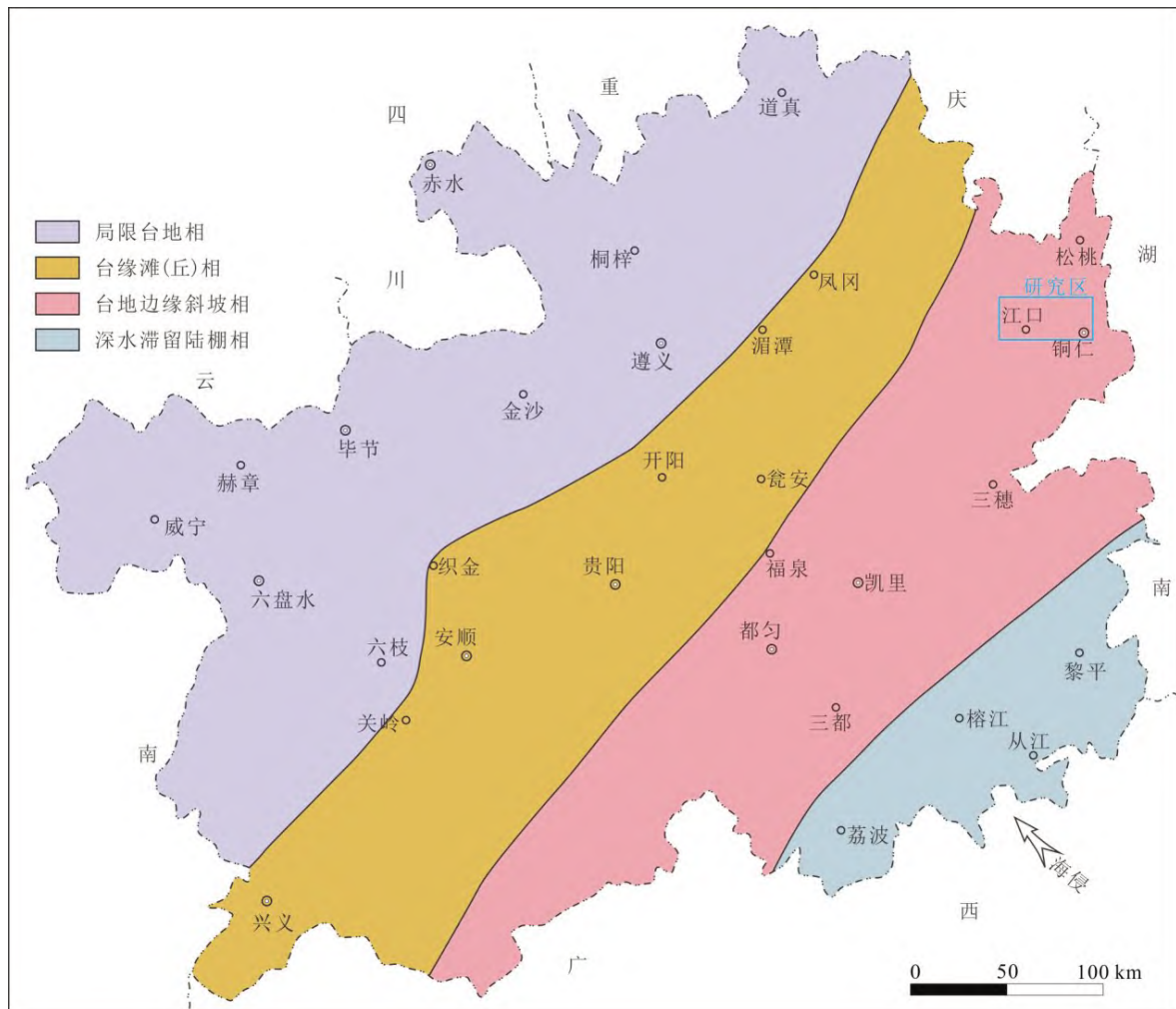


图 1 贵州晚震旦世-早寒武世岩相古地理图

Fig. 1 Lithofacies paleogeography of Guizhou in Late Sinian–Early Cambrian

铜仁位于贵州东部,其地质构造表现为一系列呈北北东向展布的褶皱构造(图2),多数褶皱的形态完整,部分褶皱因断层切割破坏而发育不全,成为“半背斜”或“半向斜”。背斜核部出露基底青白口系清水江组的灰、浅灰、深

灰色中厚层变余凝灰岩和凝灰质板岩,两翼则出露南华系南沱组灰绿色冰碛岩、震旦系陡山沱组白云岩、震旦系-寒武系老堡组硅质岩和磷块岩、下寒武统牛蹄塘组碳质页岩及变马冲组灰绿色砂页岩等。

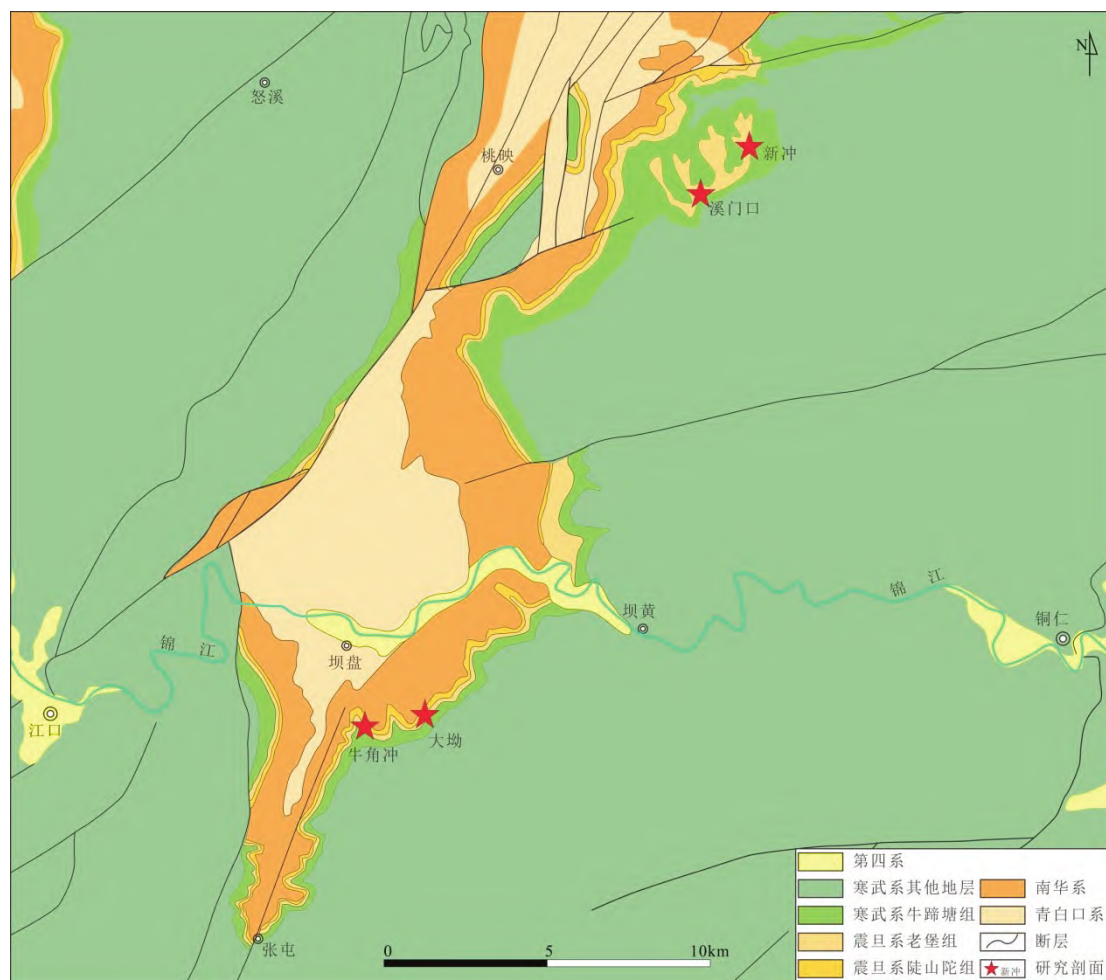


图2 铜仁地区地质简图及剖面位置(据文献[17-18]修改)

Fig. 2 Geological map of Tongren area and the sampling sites(modified after reference[17-18])

区内岩浆活动不强烈,仅在梵净山地区出露少量新元古代基-超基性岩、辉绿岩、石英钠长斑岩、白云母花岗岩和伟晶岩^[19-20]。此外区内老堡组含有多层沉积凝灰岩,厚度介于0~1.24 m之间,主要由晶屑和胶结物组成,晶屑成分主要为石英、长石,胶结物主要为火山玻璃^[21-23]。

区内含铀层位为震旦系-寒武系老堡组和下寒武统牛蹄塘组,铀矿主要产于震旦系-寒武系老堡组顶部磷块岩和下寒武统牛蹄塘组底部碳质页岩内。含铀磷块岩呈层状、似层状产出,底

板为老堡组深灰色、灰黑色薄层硅质岩夹黑色碳质黏土岩,顶板为下寒武统牛蹄塘组黑色碳质页岩,厚0.20~0.70 m,平均厚0.40 m,U质量分数为 $(200\sim 500)\times 10^{-6}$,平均值为 300×10^{-6} , P_2O_5 质量分数为13%~32%,平均值为24%;牛蹄塘组底部黑色矿化碳质页岩,厚度大,U质量分数为 $(100\sim 200)\times 10^{-6}$ 。

2 样品采集和分析方法

2.1 样品采集

本文研究的大坳、牛角冲、溪门口及新冲短

剖面均位于偏岩背斜的东南翼,出露地层由老至新依次为陡山沱组、老堡组和牛蹄塘组(图2),野外采用伽马能谱仪对4条剖面岩石进行测量,显示U质量分数分别为 $(20\sim 400)\times 10^{-6}$ 、 $(50\sim 350)\times 10^{-6}$ 、 $(50\sim 500)\times 10^{-6}$ 、 $(50\sim 550)\times 10^{-6}$,含铀层位为老堡组和牛蹄塘组,老堡组含铀磷块岩U质量分数为 $(200\sim 550)\times 10^{-6}$,牛蹄塘组底部碳质页岩U质量分数为 $(100\sim 250)\times 10^{-6}$,具有较好的矿化现象。本次研究对老堡组和牛蹄塘组岩石进行了重点取样(图3)。

大坳短剖面出露地层最全,由老至新依次为陡山沱组、老堡组和牛蹄塘组(图3a、b、c)。陡山沱组下部以灰色、浅灰色中厚层泥质白云岩为主,见黄铁矿颗粒呈团块状或星散状分布,厚3m;上部岩性为灰色、灰黑色薄-中厚层碳质黏土岩,见黄铁矿颗粒呈团块状或断续脉状分布,厚5m,顶与上覆地层老堡组呈整合接触。老堡组岩性为深灰色、灰黑色薄层硅质岩夹黑色碳质黏土岩,厚6m,顶部为含铀磷块岩层,厚0.6m,底以硅质岩的出现与下伏地层陡山沱组分界,呈整合接触。牛蹄塘组岩性以黑色碳质页岩为主,见黄铁矿结核,未见顶。该

剖面分别采集老堡组硅质岩、磷块岩和牛蹄塘组碳质页岩样品各2件。

牛角冲短剖面出露老堡组和牛蹄塘组地层(图3d)。老堡组岩性为灰黑色薄层硅质岩夹黑色碳质黏土岩,局部夹白云岩透镜体,出露厚2m,未见底;顶部为含铀磷块岩层,厚0.5m。牛蹄塘组岩性主要为黑色碳质页岩,未见顶。该剖面采集样品老堡组硅质岩1件、磷块岩2件和牛蹄塘组碳质页岩1件。

溪门口短剖面出露老堡组和牛蹄塘组地层(图3e)。老堡组岩性为灰黑色薄层硅质岩夹黑色碳质黏土岩,出露厚2m,未见底;顶部为含铀磷块岩层,厚0.4m。牛蹄塘组岩性主要为黑色碳质页岩,未见顶。该剖面采集样品老堡组硅质岩2件、磷块岩2件和牛蹄塘组碳质页岩1件。

新冲短剖面出露老堡组和牛蹄塘组地层(图3f)。老堡组岩性为灰黑色薄层硅质岩夹黑色碳质黏土岩,出露厚4m,未见底;顶部为含铀磷块岩层,厚0.5m。牛蹄塘组岩性主要为黑色碳质页岩,未见顶。该剖面采集样品老堡组硅质岩2件、磷块岩3件和牛蹄塘组碳质页岩5件。

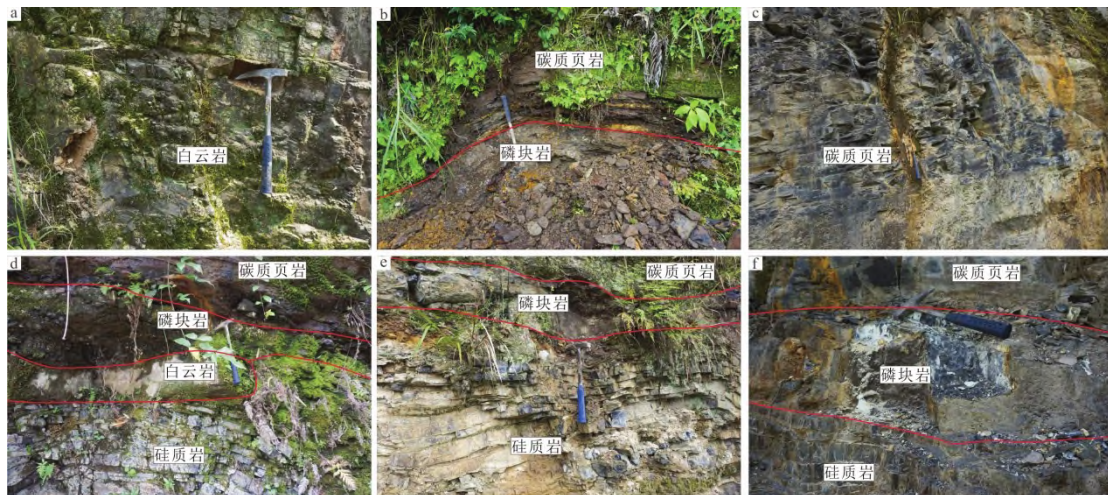


图3 大坳(a、b、c)、牛角冲(d)、溪门口(e)和新冲(f)剖面野外露头

Fig. 3 Photographs showing the outcrops for Da'ao (a, b, c), Niujiachong (d), Ximenkou (e) and Xinchong (f) sections

2.2 分析方法

在去除边部和氧化的部分后,将样品捣碎并研磨成200目粉末进行全岩地球化学分析。所有实验分析均在中国科学院地球化学研究

所矿床地球化学国家重点实验室完成。

全岩主量元素分析流程:首先将样品在80℃下烘干,然后准确称取0.4g粉末样品和4g的Li₂B₄O₇混合均匀,利用全自动电热xrFuse 6型熔

样机在 1 150~1 200 °C 下制成均匀的玻璃片,再使用 Thermo Fisher 公司生产的 ARL Perform' X 4200 型 X 射线荧光光谱仪进行主量元素的分析,分析精度优于 1%。

微量元素分析流程:准确称取 50 mg 粉末样品放入特氟龙溶样罐之中,加入 HF 和 HNO₃ 的混合酸在 190 °C 条件下消解 48 小时;冷却后取出,蒸干后加入 0.5 mL HNO₃,继续完全蒸干,加入 1 mL 0.5 μg/mL 的 Rh 内标溶液、2 mL HNO₃ 及去离子水,重新置于钢套中,放入烘箱中在 150 °C 下加热不少于 5 小时;冷却后取 0.4 mL 溶液至离心管中,加超纯水定容至 10 mL,上机测试。测试仪器为日本岛津公司生产的 Perkin-Elmer Sciex ELAN DRC-e 型 ICP-MS 分析仪,分析精度优于 10%^[24]。

3 地球化学特征

3.1 主量元素

分析结果显示老堡组硅质岩的主量元素以 SiO₂ 为主(表 1), $w(\text{SiO}_2)$ 值为 86.54%~96.50% (平均值为 93.07%);其次含有少量 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 值分别为 0.37%~6.03% (平均值为 1.98%) 和 0.68%~2.01% (平均值为 1.11%); $w(\text{MgO})$ 、 $w(\text{CaO})$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O})$ 、 $w(\text{K}_2\text{O})$ 、 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 和 $w(\text{TiO}_2)$ 值很低,最高分别为 0.39%、0.73%、0.75%、1.61%、0.10% 和 0.29%; $w(\text{MnO})$ 值绝大多数小于检出限,最高仅 0.02%; $w(\text{S})$ 值较低,为 0.02%~0.65% (平均值为 0.25%)。

老堡组磷块岩的主量元素以 SiO₂、CaO 和 P₂O₅ 为主, $w(\text{SiO}_2)$ 、 $w(\text{CaO})$ 、 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 值分别为 13.61%~24.12% (平均值为 18.61%)、34.66%~43.54% (平均值为 39.27%) 和 27.21%~32.47% (平均值为 30.00%);其次含有少量 Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、Na₂O 和 K₂O, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{MgO})$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O})$ 、 $w(\text{K}_2\text{O})$ 值分别为 1.24%~3.92% (平均值为 2.69%)、0.57%~4.21% (平均值为 2.10%)、0.11%~0.58% (平均值为 0.39%)、0.24%~1.47% (平均值为 0.74%) 和 0.23%~0.53% (平均值为 0.37%); $w(\text{MnO})$ 和 $w(\text{TiO}_2)$ 值很低,最高分别为 0.04% 和 0.09%; $w(\text{S})$ 较高,为 0.02%~1.23% (平均值为 0.37%)。此外,磷块岩具有较高的

$w(\text{BaO})$ 、 $w(\text{SrO})$ 、 $w(\text{V}_2\text{O}_5)$ 值,分别为 0.12%~0.64% (平均值为 0.37%)、0.46%~0.63% (平均值为 0.54%) 和 0.22%~0.29% (平均值为 0.26%)。

牛蹄塘组碳质页岩的主量元素以 SiO₂ 和 Al₂O₃ 为主, $w(\text{SiO}_2)$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 分别为 53.06%~74.43% (平均值为 62.92%) 和 7.58%~16.27% (平均值为 12.27%);其次含有少量 Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、P₂O₅、TiO₂ 和 BaO, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{MgO})$ 、 $w(\text{CaO})$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O})$ 、 $w(\text{K}_2\text{O})$ 、 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 、 $w(\text{TiO}_2)$ 、 $w(\text{BaO})$ 值分别为 0.62%~7.94% (平均值为 3.16%)、0.44%~1.43% (平均值为 0.86%)、0.04%~3.16% (平均值为 0.66%)、0.77%~3.27% (平均 2.17%)、2.26%~3.87% (平均值为 3.05%)、0.06%~0.26% (平均值为 0.11%)、0.63%~1.22% (平均值为 0.93%) 和 0.75%~1.11% (平均值为 0.93%); $w(\text{MnO})$ 值很低,最高仅为 0.04%。 $w(\text{S})$ 值较高,为 0.04%~0.57% (平均值为 0.29%)。此外样品 XC-3 碳质页岩中还具有较高的 $w(\text{V}_2\text{O}_5)$ 值,含量为 0.64%。

3.2 微量元素

老堡组硅质岩中微量元素质量分数均非常低(表 2),仅 $w(\text{V})$ 值相对较高,为 $(76.4 \sim 1\ 112) \times 10^{-6}$ (平均值为 420×10^{-6}); $w(\text{U})$ 值非常低,仅为 $(3.32 \sim 13.6) \times 10^{-6}$ (平均值为 6.84×10^{-6})。老堡组磷块岩中发生明显富集的元素为 U、V、Sr 和 Ba, $w(\text{U})$ 、 $w(\text{V})$ 、 $w(\text{Sr})$ 、 $w(\text{Ba})$ 分别为 $(143 \sim 461) \times 10^{-6}$ (平均值为 325×10^{-6})、 $(274 \sim 1\ 551) \times 10^{-6}$ (平均值为 $1\ 101 \times 10^{-6}$)、 $(3\ 364 \sim 5\ 288) \times 10^{-6}$ (平均值为 $4\ 480 \times 10^{-6}$) 和 $(617 \sim 6\ 384) \times 10^{-6}$ (平均值为 $2\ 588 \times 10^{-6}$);较为富集的元素为 Cr、Y、Mo 和 Pb, $w(\text{Cr})$ 、 $w(\text{Y})$ 、 $w(\text{Mo})$ 、 $w(\text{Pb})$ 值分别为 $(35.2 \sim 1\ 158) \times 10^{-6}$ (平均值为 555×10^{-6})、 $(252 \sim 711) \times 10^{-6}$ (平均值为 505×10^{-6})、 $(12.2 \sim 349) \times 10^{-6}$ (平均值为 106×10^{-6}) 和 $(40.4 \sim 158) \times 10^{-6}$ (平均值为 107×10^{-6})。

牛蹄塘组碳质页岩中 $w(\text{U})$ 值为 $(15.6 \sim 70.3) \times 10^{-6}$ (平均值为 40.4×10^{-6})。V 和 Ba 发生明显富集, $w(\text{V})$ 、 $w(\text{Ba})$ 值分别为 $(173 \sim 4\ 179) \times 10^{-6}$ (平均值为 $1\ 452 \times 10^{-6}$) 和

(2 298~9 260) × 10⁻⁶ (平均值为 5 401 × 10⁻⁶)。为 113 × 10⁻⁶)、(43.0~199) × 10⁻⁶ (平均值为 102 × 10⁻⁶)、(89.5~249) × 10⁻⁶ (平均值为 184 × 10⁻⁶) 和 (19.7~370) × 10⁻⁶ (平均值为 152 × 10⁻⁶)。

Cr、Ni、Sr、Zr 和 Mo 也相对富集, w(Cr)、w(Ni)、w(Sr)、w(Zr)、w(Mo) 值分别为 (85.7~194) × 10⁻⁶ (平均值为 134 × 10⁻⁶)、(32.3~301) × 10⁻⁶ (平均值为

表 1 铜仁地区硅质岩、磷块岩和碳质页岩的主量元素分析结果 w(B)/%

Table 1 Major element contents (%) for siliceous rock, phosphorite and carbonaceous shale in Tongren area

| 样号 | 岩性 | 剖面 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | MnO | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | S | BaO | SrO | V ₂ O ₅ | LOI | SUM |
|--------|-----|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------------------|------------------|------|-------------------------------|------------------|------|------|------|-------------------------------|-------|--------|
| NJC-1 | | 牛角冲 | 95.48 | 0.47 | 0.73 | 0.39 | 0.73 | 0.40 | 0.10 | 0.01 | 0.10 | 0.07 | 0.25 | / | / | / | 1.99 | 100.71 |
| XC-1 | | 新冲 | 93.42 | 0.96 | 0.74 | 0.06 | 0.21 | 0.24 | 0.21 | / | 0.07 | 0.19 | 0.08 | / | / | / | 3.79 | 99.97 |
| XC-6 | | | 86.54 | 6.03 | 2.01 | 0.38 | 0.06 | 0.75 | 1.61 | / | 0.09 | 0.29 | 0.65 | / | / | / | 2.18 | 100.59 |
| XMK-3 | 硅质岩 | 溪门口 | 96.50 | 0.38 | 0.83 | 0.13 | 0.17 | 0.01 | 0.05 | / | 0.08 | 0.03 | 0.03 | / | / | / | 1.25 | 99.45 |
| XMK-1 | | | 96.32 | 0.37 | 0.68 | 0.13 | 0.19 | 0.03 | 0.04 | / | 0.06 | 0.02 | 0.02 | / | / | / | 1.40 | 99.26 |
| DA-2 | | 大坳 | 89.96 | 2.70 | 1.47 | 0.14 | 0.05 | 0.24 | 0.88 | 0.02 | 0.05 | 0.18 | 0.52 | / | / | / | 2.57 | 98.78 |
| DA-3 | | | 96.33 | 0.50 | 0.80 | 0.02 | 0.14 | 0.22 | 0.10 | / | 0.07 | 0.04 | 0.05 | / | / | / | 1.58 | 99.85 |
| NJC-3 | | 牛角冲 | 18.81 | 2.82 | 0.87 | 0.46 | 41.14 | 0.73 | 0.45 | 0.01 | 30.60 | 0.03 | 0.03 | | 0.63 | 0.29 | 3.49 | 100.37 |
| NJC-4 | | | 13.61 | 3.54 | 0.57 | 0.46 | 43.54 | 1.47 | 0.50 | 0.01 | 31.73 | 0.09 | 0.02 | / | 0.54 | / | 4.28 | 100.36 |
| XC-2 | | | 19.07 | 2.30 | 1.71 | 0.38 | 38.86 | 0.80 | 0.38 | / | 28.77 | 0.07 | 1.23 | 0.64 | 0.49 | 0.27 | 5.08 | 100.03 |
| XC-2-1 | | 新冲 | 21.21 | 3.50 | 1.09 | 0.37 | 35.51 | 0.72 | 0.29 | / | 27.78 | 0.08 | 0.88 | 0.58 | 0.52 | 0.24 | 5.72 | 98.48 |
| XC-8 | 磷块岩 | | 17.89 | 1.24 | 2.62 | 0.40 | 41.50 | 0.81 | 0.31 | 0.04 | 30.62 | 0.03 | 0.29 | 0.23 | 0.57 | 0.22 | 3.33 | 100.09 |
| XMK-2 | | 溪门口 | 17.22 | 1.63 | 2.75 | 0.47 | 41.50 | 0.26 | 0.32 | / | 31.58 | 0.02 | 0.03 | 0.12 | 0.48 | 0.29 | 3.07 | 99.74 |
| XMK-5 | | | 20.92 | 2.47 | 2.97 | 0.58 | 36.79 | 0.24 | 0.53 | / | 29.58 | 0.07 | 0.08 | 0.29 | 0.46 | 0.29 | 4.35 | 99.61 |
| DA-4 | | 大坳 | 14.16 | 3.92 | 1.49 | 0.40 | 40.31 | 0.82 | 0.35 | 0.01 | 32.47 | 0.02 | 0.18 | / | / | / | 5.19 | 99.34 |
| DA-5 | | | 24.12 | 3.06 | 4.21 | 0.11 | 34.66 | 0.59 | 0.23 | / | 27.21 | 0.03 | 0.07 | / | 0.60 | / | 4.82 | 99.69 |
| NJC-5 | | 牛角冲 | 64.98 | 14.24 | 1.21 | 0.97 | 0.41 | 2.41 | 3.64 | / | 0.08 | 0.90 | 0.08 | / | / | / | 10.74 | 99.66 |
| XC-3 | | | 62.85 | 16.27 | 0.81 | 1.02 | 0.11 | 2.52 | 3.87 | / | 0.08 | 1.22 | 0.32 | 0.75 | / | 0.64 | 9.24 | 99.71 |
| XC-4 | | | 65.51 | 14.68 | 1.02 | 0.75 | 0.10 | 3.27 | 3.19 | / | 0.08 | 1.04 | 0.21 | / | / | / | 9.76 | 99.60 |
| XC-5 | | 新冲 | 58.08 | 12.58 | 4.60 | 0.70 | 0.08 | 2.55 | 3.14 | 0.01 | 0.09 | 0.96 | 0.38 | / | / | / | 17.09 | 100.25 |
| XC-9 | 页岩 | | 53.06 | 10.99 | 7.94 | 1.43 | 3.16 | 2.63 | 2.27 | 0.04 | 0.26 | 0.65 | 0.57 | / | / | / | 17.44 | 100.44 |
| XC-10 | | | 67.14 | 10.01 | 3.95 | 0.66 | 0.04 | 1.54 | 2.26 | 0.01 | 0.10 | 0.63 | 0.38 | / | / | / | 13.63 | 100.35 |
| XMK-4 | | 溪门口 | 74.43 | 7.58 | 0.62 | 0.44 | 0.07 | 0.77 | 2.53 | / | 0.06 | 1.14 | 0.15 | 1.11 | / | / | 11.18 | 100.08 |
| DA-7 | | 大坳 | 60.82 | 12.85 | 0.70 | 0.71 | 0.10 | 2.67 | 3.38 | / | 0.08 | 1.08 | 0.04 | / | / | / | 16.32 | 98.75 |
| DA-8 | | | 57.81 | 11.97 | 5.39 | 0.92 | 0.04 | 1.51 | 3.14 | 0.01 | 0.08 | 0.75 | 0.46 | / | / | / | 18.22 | 100.29 |

注: /表示低于检出限。

3.3 稀土元素

老堡组硅质岩中稀土元素含量较低(表 2), w(ΣREE) 值为 (6.04~71.6) × 10⁻⁶ (平均值为 29.6 × 10⁻⁶)。w(LREE)/w(HREE) 值为 2.10~6.66 (平均值为 3.55), (La/Yb)_N 值为 0.19~0.73 (平均值为 0.36), 轻重稀土元素分异不明显。(La/Sm)_N 值为 0.29~1.00 (平均值为

0.57), 轻稀土元素分异不明显。(Gd/Yb)_N 值为 0.67~1.04 (平均值为 0.82), 重稀土元素分异不明显。δEu 值为 0.86~1.19 (平均值为 1.05), δCe 值为 0.48~0.84 (平均值为 0.64), 在澳大利亚后太古代页岩(PAAS)标准化配分模式图上, 具有相对平坦的配分模式图和明显的 Ce 负异常(图 4)。

表 2 铜仁地区硅质岩、磷块岩和碳质页岩的微量及稀土元素分析结果 $w(B)/10^{-6}$
 Table 2 Trace element and REE contents (10^{-6}) of siliceous rock, phosphorite and carbonaceous shale in Tongren area

| 样号 | 岩性 | 剖面 | Li | Be | Sc | V | Cr | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Cs |
|--------|-----|-----|------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NJC-1 | | 牛角冲 | 5.15 | 0.096 | 0.421 | 84.5 | 569 | 2.11 | 35.8 | 21.2 | 49.2 | 0.545 | 0.413 | 5.60 | 2.85 | 67.0 | 3.21 | 6.80 | 0.565 | 32.2 | 0.267 | 0.680 | 0.005 | 0.246 | 0.795 | 1.21 |
| XC-1 | | 新冲 | 4.97 | 0.391 | 1.19 | 131 | 490 | 1.87 | 19.5 | 56.0 | 16.3 | 1.32 | 0.392 | 5.30 | 7.80 | 30.6 | 18.3 | 36.3 | 1.17 | 26.5 | 0.420 | 0.313 | 0.003 | 0.304 | 0.690 | 0.565 |
| XC-6 | | | 19.9 | 1.25 | 5.24 | 76.4 | 312 | 3.61 | 12.4 | 48.0 | 36.3 | 9.02 | 0.758 | 11.9 | 59.5 | 143 | 15.1 | 76.8 | 6.34 | 19.9 | 0.203 | 0.529 | 0.038 | 1.68 | 1.11 | 3.09 |
| XMK-3 | 硅质岩 | 溪门口 | 1.31 | 0.138 | 0.184 | 971 | 386 | 1.82 | 21.7 | 32.8 | 20.9 | 0.835 | 0.491 | 3.49 | 3.20 | 47.9 | 5.75 | 8.10 | 0.560 | 39.9 | 0.321 | 0.665 | 0.001 | 0.006 | 0.620 | 0.264 |
| XMK-1 | | | 1.15 | 0.130 | 0.187 | 1112 | 400 | 1.96 | 22.0 | 24.7 | 24.6 | 0.910 | 0.436 | 2.67 | 3.13 | 39.7 | 2.91 | 7.35 | 0.575 | 42.8 | 0.283 | 1.00 | 0.001 | 0.027 | 0.550 | 0.267 |
| DA-2 | | 大坳 | 13.7 | 0.494 | 3.46 | 116 | 417 | 3.63 | 44.4 | 27.4 | 40.1 | 3.94 | 0.759 | 13.0 | 24.7 | 50.7 | 16.5 | 35.5 | 2.37 | 24.6 | 0.409 | 0.385 | 0.009 | 0.607 | 1.25 | 2.61 |
| DA-3 | | | 6.65 | 0.150 | 0.590 | 100 | 623 | 2.21 | 14.4 | 22.6 | 10.1 | 0.660 | 0.329 | 4.94 | 3.08 | 35.4 | 8.60 | 25.0 | 0.930 | 35.6 | 0.195 | 0.257 | 0.001 | 0.174 | 0.560 | 0.409 |
| NJC-3 | | 牛角冲 | 27.1 | 3.22 | 2.37 | 1551 | 1158 | 11.4 | 55.0 | 74.4 | 102 | 9.39 | 0.962 | 30.3 | 19.4 | 5288 | 457 | 31.2 | 1.23 | 20.0 | 2.47 | 3.32 | 0.004 | 0.295 | 2.85 | 3.26 |
| NJC-4 | | | 8.56 | 1.64 | 1.66 | 274 | 35.2 | 9.15 | 66.8 | 68.0 | 53.1 | 7.56 | 0.553 | 10.1 | 15.1 | 4509 | 252 | 32.9 | 5.56 | 12.2 | 1.16 | 2.72 | 0.011 | 1.89 | 0.641 | 1.70 |
| XC-2 | | | 26.5 | 2.89 | 4.03 | 1501 | 916 | 3.55 | 103 | 98.8 | 71.4 | 8.64 | 1.21 | 182 | 18.9 | 4326 | 661 | 20.8 | 0.603 | 349 | 0.671 | 6.77 | 0.005 | 0.244 | 4.55 | 1.20 |
| XC-2-1 | | 新冲 | 22.4 | 3.76 | 3.61 | 1368 | 503 | 4.61 | 72.2 | 45.6 | 82.1 | 6.60 | 1.05 | 89.5 | 13.9 | 4535 | 502 | 19.8 | 0.397 | 81.9 | 0.760 | 41.9 | 0.003 | 0.332 | 1.35 | 0.758 |
| XC-8 | 磷块岩 | | 22.3 | 1.41 | 3.37 | 1232 | 532 | 10.3 | 79.8 | 48.6 | 130 | 7.73 | 1.09 | 131 | 15.2 | 4876 | 635 | 20.1 | 0.767 | 214 | 0.378 | 5.73 | 0.015 | 0.221 | 3.03 | 0.821 |
| XMK-2 | | 溪门口 | 19.0 | 1.45 | 1.72 | 1465 | 538 | 7.91 | 65.6 | 34.0 | 44.2 | 8.84 | 0.825 | 79.4 | 14.3 | 3462 | 472 | 13.7 | 1.01 | 24.9 | 0.910 | 6.05 | 0.003 | 0.034 | 2.18 | 0.654 |
| XMK-5 | | | 32.2 | 2.28 | 2.74 | 1464 | 744 | 3.54 | 35.4 | 31.0 | 24.1 | 11.4 | 1.12 | 73.1 | 22.1 | 3364 | 711 | 23.2 | 1.66 | 37.2 | 0.947 | 7.93 | 0.014 | 0.580 | 2.37 | 1.03 |
| DA-4 | | 大坳 | 23.5 | 3.58 | 2.73 | 943 | 306 | 25.4 | 72.1 | 88.9 | 157 | 7.62 | 0.827 | 20.4 | 14.2 | 5156 | 526 | 23.7 | 0.983 | 27.7 | 0.453 | 4.77 | 0.008 | 0.529 | 1.50 | 1.45 |
| DA-5 | | | 12.9 | 5.35 | 2.63 | 485 | 183 | 3.59 | 71.2 | 84.3 | 181 | 5.28 | 0.715 | 45.9 | 9.97 | 5112 | 372 | 32.8 | 2.39 | 35.1 | 0.512 | 5.59 | 0.003 | 0.700 | 4.13 | 1.09 |
| NJC-5 | | 牛角冲 | 43.9 | 2.78 | 12.0 | 4179 | 194 | 1.79 | 74.3 | 12.3 | 22.9 | 20.3 | 1.59 | 7.71 | 106 | 123 | 38.0 | 218 | 13.4 | 19.7 | 2.37 | 0.316 | 0.027 | 3.43 | 10.5 | 13.8 |
| XC-3 | | | 44.2 | 5.11 | 12.1 | 3561 | 172 | 2.17 | 64.9 | 21.3 | 125 | 25.0 | 1.40 | 46.9 | 126 | 99.4 | 30.6 | 249 | 15.8 | 370 | 1.81 | 0.883 | 0.028 | 3.47 | 8.34 | 7.81 |
| XC-4 | | | 27.4 | 3.23 | 7.33 | 492 | 159 | 2.15 | 42.6 | 12.7 | 36.9 | 18.7 | 1.01 | 27.1 | 85.7 | 90.2 | 10.1 | 221 | 13.9 | 35.4 | 1.32 | 0.184 | 0.033 | 3.02 | 2.53 | 4.89 |
| XC-5 | | 新冲 | 36.4 | 3.71 | 10.4 | 408 | 124 | 12.4 | 159 | 33.9 | 22.7 | 18.0 | 1.12 | 46.0 | 94.1 | 73.7 | 32.8 | 174 | 12.7 | 156 | 1.20 | 0.590 | 0.027 | 2.89 | 4.61 | 5.50 |
| XC-9 | 页岩 | | 22.7 | 2.55 | 11.9 | 471 | 125 | 19.0 | 301 | 67.9 | 279 | 14.4 | 0.989 | 129 | 74.0 | 199 | 61.9 | 143 | 10.1 | 201 | 1.03 | 9.51 | 0.049 | 2.53 | 7.45 | 3.48 |
| XC-10 | | | 23.8 | 2.38 | 8.42 | 173 | 85.7 | 9.76 | 32.3 | 57.1 | 23.7 | 13.9 | 1.05 | 18.3 | 81.6 | 43.0 | 23.7 | 89.5 | 7.10 | 90.3 | 0.552 | 0.559 | 0.027 | 2.09 | 1.14 | 5.37 |
| XMK-4 | | 溪门口 | 15.8 | 1.18 | 7.30 | 556 | 102 | 2.32 | 48.4 | 15.2 | 19.0 | 11.5 | 1.37 | 42.4 | 69.7 | 136 | 32.0 | 248 | 15.5 | 174 | 2.17 | 0.707 | 0.027 | 3.38 | 10.0 | 1.83 |
| DA-7 | | 大坳 | 45.5 | 3.05 | 11.4 | 1195 | 129 | 1.89 | 100 | 17.8 | 25.4 | 22.3 | 1.26 | 18.7 | 93.0 | 73.4 | 53.1 | 235 | 14.7 | 121 | 4.15 | 0.556 | 0.026 | 3.08 | 22.3 | 8.54 |
| DA-8 | | | 33.7 | 3.21 | 9.00 | 585 | 98.5 | 11.8 | 83.8 | 63.0 | 18.5 | 18.3 | 1.28 | 35.9 | 101 | 46.2 | 26.0 | 113 | 9.28 | 119 | 2.11 | 0.520 | 0.030 | 2.80 | 6.82 | 10.9 |

注: /表示低于检出限。

表 2(续)

| 样号 | 岩性 | 剖面 | Ba | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Hf | Ta | W | Tl | Pb | Bi | Th | U |
|--------|-----|-----|-------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| NJC-1 | | 牛角冲 | 279 | 1.11 | 1.76 | 0.364 | 1.72 | 0.393 | 0.094 | 0.439 | 0.075 | 0.479 | 0.103 | 0.281 | 0.041 | 0.256 | 0.036 | 0.112 | 0.027 | 1.59 | 0.625 | 3.23 | 0.003 | 0.313 | 3.75 |
| XC-1 | | 新冲 | 608 | 4.95 | 7.80 | 1.61 | 8.35 | 2.28 | 0.530 | 2.79 | 0.440 | 2.88 | 0.645 | 1.83 | 0.278 | 1.86 | 0.289 | 0.685 | 0.084 | 1.36 | 0.362 | 2.63 | 0.011 | 1.12 | 4.29 |
| XC-6 | | | 3 549 | 15.9 | 26.7 | 3.40 | 13.5 | 2.31 | 0.409 | 2.18 | 0.382 | 2.55 | 0.550 | 1.59 | 0.245 | 1.61 | 0.232 | 2.15 | 0.475 | 1.86 | 1.04 | 5.21 | 0.077 | 6.85 | 3.47 |
| XMK-3 | 硅质岩 | 溪门口 | 640 | 1.60 | 1.66 | 0.402 | 1.86 | 0.477 | 0.129 | 0.550 | 0.099 | 0.675 | 0.154 | 0.463 | 0.070 | 0.472 | 0.068 | 0.071 | 0.017 | 1.65 | 0.439 | 3.92 | 0.044 | 0.186 | 13.6 |
| XMK-1 | | | 558 | 1.09 | 1.50 | 0.280 | 1.23 | 0.297 | 0.077 | 0.338 | 0.059 | 0.406 | 0.094 | 0.281 | 0.045 | 0.305 | 0.047 | 0.074 | 0.022 | 1.89 | 0.484 | 3.99 | 0.020 | 0.184 | 11.7 |
| DA-2 | | 大坳 | 722 | 9.04 | 12.5 | 2.10 | 8.89 | 1.93 | 0.461 | 2.17 | 0.369 | 2.48 | 0.562 | 1.63 | 0.249 | 1.67 | 0.261 | 0.927 | 0.181 | 1.47 | 0.380 | 5.08 | 0.022 | 2.55 | 4.53 |
| DA-3 | | | 633 | 2.17 | 2.71 | 0.615 | 3.11 | 0.850 | 0.221 | 1.07 | 0.174 | 1.19 | 0.273 | 0.805 | 0.125 | 0.855 | 0.135 | 0.254 | 0.045 | 2.48 | 0.212 | 1.84 | / | 0.500 | 3.32 |
| NJC-3 | | 牛角冲 | 945 | 171 | 115 | 36.7 | 166 | 38.1 | 9.79 | 47.6 | 7.22 | 46.0 | 10.1 | 27.2 | 3.70 | 21.1 | 2.95 | 1.09 | 0.179 | 0.409 | 1.12 | 82.5 | 0.063 | 1.01 | 252 |
| NJC-4 | | | 965 | 76.5 | 99.8 | 18.6 | 82.1 | 18.8 | 4.24 | 23.4 | 3.51 | 22.3 | 4.81 | 12.5 | 1.53 | 8.11 | 1.13 | 1.04 | 0.327 | 0.286 | 0.981 | 40.4 | 0.103 | 1.52 | 143 |
| XC-2 | | | 6 384 | 237 | 156 | 45.4 | 209 | 48.6 | 13.4 | 64.0 | 9.62 | 62.7 | 14.0 | 37.9 | 5.18 | 29.8 | 4.13 | 1.20 | 0.182 | 0.423 | 1.71 | 133 | 0.080 | 1.21 | 459 |
| XC-2-1 | | 新冲 | 5 198 | 182 | 117 | 37.5 | 170 | 40.3 | 10.6 | 50.8 | 7.45 | 48.9 | 10.7 | 28.6 | 3.90 | 22.8 | 3.15 | 0.960 | 0.140 | 0.280 | 1.13 | 123 | 0.045 | 0.786 | 461 |
| XC-8 | 磷块岩 | | 2 170 | 244 | 147 | 47.6 | 216 | 50.3 | 12.8 | 63.5 | 9.53 | 61.7 | 13.5 | 36.3 | 4.83 | 26.7 | 3.76 | 1.20 | 0.190 | 0.373 | 0.970 | 64.5 | 0.060 | 2.37 | 219 |
| XMK-2 | | 溪门口 | 1 354 | 171 | 106 | 35.8 | 165 | 36.7 | 8.83 | 43.6 | 6.87 | 45.7 | 9.88 | 27.1 | 3.55 | 20.9 | 2.86 | 1.19 | 0.182 | 0.488 | 1.30 | 158 | 0.072 | 0.919 | 421 |
| XMK-5 | | | 2 881 | 252 | 137 | 47.3 | 216 | 47.0 | 11.4 | 59.6 | 9.58 | 65.9 | 14.7 | 41.4 | 5.43 | 32.2 | 4.35 | 1.76 | 0.248 | 0.689 | 1.44 | 139 | 0.100 | 0.994 | 373 |
| DA-4 | | 大坳 | 950 | 191 | 110 | 38.2 | 175 | 41.2 | 10.0 | 53.9 | 8.33 | 53.7 | 11.8 | 32.2 | 4.43 | 25.2 | 3.58 | 1.17 | 0.183 | 0.285 | 1.25 | 127 | 0.078 | 0.639 | 317 |
| DA-5 | | | 617 | 115 | 97.4 | 25.1 | 120 | 31.2 | 7.47 | 38.4 | 6.01 | 38.9 | 8.45 | 23.6 | 3.33 | 19.9 | 2.91 | 0.964 | 0.173 | 0.282 | 0.943 | 108 | 0.028 | 1.13 | 331 |
| NJC-5 | | 牛角冲 | 2 687 | 43.6 | 66.7 | 8.63 | 29.7 | 4.78 | 0.961 | 4.41 | 0.718 | 4.85 | 1.11 | 3.35 | 0.502 | 3.23 | 0.478 | 5.53 | 0.955 | 1.45 | 1.80 | 31.9 | 0.307 | 9.68 | 33.7 |
| XC-3 | | | 7 046 | 53.9 | 64.1 | 7.21 | 19.1 | 1.85 | 0.457 | 2.24 | 0.405 | 3.09 | 0.781 | 2.58 | 0.419 | 2.82 | 0.431 | 6.14 | 1.14 | 2.63 | 7.19 | 66.9 | 0.301 | 6.90 | 26.0 |
| XC-4 | | | 7 064 | 32.4 | 49.4 | 5.07 | 14.6 | 1.59 | 0.323 | 1.38 | 0.205 | 1.26 | 0.295 | 1.02 | 0.171 | 1.26 | 0.196 | 5.59 | 0.939 | 1.88 | 2.26 | 40.3 | 0.247 | 5.35 | 15.6 |
| XC-5 | | 新冲 | 5 248 | 40.7 | 70.1 | 7.69 | 25.9 | 3.38 | 0.675 | 3.29 | 0.566 | 3.79 | 0.866 | 2.55 | 0.386 | 2.49 | 0.370 | 4.32 | 0.821 | 1.73 | 2.82 | 55.4 | 0.221 | 8.71 | 58.5 |
| XC-9 | 页岩 | | 6 727 | 40.5 | 68.7 | 8.37 | 33.7 | 7.24 | 1.51 | 7.84 | 1.17 | 7.26 | 1.63 | 4.55 | 0.645 | 3.99 | 0.598 | 3.61 | 0.670 | 1.48 | 4.50 | 47.9 | 0.222 | 9.21 | 70.3 |
| XC-10 | | | 4 507 | 24.6 | 46.1 | 5.07 | 18.5 | 3.50 | 0.755 | 3.18 | 0.515 | 3.25 | 0.704 | 2.05 | 0.308 | 2.02 | 0.295 | 2.29 | 0.476 | 1.52 | 2.75 | 29.5 | 0.309 | 7.21 | 31.3 |
| XMK-4 | | 溪门口 | 9 260 | 45.7 | 77.5 | 9.69 | 34.8 | 4.82 | 0.892 | 4.02 | 0.631 | 4.18 | 0.913 | 2.68 | 0.415 | 2.87 | 0.409 | 6.57 | 1.08 | 1.87 | 1.16 | 52.3 | 0.320 | 14.7 | 30.8 |
| DA-7 | | 大坳 | 3 017 | 44.8 | 69.5 | 9.22 | 33.9 | 6.39 | 1.20 | 6.28 | 0.986 | 6.49 | 1.48 | 4.28 | 0.621 | 3.92 | 0.583 | 5.96 | 0.976 | 1.83 | 2.92 | 80.1 | 0.268 | 12.1 | 59.0 |
| DA-8 | | | 2 298 | 31.8 | 55.1 | 6.10 | 20.8 | 2.98 | 0.572 | 2.78 | 0.475 | 3.17 | 0.721 | 2.22 | 0.349 | 2.29 | 0.349 | 2.82 | 0.655 | 1.90 | 4.06 | 53.8 | 0.472 | 6.68 | 33.2 |

注：/表示低于检出限。

老堡组磷块岩中稀土含量很高, $w(\Sigma\text{REE})$ 值为 $(377\sim 945) \times 10^{-6}$ (平均值为 721×10^{-6})。 $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 值为 2.80~3.88 (平均值为 3.22), $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值为 0.43~0.70 (平均值为 0.59), 轻重稀土分异不明显。 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值为 0.54~0.78 (平均值为 0.66), 轻稀土元素分异不明显。 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 值为 1.12~1.75 (平均值为 1.36), 重稀土元素分异不明显。 δEu 值为 0.95~1.13 (平均 1.04), δCe 值为 0.29~0.61 (平均值为 0.38), 在澳大利亚后太古代页岩 (PAAS) 标准化配分模式图上, 具有相对平坦的配分模式图和明显的 Ce 负异常 (图 4)。

牛蹄塘组碳质页岩中稀土含量较高, $w(\Sigma\text{REE})$ 值为 $(109\sim 190) \times 10^{-6}$ (平均值为 156×10^{-6})。 $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 值为 5.78~17.86 (平均值为 10.22), $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值为 0.75~1.90 (平均值为 1.17), 轻重稀土元素分异不明显。 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值为 0.81~4.23 (平均值为 1.92), 轻稀土元素分异不明显。 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 值为 0.48~1.19 (平均值为 0.83), 重稀土元素分异不明显。 δEu 值为 0.89~1.07 (平均值为 0.98), δCe 值为 0.75~0.95 (平均值为 0.86), 在澳大利亚后太古代页岩 (PAAS) 标准化配分模式图上, 具有相对平坦的配分模式图和明显的 Ce 负异常 (图 4)。

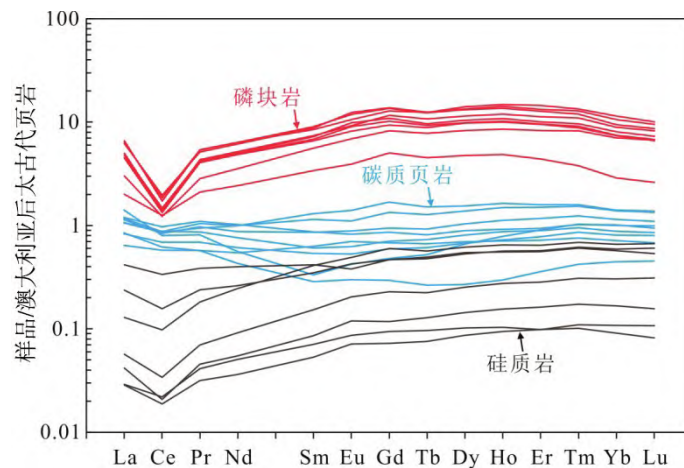


图4 铜仁地区硅质岩、磷块岩和碳质页岩稀土元素澳大利亚后太古代页岩均一化配分曲线(澳大利亚后太古代页岩数据引自文献[25])

Fig. 4 PAAS normalized REE patterns for siliceous rock, phosphorite and carbonaceous shale in Tongren area (data of PAAS from reference[25])

4 讨论

4.1 成岩成矿物质来源

正常海相沉积物的物质来源主要受到海底热液和大陆风化控制, 一般热液形成的沉积岩富 Fe_2O_3 和 MnO , 而陆源风化物质富 TiO_2 和 Al_2O_3 [26-27]。因此可以利用 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO})$ 等比值进行海相沉积物的物质来源判别。研究区4条剖面硅质岩、磷块岩和碳质页岩的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 值分别为 3.83~34.00、6.40~183.33 和 0.54~12.23, $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO})$ 值分别为 0.31~0.75、0.32~0.86 和 0.58~0.95。在 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}) - \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 图解中 (图 5a), 样品

投点介于陆源物质和热水沉积物之间, 显示铜仁地区硅质岩、磷块岩和碳质页岩的物质来源受大陆风化和海底喷流热液作用共同影响。

$\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 值可以用于识别海相沉积岩的物质来源和成岩作用中是否有热液作用的参与, 当比值小于 0.9, 认为成岩物质主要是碎屑物且与物源区较为接近; 当比值在 0.9~1 之间, 认为是与热液作用关系密切 [28]。本次研究的硅质岩、磷块岩和碳质页岩的 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 值分别为 0.92~0.99、0.72~0.84 和 0.74~0.90, 表明研究区磷块岩和碳质页岩主要形成于正常的海相沉积环境, 沉积物来源主要与大陆风化有关, 而硅质岩的形成与热液作用有关。

Y、Ho 的地球化学性质相似,它们在风化淋滤等地质作用过程中同步迁移、沉淀;而以离子形式存在时, Y^{3+} 又与 Ho^{3+} 具有不同的表层络合能力,致使 Ho 在海洋中的沉积速率约为 Y 的 2 倍,根据这种特性, Y/Ho 值具有识别海相沉积环境和非海相沉积环境的作用^[29],具有相似地球化学特征的元素还有 Zr 和 Hf^[30]。研究表明上地壳的 Y/Ho 和 Zr/Hf 值分别为 25 和 36^[31],而海水的值分别为 44~

74 和 85~130^[29-30]。铜仁地区硅质岩、磷块岩和碳质页岩的 Y/Ho 值分别为 27.46~37.34、44.02~52.39 和 33.67~39.18, Zr/Hf 值分别为 35.72~114.08、11.51~34.03 和 37.75~40.55。在 Y/Ho-Zr/Hf 图解中(图 5b),它们都位于上地壳和海水之间,但是更靠近上地壳,说明陆源风化碎屑物质和海水自生来源的物质共同沉淀形成了铜仁地区磷块岩型铀矿。

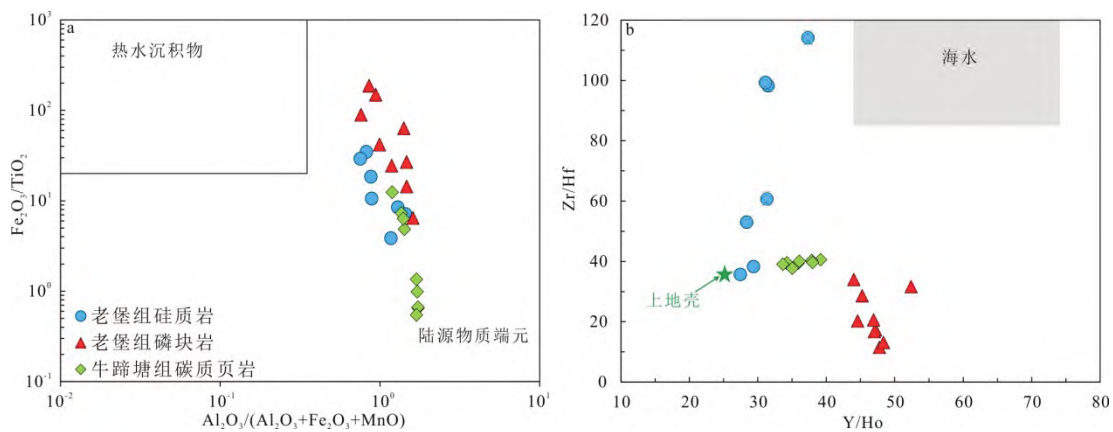


图 5 铜仁地区硅质岩、磷块岩和碳质页岩的 $Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3+MnO)-Fe_2O_3/TiO_2$ 图解(底图据文献[26-27])(a) 和 Y/Ho-Zr/Hf 图解(底图据文献[29-31])(b)

Fig. 5 $Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3+MnO)-Fe_2O_3/TiO_2$ (base map after reference [26-27]) (a) and Y/Ho-Zr/Hf (base map after reference [29-31]) (b) diagrams for siliceous rock, phosphorite and carbonaceous shale in Tongren area

海洋中稀土元素来源主要受到地表河流控制,其含量和配分模式图可以有效识别海相沉积物的物质来源^[32]。4 条研究剖面的稀土元素在澳大利亚后太古代页岩(PAAS)标准化配分模式图上都具有相对平坦的配分模式图(图 4),与形成于大陆边缘环境的沉积岩非常相似^[32],说明成岩成矿物质可能主要来源于陆源碎屑物质。

综合主量、微量和稀土元素分析结果,显示铜仁地区硅质岩、含铀磷块岩和碳质页岩的物质来源受到大陆风化和海底热液共同控制。

4.2 沉积环境

沉积物中微量元素的富集程度受到水体氧化还原环境的控制,通过 U、V、Ni 和 REE 等氧化还原敏感元素的比值可以判断古沉积环境。U 本身是一种氧化还原敏感的变价元素,其富集程度受到沉积环境氧化还原程度的影响,可以根据 U 和 Th 两种元素来判断氧化还原环境^[33]。以 $U+Th/3$ 来代表自生铀含量,通过

计算 $\delta U(\delta U=2U/(U+Th/3))$ 来判断沉积环境,当 $\delta U > 1$ 代表缺氧环境,当 $\delta U < 1$ 代表正常的海水环境^[33]。此外, Th/U 值也可以指示成矿发生的氧化还原环境^[34-35]。当 Th/U 值介于 0~2 之间指示缺氧环境,而 $Th/U > 3.8$ 指示氧化环境^[34-35]。铜仁地区 4 条剖面的硅质岩、含铀磷块岩和碳质页岩的 δU 值最低分别为 1.21、1.99 和 1.73,全部大于 1; Th/U 值最高分别为 1.97、0.01 和 0.48,全部小于 2,表明他们形成与缺氧沉积环境中。

海相沉积物中 Cr 和 V 以陆源碎屑来源为主,他们通常存在于硅酸盐矿物中,经历风化剥蚀后搬运至海洋沉积环境,但当存在有机质时, V 会被优先吸附结合,导致在还原条件下形成的沉积物更容易富集 V,因此可以用 V/Cr 值判断氧化还原环境^[34,36]。研究表明 $V/Cr > 4.25$ 指示缺氧环境, $2 < V/Cr < 4.25$ 代表贫氧环境,而 $V/Cr < 2$ 指示富氧环境^[34]。本次研究的硅质岩、磷块岩和碳质页岩的 V/Cr 值为 0.15~2.78、

1.34~7.78 和 2.02~21.54, 暗示他们形成于贫氧环境中。

沉积岩的 Ni/Co 值与其形成时的氧化还原环境有关, Ni/Co < 5 指示富氧环境, 5 < Ni/Co < 7 指示贫氧沉积环境, Ni/Co > 7 指示极度缺氧的还原沉积环境^[34]。铜仁地区硅质岩、磷块岩和碳质页岩的 Ni/Co 值分别为 3.43~16.98、2.84~29.01 和 3.31~52.91。在 Th/U-Ni/Co 图解中(图 6a), 样品绝大部分投点位于缺氧环境中, 指示他们形成于缺氧的还原沉积环境。

V 和 Ni 在不同的氧化还原环境中富集程

度不同, V 容易在氧化环境中被吸附富集, 而 Ni 容易在还原环境中被吸附, 因此 V/(V+Ni) 值可以指示沉积水体的氧化还原环境^[37-38]。0.84 < V/(V+Ni) < 0.89 指示缺氧环境, 0.54 < V/(V+Ni) < 0.82 代表贫氧环境, 0.46 < V/(V+Ni) < 0.60 表示氧化环境^[37]。4 条剖面硅质岩、磷块岩和碳质页岩的 V/(V+Ni) 值分别为 0.70~0.98、0.80~0.98 和 0.61~0.98。在 Th/U-V/(V+Ni) 图解中(图 6b), 样品投点全部位于 0.6 之上, 指示他们的形成环境是以缺氧为主的沉积环境。

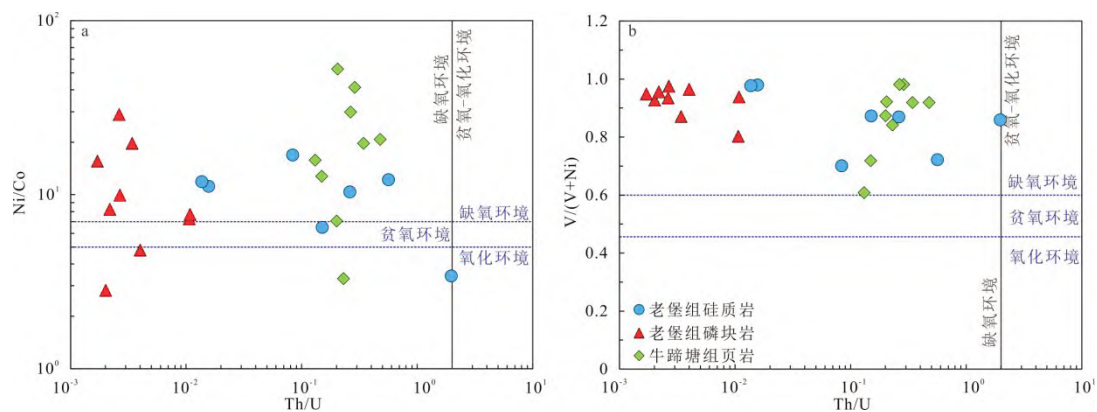


图6 铜仁地区硅质岩、磷块岩和碳质页岩的 Th/U-Ni/Co 图解(底图据文献[34-35])(a)和 Th/U-V/(V+Ni)图解(底图据文献[34,37])(b)

Fig. 6 Th/U-Ni/Co (base map after reference [34-35]) (a) and Th/U-V/(V+Ni) (base map after reference [34,37]) (b) diagrams for siliceous rock, phosphorite and carbonaceous shale in Tongren area

海洋沉积的 Ce 异常与古海水的氧化还原状态密切相关, 但是容易受到后期成岩作用的影响^[39]。通常认为沉积样品具有平坦稀土元素配分模式和 $(La/Sm)_N$ 值大于 0.35 时, 表明其形成后没有遭受明显的后期地质作用影响, 此时 Ce 异常才可作为海洋环境的指示剂^[40]。本次研究的样品在 PAAS 标准化的稀土配分曲线具有近水平的特征(图 4), 仅新冲剖面一个硅质岩样品的 $(La/Sm)_N$ 值小于 0.35 (样品 XC-1, 0.32), 表明这些样品在形成后没有遭受明显的后期成岩作用和风化作用影响, Ce 异常可以代表沉积时的原始信息。铜仁地区硅质岩、磷块岩和碳质页岩的 Ce 值分别为 0.48~0.84、0.29~0.61 和 0.75~0.95, 在稀土元素配分模式图上显示明显的 Ce 负异常(图 4), 说明他们形成于缺氧还原环境。

综合微量和稀土元素的氧化还原判定指标, 表明铜仁地区硅质岩、含铀磷块岩、碳质页岩形成的沉积环境主要为贫氧-缺氧的还原环境。

4.3 矿床成因

前人研究表明扬子地块震旦纪-寒武纪成矿事件与 Rodinia 超大陆裂解密切相关^[7]。超大陆解体引发大规模的火山喷发和喷流作用, 大陆风化和海底热液活动频繁。超大陆裂解导致扬子陆块和华夏陆块强烈拉张, 海平面上升, 海水由东南向西北侵入贵州, 形成不同的沉积相^[6]。同时这时期海洋生产力上升, 生物开始繁盛, 有机质发育, 在全球形成一套早寒武世富有机质的黑色岩系。

铜仁地区在震旦纪-寒武纪属于台地边缘斜坡相, 发育花恒-铜仁-镇远等深大断裂, 可

能为海底热液活动提供通道。研究表明海底热液沉积物具有 ΣREE 含量较高、富集重稀土元素和 Ce 负异常特征;而正常海洋沉积物具有 ΣREE 含量较低、轻稀土元素富集和 Ce 正异常特征^[41]。本次研究的硅质岩、含铀磷块岩和碳质页岩的 $w(\Sigma\text{REE})$ 平均值分别为 29.6×10^{-6} 、 721×10^{-6} 和 156×10^{-6} , 在晚太古代澳大利亚页岩标准化配分曲线均呈水平曲线, 具有 Ce 负异常, 说明成岩成矿物质来源不仅有大陆风化物质的参与, 还存在海底热液作用的影响^[41]。与上述 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO})$ 、 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、Zr/Hf、Y/Ho 值获得的结论一致, 表明铜仁地区硅质岩、含铀磷块岩和碳质页岩在正常海相沉积的基础上叠加了热液的改造作用, 属于正常海水沉积和热液作用的混合成因。Rodinia 超大陆裂解带来的大陆风化物质和海底热液在斜坡-盆地的过渡带汇聚, 成岩成矿物质滞留, 由于大量的有机质埋藏, 在还原环境下形成富含 U 和 REE 的磷块岩。

5 结论

通过对黔东铜仁大坳、牛角冲、溪门口和新冲剖面出露的老堡组-牛蹄塘组硅质岩、磷块岩和碳质页岩的全岩主微量、稀土元素研究, 获得主要结论如下:

1) 磷块岩化学成分以 SiO_2 、CaO 和 P_2O_5 为主, 富集 U、V、Sr、Ba、REE 和 Y 等元素, PAAS 标准化稀土配分模式图显示硅质岩、磷块岩和碳质页岩具有平坦的配分模式图和明显的 Ce 负异常;

2) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO})$ 、 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、Zr/Hf、Y/Ho 值揭示硅质岩、磷块岩、碳质页岩形成于受陆源物质影响的正常海相沉积环境, 部分受到海底热液影响, 显示硅质岩、含铀磷块岩和碳质页岩的物质来源受到大陆风化和海底热液共同控制;

3) Th/U、 δU 、V/Cr、Ni/Co、 $V/(V + \text{Ni})$ 、 δCe 值表明硅质岩、含铀磷块岩、碳质页岩形成于贫氧-缺氧的还原沉积环境;

4) 综合分析认为, 在 Rodinia 超大陆裂解过程中大陆风化和海底热水作用活跃, 铜仁地区

硅质岩、含铀磷块岩和碳质页岩为正常海相沉积条件下受一定程度热水作用影响, 属于正常海水和热液混合成因。

致谢: 野外样品采集过程中得到陈兴龙研究员的指导, 室内实验处理过程中得到杨淑勤工程师(全岩主量 XRF)、胡静工程师和黄艳工程师(全岩微量)的帮助, 匿名审稿专家为本文提供了宝贵的修改意见, 在此一并感谢!

[参考文献]

- [1] 朱鹏飞, 蔡煜琦, 郭庆银, 等. 中国铀矿资源成矿地质特征与资源潜力分析[J]. 地学前缘, 2018, 25(3): 148-158.
ZHU Pengfei, CAI Yuqi, GUO Qingyin, et al. Metallogenetic and geological characterization and resource potential assessment of uranium resources in China[J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(3): 148-158(in Chinese).
- [2] 蔡煜琦, 张金带, 李子颖, 等. 中国铀矿资源特征及成矿规律概要[J]. 地质学报, 2015, 89(6): 1051-1069.
CAI Yuqi, ZHANG Jindai, LI Ziyang, et al. Outline of uranium resources characteristics and metallogenetic regularity in China [J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(6): 1051-1069 (in Chinese).
- [3] 李治兴, 秦明宽, 漆富成, 等. 含铀磷块岩型矿床研究现状和未来展望[J]. 铀矿地质, 2020, 36(6): 520-528.
LI Zhixing, QIN Mingkuan, QI Fucheng, et al. Research status and prospect of uranium-bearing phosphorite deposit [J]. Uranium Geology, 2020, 36(6): 520-528(in Chinese).
- [4] IAEA. Uranium 2018: Resource, Production and Demand [R]. Vienna: IAEA-OECD/NEA, 2018: 1-484.
- [5] YANG H, XIAO J, XIA Y, et al. Diagenesis of Ediacaran-Early Cambrian phosphorite: Comparisons with recent phosphate sediments based on LA-ICP-MS and EMPA [J]. Ore Geology Reviews, 2022, 144: 104813.
- [6] 付勇, 周文喜, 王华建, 等. 黔北下寒武统黑色岩系的沉积环境与地球化学响应[J]. 地质学报, 2021, 95(2): 536-548.

- FU Yong, ZHOU Wenxi, WANG Huajian, et al. The relationship between environment and geochemical characteristics of black rock series of Lower Cambrian in northern Guizhou [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2021, 95(2): 536–548 (in Chinese).
- [7] 黄凯平, 郑懋荣, 孙平明, 等. 黔东坝黄铀矿床地球化学特征及其对磷块岩沉积环境的制约[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2018, 37(2): 334–343.
- HUANG Kaiping, ZHENG Maorong, SUN Pingming, et al. Geochemical characteristics of the Bahuang uranium deposit in the eastern Guizhou and their constraints on the sedimentary environment of the phosphorite [J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 2018, 37(2): 334–343 (in Chinese).
- [8] 王志罡, 谢宏, 杨旭, 等. 贵州铜仁坝黄磷矿中铀赋存状态的逐级化学提取研究[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(3): 256–265.
- WANG Zhigang, XIE Hong, YANG Xu, et al. Stepwise extraction study on the occurrence of uranium in Tongren Bahuang phosphorite, Guizhou [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(3): 256–265 (in Chinese).
- [9] 王文全, 漆富成, 林文姬, 等. 遵义松林镍钼多金属层铀存在形式及成因探讨[J]. *地质学报*, 2021, 95(6): 1843–1853.
- WANG Wenquan, QI Fucheng, LIN Wenji, et al. The existing forms of uranium and genesis of Ni–Mo polymetallic layer in the Songlin area, Zunyi [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2021, 95(6): 1843–1853 (in Chinese).
- [10] 黄凯平, 郑懋荣. 贵州磷块岩型非常规铀资源找矿前景分析[J]. *贵州地质*, 2012, 29(3): 179–182.
- HUANG Kaiping, ZHENG Maorong. Analysis on exploration prospecting of phosphorite unconventional uranium resource in Guizhou [J]. *Guizhou Geology*, 2012, 29(3): 179–182 (in Chinese).
- [11] 张维乾, 刘斌锋, 郑懋荣. 贵州岩孔含铀磷块岩矿床元素地球化学及其指示意义[J]. *矿产勘查*, 2018, 9(2): 253–259.
- ZHANG Weiqian, LIU Binpeng, ZHENG Maorong. Element geochemistry and its geological implication of uranium-bearing phosphorite deposit in Yankong, Guizhou [J]. *Mineral Exploration*, 2018, 9(2): 253–259 (in Chinese).
- [12] 周忠容. 铜仁坝黄磷矿中铀的赋存状态及铀源研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
- [13] 王志罡. 铜仁坝黄富铀磷质岩地质特征及铀的富集规律研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
- [14] SHU L S, FAURE M, YU J H, et al. Geochronological and geochemical features of the Cathaysia block (South China): New evidence for the Neoproterozoic breakup of Rodinia [J]. *Precambrian Research*, 2011, 187(3–4): 263–276.
- [15] CHARVET J. The Neoproterozoic–Early Paleozoic tectonic evolution of the South China Block: An overview [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 74: 198–209.
- [16] YEASMIN R, CHEN D, FU Y, et al. Climatic–oceanic forcing on the organic accumulation across the shelf during the Early Cambrian (Age 2 through 3) in the mid–upper Yangtze Block, NE Guizhou, South China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 134: 365–386.
- [17] 贵州省地质调查院. 1:5万江口幅区域地质图说明书[R]. 贵阳: 贵州省地质调查院, 2013: 1–88.
- [18] 贵州省地质调查院. 1:5万牛郎幅区域地质图说明书[R]. 贵阳: 贵州省地质调查院, 2016: 1–63.
- [19] 王敏, 戴传固, 王雪华, 等. 贵州梵净山白云母花岗岩锆石年代、铪同位素及对华南地壳生长的制约[J]. *地学前缘*, 2011, 18(5): 213–223.
- WANG Min, DAI Chuangu, WANG Xuehua, et al. In-situ zircon geochronology and Hf isotope of muscovite-bearing leucogranites from Fanjingshan, Guizhou province, and constraints on continental growth of the Southern China block [J]. *Earth Science Frontiers*, 2011, 18(5): 213–223 (in Chinese).
- [20] 薛怀民, 马芳, 宋永勤. 江南造山带西南段梵净山地区镁铁质–超镁铁质岩: 形成时代、地球化学特征与构造环境[J]. *岩石学报*, 2012, 28(9): 3015–3030.
- XUE Huaimin, MA Fang, SONG Yongqin. Mafic–ultramafic rocks from the Fanjingshan region, southwestern margin of the Jiangnan orogenic belt: Ages, geochemical characteristics and tectonic setting [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(9): 3015–3030 (in Chinese).
- [21] 卓皆文, 汪正江, 王剑, 等. 铜仁坝黄震旦系老堡组顶部晶屑凝灰岩 SHRIMP 锆石 U–Pb 年龄及其地质意义[J]. *地质论评*, 2009, 55(5): 639–646.

- ZHUO Jiewen, WANG Zhengjiang, WANG Jian, et al. SHRIMP zircon U-Pb age of crystal tuffs on the top of Sinian Laobao Formation at Bahuang, Tongren area, and its geological implications [J]. *Geological Review*, 2009, 55(5): 639-646 (in Chinese).
- [22] 周明忠, 罗泰义, 刘世荣, 等. 贵州江口平引老堡组顶部的锆石 SHRIMP 年龄与对比意义 [J]. *中国科学(地球科学)*, 2013, 43(7): 1195-1206.
- ZHOU Mingzhong, LUO Taiyi, LIU Shirong, et al. SHRIMP zircon age for a K-bentonite in the top of the Laobao Formation at the Pingyin section, Guizhou, South China [J]. *Scientia Sinica(Terrae)*, 2013, 43(7): 1195-1206 (in Chinese).
- [23] 陈灿, 冯庆来, 甘正勤. 贵州漾头陡山沱组与留茶坡组界线凝灰岩的锆石 U-Pb 年龄及其地质意义 [J]. *地球科学*, 2020, 45(3): 880-891.
- CHEN Can, FENG Qinglai, GAN Zhengqin. Zircon U-Pb ages and its geological significance of tuffs between Doushantuo and Liuchapo Formations at Yangtuo section, Guizhou province [J]. *Earth Science*, 2020, 45(3): 880-891 (in Chinese).
- [24] QI L, JING H, GREGOIRE D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51: 507-513.
- [25] TAYLOR S R, MCLENAN S M. The continental crust: Its composition and evolution [M]//An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985: 1-132.
- [26] MURRAY R W, JONES D L, BRINK M T. Diagenetic formation of bedded chert: Evidence from chemistry of the chert-shale couplet [J]. *Geology*, 1992, 20(3): 271-274.
- [27] MURRAY R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: General principles and applications [J]. *Sedimentary Geology*, 1994, 90(3-4): 213-232.
- [28] RANGIN C, STEINBERG M, BONNOT-COURTOIS C. Geochemistry of the Mesozoic bedded cherts of Central Baja California (Vizcaino-Cedros-San Benito): Implications for paleogeographic reconstruction of an old oceanic basin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1981, 54(2): 313-322.
- [29] BAU M, DULSKI P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa [J]. *Precambrian Research*, 1995, 79(1-2): 37-55.
- [30] GODFREY L V, WHITE W M, SALTERS V J M. Dissolved zirconium and hafnium distributions across a shelf break in the northeastern Atlantic Ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(21): 3995-4006.
- [31] RUDNICK R L, GAO S. Composition of the continental crust [M]//RUDNICK R L. The upper continental crust. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003: 1-64.
- [32] MURRAY R W, BUCHHOLTZ TEN BRINK M R, JONES D L, et al. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale [J]. *Geology*, 1990, 18(3): 268-271.
- [33] WIGNALL P B. Black shales [M]. Oxford: Clarendon Press, 1994.
- [34] JONES B, MANNING D A. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones [J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1-4): 111-129.
- [35] KIMURA H, WATANABE Y. Oceanic anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary [J]. *Geology*, 2001, 29(11): 995-998.
- [36] YARINCIK K M, MURRAY R W, LYONS T W, et al. Oxygenation history of bottom waters in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578,000 years: Results from redox-sensitive metals (Mo, V, Mn, and Fe) [J]. *Paleoceanography*, 2000, 15(6): 593-604.
- [37] HATCH J R, LEVENTHAL J S. 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, USA [J]. *Chemical Geology*, 1992, 99(1-3): 65-82.
- [38] AUTHUR M, SAGEMAN B B. Marine shales: Depositional mechanisms and environments of ancient deposits [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 1994, 22(1): 499-551.
- [39] SHIELDS G, STILLE P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites [J]. *Chemical Geology*, 2001, 175(1-2): 29-48.
- [40] MORAD S, FELITSYN S. Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite:

Implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis[J]. *Sedimentary Geology*, 2001, 143 (3-4):259-264.

[41] FRYER B J. Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41(3):361-367.

Geochemical Characteristics of Phosphorite-type Uranium Deposits in Tongren Area, Eastern Guizhou

WANG Qiong¹, XU Jinhong^{2,3}, WU Linfeng¹, WU Chengquan³, PENG Song¹,
LI Xiyao^{3,4}, JIN Ziru^{3,4}, FAN Yunfei¹, LU Ping¹

(1. Geological Survey Institute for Nuclear Resources, Non-Ferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau of Guizhou, Guiyang, Guizhou 550005, China; 2. School of Economics and Management, Tongren University, Tongren, Guizhou 554300, China; 3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550081, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Tongren area in eastern Guizhou is characterized by widely distributed Early Cambrian black rock series, and well endowed with numerous small and medium-sized deposits of uranium-bearing phosphorite. In order to explore the genesis of these deposits, this paper chose the rich deposit in Da'ao, Niujiachong, Ximenkou and Xinchong strata sections and made systematic sampling from Laobao-Niutitang Formation to carried out geochemical study. The analysis results showed that the siliceous rocks and the phosphorites of Laobao Formation, and the carbonaceous shale of the Niutitang Formation bear the Fe_2O_3/TiO_2 、 $Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3+MnO)$ 、Zr/Hf、Y/Ho values between terrigenous materials and seafloor hydrothermal fluids, and relatively flat distribution pattern of REE, revealing that the phosphorite-type uranium deposits in Tongren area were formed in a normal marine sedimentary environment influenced by the input of terrigenous materials, and partly influenced by seafloor hydrothermal fluids. The siliceous rocks, phosphorites and carbonaceous shale have high δU value (>1), low Th/U value (<2), high V/(V+Ni) value (>0.6) and obvious negative Ce anomaly, further indicating that these uranium-rich phosphorite rock were formed under an oxygen-poor-hypoxic reducing environment. Comprehensive analysis showed that the uranium-rich phosphorite was formed under normal seawater deposition mixed by seafloor hydrothermal action under reducing conditions due to the disintegration of the Rodinia supercontinent and continental weathering.

Keywords: uranium deposits; phosphorite; Laobao Formation; Tongren