

doi:10.3799/dqkx.2011.047

鄂西晚泥盆世含磷鲕状铁矿石 中磷的赋存状态与形成

柴辛娜^{1,2}, 李明^{1,2,3}, 金振民^{1,2,3}, 高山^{1,2,3*}

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

3. 中国地质大学地球物质与区域资源和环境湖北省重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 广泛分布于我国南方泥盆纪地层的“宁乡式”铁矿储量巨大, 然而含磷高严重制约了该类型铁矿的开发利用。铁矿石中磷的赋存状态是设计该类型铁矿“提铁降磷”方案的理论基础, 是开发该铁矿首先要了解的问题。充分利用湿化学全岩分析、电感耦合等离子体质谱分析等全岩元素分析, 扫描电子显微镜、X射线衍射等物相分析, 电子探针微分析、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析等微区分析技术, 对鄂西晚泥盆世含磷鲕状铁矿石中磷的赋存状态、物质来源与磷矿物形成过程进行了初步探讨。铁矿石中的含磷矿物主要为碳氟磷灰石, 分别以短柱状磷灰石晶体颗粒(65%以上粒径小于20 μm)、磷灰石内碎屑(粗砂至极粗砂级, 集中形成透镜状或带状层理)以及鲕粒中与赤铁矿相互包裹的凝胶状磷灰石(层厚度10~50 μm)3种形式存在。磷灰石晶体是在孔隙水中重结晶而生成, 磷质可能来源于晚震旦世地层的磷块岩; 磷灰石内碎屑是古海水体中原位化学沉积的产物, 磷质可能来源于古海周边的大陆; 鲏粒中凝胶状磷灰石也是原位化学沉积的产物, 但与铁质沉积位置相同, 并与富铁的鲕绿泥石混合或相互包裹形成鲕粒。

关键词: 鲏状铁矿石; 磷; 赋存状态; 晚泥盆世; 鄂西; 地球化学。

中图分类号: P596

文章编号: 1000-2383(2011)03-0440-15

收稿日期: 2011-02-05

Occurrence and Formation of Phosphorus in Late Devonian Phosphate-Bearing Ooidal Ironstones from Western Hubei, China

CHAI Xin-na^{1,2}, LI Ming^{1,2,3}, JIN Zhen-min^{1,2,3}, GAO Shan^{1,2,3*}

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Faculty of Earth Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Key Laboratory of Earth Material and Regional Resources and Environment, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Ningxiang-type iron deposits are widely distributed in Devonian strata in southern China with huge reserves, but exploitation of this type iron deposits have been severely circumscribed due to their high phosphorus content. Occurrences of phosphorus are theoretical foundations for dephosphorization researches, which should be solved first. Preliminary researches of occurrence, formation and origin of phosphorus in Late Devonian phosphate-bearing ooidal ironstones from Western Hubei in China have been done in this study by means of whole-rock element analysis (wet chemical whole-rock analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry), mineral phase analysis (scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis) and in-situ element analysis (electron microprobe analysis, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry). Phosphorous-bearing minerals are mainly carbonate fluorapatite in ironstone and there are three formations, including prismatic apatite crystal particles (more than 65% particle sizes <20 μm), apatite intraclasts (very coarse and coarse sand size level particles concentrate in lenticular and banded beddings), and layered gelatinous apatite entangled by hematite in ooids (layer thickness are of 10–50 μm). Apatite crystals recrystallized from pore water, and might have originated from phosphorite in late Sinian strata. Apatite intraclasts were the product of in-situ chemical deposition in seawater, and might

基金项目: 国家自然科学基金(No. 40821061); 教育部高等学校学科创新引智计划(No. B07039); 地质过程与矿产资源国家重点实验室科技部专项基金(No. MSFGPMR201009); 中央高校基本科研业务费专项资金(No. CUG090105)。

作者简介: 柴辛娜(1980—), 女, 博士研究生, 主要从事分析地球化学的研究. E-mail: chaixinna2233@163.com.

* 通讯作者: 高山, sgao@263.net

have come from land around paleo-ocean. Gelatinous apatite also was in-situ chemical deposition product, but formed at iron deposition position and mixed or mutual parcel with chamosite and formed ooids.

Key words: ooidal ironstones; phosphorus; occurrence; Late Devonian; western Hubei; geochemistry.

鲕状铁矿石是鲕粒体积百分含量大于5%、铁质量百分含量大于15%（相当于21.4%的 Fe_2O_3 ）的沉积岩（Young, 1989a; Tucker, 1991; Sturesson, 2003）。鲕粒是粒径小于2 mm的球形或椭球形颗粒，并具有规则的同心纹层（Young, 1989a）。鲕状铁矿石主要形成于显生宙，与形成于前寒武纪的条带状含铁建造并列为两种最重要的铁矿石类型。鲕状铁矿石多集中于奥陶纪、志留纪晚期、泥盆纪、以及侏罗纪和白垩纪的地层中，而仅有少量存在于寒武纪、二叠纪、三叠纪和晚新生代的地层中（Sturesson, 2003）。中国鲕状铁矿石主要产于早震旦世（宣龙式铁矿）和显生宙的中奥陶世、泥盆纪和早一中侏罗世等地层，而以晚泥盆世（宁乡式铁矿）最为重要（廖士范, 1993；廖士范等, 1993）。

对显生宙鲕状铁矿石的科学的研究始于150年前，长期以来其经济价值和形成模式都成为人们关注的重点（Heikoop *et al.*, 1996）。但由于该类型铁矿石普遍具有低铁高磷的特点，到二十世纪中叶，国际上对其开发逐渐中断（Mücke, 2000）。在我国，含磷高和结构复杂同样严重制约了这种铁矿石在国民经济中的应用，长期以来该类型铁矿都被认为是不能利用的“呆矿”。近年来，国际铁矿石供需矛盾日显突出，开发利用低品位铁矿资源，加强难利用铁矿石选、治技术攻关，提高铁矿资源利用程度再次成为人们关注的重点。明确鲕状铁矿石中磷的赋存状态，对中国乃至世界范围内该类型铁矿石的开发利用均具有重要的指导意义。

对显生宙鲕状铁矿石的认知是随着各种新的测试技术的应用逐步发展起来的，电子束仪器所提供的高分辨成像和化学分析已经成为原位岩相学和矿物学研究的重要手段，高分辨扫描电子显微镜、背散射电子成像、透射电子显微镜和电子探针等可以对铁矿石中矿物相进行更为精细的结构和化学组成分析（Young, 1989a）。这些分析技术已经逐渐成为铁矿石研究的常用方法（Bhattacharyya and Kakimoto, 1982; Young 1989a; Cotter, 1992; Sturesson, 1995; Heikoop *et al.*, 1996; Hren *et al.*, 2006）。

因为许多铁的沉淀矿床直接形成于海洋环境，这些沉积物的地球化学特征记录了铁矿形成时周围环境的温度、深度、氧化还原电位、化学层化以及大气中

氧含量变化等信息（Hren *et al.*, 2006 和其中的文献）。然而，鲕粒所含矿物的变化可能会对化学数据的解释造成困难（Sturesson, 1995）。联合地层学、岩相学、矿物学和热力学的证据，以及铁矿石全岩主、微量元素和同位素的测定，对由矿石中分离出的单矿物的化学分析，可以为揭示鲕粒的起源和成岩历史提供有力的证据（Cotter, 1992; Sturesson *et al.*, 1999; Franceschelli *et al.*, 2000; Hren *et al.*, 2006），以及揭示沉积背景（Sturesson, 1995, 2003; Sturesson *et al.*, 2000），以及各种不同类型鲕状铁矿石所伴随的环境条件（Mücke, 2000, 2006; Taylor *et al.*, 2002; Mücke and Farshad, 2005）。

对铁矿石微区（例如单个鲕粒）主、微量元素的含量和分布还缺少系统的研究，但这些未被混合的信息却可以为铁矿石的起源和形成过程提供有力和直接的证据。激光剥蚀（laser ablation, LA）采样操作非常灵活，对样品处理要求低，几乎可以应用于所有的固体样品（Günther and Heinrich, 1999）。激光剥蚀与电感耦合等离子体质谱（inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS）联用是测定微量元素的强有力工具，已经广泛应用于地质、环境、生物和材料科学等领域（Pisonero *et al.*, 2006; Becker *et al.*, 2007; Hu *et al.*, 2007; Sarah *et al.*, 2007）。通常LA-ICP-MS元素分析需要至少一个主量元素作为内标，这个元素的含量需要通过其他的方法（例如电子探针分析）提前测定。铁矿石的鲕粒和基质中都混合了众多化学成分极不相同且分布不均匀的微米至纳米级矿物颗粒。激光剥蚀与电子探针分析所选取的分析点位置的细微偏差都会对分析结果造成巨大的影响，这使得难以采用一般的LA-ICP-MS分析对铁矿石进行微区元素含量测定。

近年来，无内标LA-ICP-MS分析已经应用于对均匀样品的主微量元素分析（Leach and Hieftje, 2000, 2001, 2002; Halicz and Günther, 2004; Guillong *et al.*, 2005; Gagnon *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2008a）。通过直接计算调整全部质量谱的元素信号所得到的相对百分含量信息，Leach and Hieftje（2000, 2001, 2002）快速测定了合金样品。相类似的，基于将所有金属氧化物总和归一化至100%，无水硅酸盐和玻璃参考物质的主、微量元素也被成功测定，而未使

用内标(Halicz and Günther, 2004; Guillong *et al.*, 2005; Gagnon *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2008a). 无内标LA-ICP-MS分析也被证明可以应用于不均匀的细粒样品的全岩分析(Li *et al.*, 2011),本文应用这种方法对铁矿石进行原位的主、微量元素定量分析。

本文选取鄂西晚泥盆世鲕状铁矿石为研究对象,主要通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线粉晶衍射(XRD)等物相分析手段,研究铁矿石样品中磷的赋存状态;通过湿化学全岩分析和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法来测定铁矿石全岩的主、微量元素含量;电子探针微分析(EMPA)被用来测定在矿石样品薄片上可以区分的单矿物主量元素含量;铁矿石样品原位主、微量元素含量通过无内标LA-ICP-MS法(Liu *et al.*, 2008a; Li *et al.*, 2011)测定。以铁矿石中含磷矿物和鲕粒的地球化学特征,结合岩相特征来探讨铁矿石内含磷矿物的形成模式,估计磷的物质来源。

1 地质背景与样品

因受加里东运动影响,鄂西地区曾长期处于大陆环境,并遭到强烈的剥蚀夷平作用,直到中泥盆世晚期,由于华南海域迅速扩大,海侵超越古陆,鄂西才开始接受陆表海沉积(侯鸿飞和王士涛,1985;胡宁和徐安武,1998)。晚泥盆世早期海侵继续进行,鄂西地区总体上属于近滨相至远滨相上部环境。伴随海侵的进行,在近滨相下部发育了1至2层大小不等并呈透镜状分布的赤铁矿层(传统上称为铁矿层Fe1、Fe2,位于上泥盆统,黄家蹬组($D_3 h$))。晚泥盆世晚期虽然沉积盆地的范围与晚泥盆世早期相似,但岩相变化较为复杂,其早时仍表现为缓慢的海侵过程,沉积范围略有扩大,陆源浑水沉积逐渐被碳酸盐清水沉积所取代,并在由陆源碎屑岩向碳酸盐岩的沉积转换面上形成鲕状赤铁矿层(铁矿层Fe3,位于上泥盆统,写经寺组($D_3 x$)下段底部)。晚泥盆世晚期晚时出现了全区性的海平面下降,并一直持续到泥盆纪结束。海退之初,在由碳酸盐岩向碎屑岩的转换面上也形成了含鲕绿泥石菱铁矿或赤铁矿层(铁矿层Fe4,位于上泥盆统,写经寺组($D_3 x$)上段底部),但其规模和厚度相对较小(杨敬之和穆恩之,1953;胡宁和徐安武,1998;赵一鸣和毕承思,2000)。

本文所研究样品取自湖北秭归白燕山矿区(图1),其主矿层为Fe1层,该矿层位于上泥盆统黄家蹬组($D_3 h$)中部的页岩中,主要由砂质鲕状赤铁矿矿石组成,呈透镜状、似层状产出,厚度一般较小,约

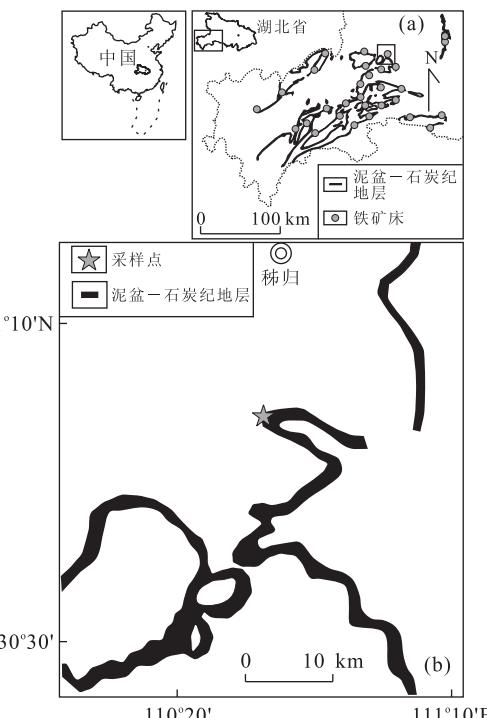


图1 (a)湖北泥盆—石炭纪地层混层及鄂西鲕状铁矿石分布简图;(b)采样点

Fig. 1 (a) Devonian-Carboniferous strata in Hubei and distribution of ooidal ironstone deposits in western Hubei; (b) Sampling point

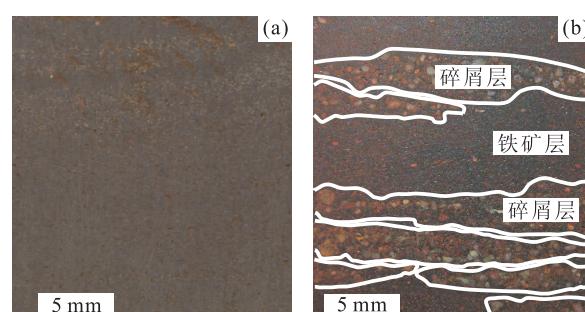


图2 铁矿石样品剖面

Fig. 2 Ironstone profiles

(a)铁矿石BY-1剖面颜色均匀,局部石英碎屑集中而颜色略浅;(b)铁矿石BY-3剖面存在黄白或黑灰色碎屑颗粒,并形成水平或透镜状层理

0.7 m,含铁品位平均为35%(胡宁和徐安武,1998;赵一鸣和毕承思,2000)。所采集5块铁矿石样品主体均为褐红色,致密块状或板状,样品新鲜断面呈钢灰色,肉眼明显可见紧密堆积的粒径小于0.5 mm的鲕粒。样品BY-1剖面呈较为均匀的褐红色,仅局部因石英碎屑较为集中而颜色略浅,层理不易见(图2a);而样品BY-2、BY-3、BY-4、BY-5中则明显分布有黄白或黑灰色粗砂级碎屑颗粒,并形成水平或透镜状层理(图2b)。

2 分析方法

5个铁矿石样品均在去除表面风化层后,沿垂直沉积层理方向切割取样,对铁矿石BY-3还利用双目光学显微镜挑出碎屑层和铁矿层样品。各样品粉碎至200目,在105℃烘干,用于全岩主、微量元素定量分析和X射线粉晶衍射物相分析;样品90μm薄片和光片同样沿垂直于铁矿石沉积层理的方向制作,用于显微观察与微区物像和主、微量元素定量分析。铁矿石粉末样品主量元素测定在武汉综合岩矿测试中心完成,其余各项分析均在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。X'Pert PRO X射线粉晶衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对各样品粉末进行矿物相由鉴定。Quanta200环境扫描电子显微镜(environmental scanning electron microscope, ESEM)对样品光片进行背散射电子成像(back scattered electron imaging, BSE),鉴别铁矿石样品微区矿物及其分布,二次电子成像(secondary electron image, SEI)则被用来观察铁矿石矿石新鲜断面各矿物的微观形貌。JXA-8100电子探针(electron microprobe analysis, EMPA)对样品薄片微区各较纯净的矿物进行主量元素测定。各粉末样品微量元素含量由Agilent 7500a电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)分析完成,详细的样品消解处理过程、分析精密度和准确度同Liu et al. (2008b)。

样品光片微区主、微量元素含量分析由激光剥蚀—电感耦合等离子体质谱仪(laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS)完成。激光剥蚀系统为GeoLas 2005,由193 nm准分子激光器和一系列均一化光学成像系统组成,该装置可产生平顶的激光束,在不同剥蚀孔径下可提供恒定的能量密度。本文采用激光束剥蚀孔径为16 μm,激光脉冲为8 Hz,能量为70 mJ。ICP-MS为Agilent 7500a,分析采用跳峰模式。在等离子体中心气流(Ar+He)中加入了少量氮气,以提高仪器灵敏度、降低检出限和改善分析精密度(Hu et al., 2008)。每个时间分辨分析数据包括大约20~30 s的空白信号和50 s的样品信号。详细的仪器操作条件同Liu et al. (2008a)。以USGS参考玻璃(BCR-2G、BIR-1G和BHVO-2G)为校正标准,采用多外标、无内标法(Liu et al., 2008a)对元素含量进行定量计算。对分析数据的离线处理(包括对样品和

空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量计算)采用软件ICP-MS Data Cal(Liu et al., 2008a; Liu et al., 2010)完成。

3 结果

3.1 铁矿石全岩主、微量元素分析

5份铁矿石样品及BY-3中碎屑层与铁矿层的主、微量元素分析结果见表1。各铁矿石样品中铁主要以Fe(Ⅲ)形式存在(Fe₂O₃ 59.73%~70.16%), Fe(Ⅱ)含量较低(FeO 0.54%~4.62%), BY-2的SiO₂含量(28.51%)最高,受其影响,其TFe含量最低,为42.20%,其余各铁矿石样品TFe含量均不低于48%;各铁矿石样品磷、硅、铝、钙含量均较高(P₂O₅ 2.68%~5.01%, SiO₂ 12.83%~28.51%, Al₂O₃ 2.66%~4.60%, CaO 3.36%~6.55%)。各铁矿石样品钙与磷含量具有强正相关性(*r*>0.99),显示Ca的磷酸盐可能是铁矿石中磷的主要赋存矿物。铁矿石BY-3中铁矿层P₂O₅含量在2%以下,而碎屑层的P₂O₅含量则超过17%,显示碎屑层集中了大部分含磷矿物。

铁矿石样品页岩标准化(post-archean australian shale, PAAS, McLennan, 1989)稀土元素分配模式存在两种不同的类型(图3a),两种模式的稀土总量亦存在明显差异。铁矿石BY-1,稀土页岩标准化分配模式呈现中稀土(MREE)富集的上凸型模式,其轻稀土(LREE)和重稀土(HREE)部分均存在明显分异,(La/Nd)_{SN}和(Er/Lu)_{SN}分别为0.51和1.71,其ΣREE达到1467 μg·g⁻¹,为高稀土型铁矿;铁矿石BY-2、BY-3、BY-4、BY-5以及碎屑层和铁矿层的稀土页岩标准化分配模式则呈现明显的LREE亏损,(La/Yb)_{SN}平均约为0.13,其轻稀土内部也存在显著分异,(La/Nd)_{SN}平均约为0.29,而HREE分异不明显,(Er/Lu)_{SN}平均约为1.25,这几块铁矿石ΣREE含量仅为146~210 μg·g⁻¹,为低稀土型铁矿。铁矿石BY-3中铁矿层与碎屑层稀土分配模式与铁矿石BY-2、BY-3、BY-4、BY-5的稀土分配模式近似,但碎屑层LREE与HREE分异更为明显,(La/Yb)_{SN}仅为0.05,显示随磷含量增加,MREE与HREE富集更为明显。

图3b显示了铁矿石样品微量元素的页岩(PAAS, McLennan, 1989)标准化曲线图,除REE在铁矿石BY-1与其他铁矿石样品存在明显差异外,所有铁矿石样品微量元素分配模式极为近似,相

表1 铁矿石样品全岩主、微量元素分析结果

Table 1 Whole-rock major and trace element analysis of ironstones

	BY-1	BY-2	BY-3	BY-4	BY-5	铁矿层	碎屑层
%							
Na ₂ O	0.05	0.12	0.05	0.03	0.11		
MgO	0.55	0.16	0.22	0.20	0.27		
Al ₂ O ₃	4.60	2.66	3.44	4.24	3.07		
SiO ₂	14.06	28.51	12.83	15.11	13.14		
K ₂ O	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03		
CaO	3.99	3.36	6.55	3.64	6.20		
TiO ₂	0.24	0.18	0.19	0.22	0.16		
MnO	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02		
P ₂ O ₅	3.40	2.68	5.01	2.77	4.56	1.72	17.27
Fe ₂ O ₃	63.50	59.73	65.50	70.16	63.96		
FeO	4.62	0.54	3.33	0.67	4.45		
CO ₂	0.10	0.10	0.13	0.13	0.13		
H ₂ O ⁺	3.85	1.76	2.17	2.45	3.51		
Total	99.00	99.84	99.46	99.66	99.61		
TEF	48.00	42.20	48.40	49.59	48.19	53.32	24.82

$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	BY-1	BY-2	BY-3	BY-4	BY-5	铁矿层	碎屑层
Be	48.0	9.0	19.6	14.5	18.8	12.1	41.0
B	18.4	16.6	22.0	14.6	18.2	21.0	22.0
Sc	44.0	21.0	24.0	24.0	27.0	16.8	52.0
V	823	373	436	473	423	510	239
Cr	84	61	59	62	59	58	33
Co	39	37	47	51	100	44	38
Ni	52	35	44	49	48	39	33
Cu	1.0	2.5	2.5	2.2	1.9	1.8	9.1
Zn	139	79	124	105	150	113	114
Ga	22.0	8.5	9.6	12.1	11.5	9.3	8.1
Rb	0.43	0.28	0.22	0.30	0.89	0.16	0.13
Sr	104	146	285	151	235	130	897
Y	286	86	114	73	127	39	389
Zr	61	84	76	90	79	55	104
Nb	4.2	1.9	2.2	2.7	2.3	2.0	1.0
Mo	2.4	4.8	5.4	6.8	5.3	6.8	4.0
Cd	0.086	0.050	0.150	0.041	0.050	0.059	0.110
Sn	2.00	1.50	1.20	1.40	1.40	1.30	0.52
Cs	0.560	0.140	0.180	0.180	0.900	0.150	0.069
Ba	45	28	43	30	45	24	104
La	206.0	11.6	14.4	13.0	14.4	11.4	20.0
Ce	521	36	44	36	45	34	83
Pr	79.0	6.5	8.1	6.2	8.5	5.4	16.7
Nd	357	38	47	34	50	27	105
Sm	81.0	11.7	14.4	10.4	16.6	6.4	46.0
Eu	15.8	2.4	3.1	2.1	3.6	1.2	11.0
Gd	75.0	13.2	16.8	11.5	19.2	6.2	56.0
Tb	11.5	2.3	2.9	2.1	3.4	1.1	9.9
Dy	62.0	14.1	18.5	13.0	21.0	8.2	74.0
Ho	10.8	2.8	3.8	2.6	4.2	1.3	11.2
Er	24.0	7.1	9.7	6.8	10.9	4.1	34.0
Tm	3.20	1.10	1.50	1.00	1.60	0.59	4.70
Yb	17.1	6.2	8.5	6.3	9.5	3.9	28.0
Lu	2.20	0.86	1.20	0.87	1.30	0.56	3.60
Hf	1.6	2.1	2.1	2.3	2.1	1.4	2.6
Ta	0.21	0.14	0.16	0.20	0.16	0.10	0.14
W	5.1	1.6	2.0	2.3	2.6	2.5	1.1
Pb	16.3	9.2	19.2	13.0	14.7	10.8	21.0
Th	25.0	10.8	12.9	13.1	12.1	10.4	8.1
U	4.1	4.8	6.1	6.4	6.4	3.3	13.4
ΣREE	1467	153	194	146	210	112	503
(La/Nd) _{SN}	0.51	0.27	0.27	0.34	0.25	0.37	0.17
(Er/Lu) _{SN}	1.71	1.26	1.28	1.18	1.28	1.11	1.45
(La/Yb) _{SN}	0.89	0.14	0.13	0.15	0.11	0.21	0.05

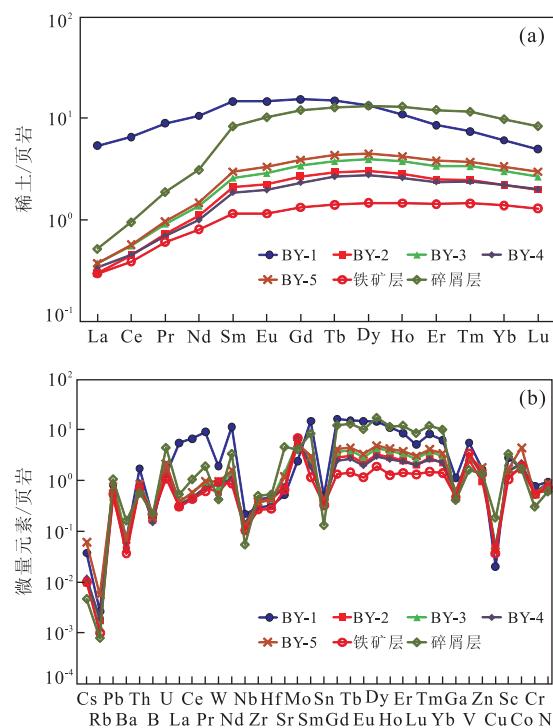


图3 铁矿石样品(a)稀土元素页岩(PAAS)标准化曲线和(b)微量元素页岩(PAAS)标准化曲线

Fig. 3 Post-Archean Australian shale (PAAS) normalized (a) REE and (b) trace elements patterns of ironstones

对于PAAS各铁矿石样品的Nb、Zr、Hf等高场强元素,Cs、Rb、Ba等大离子亲石元素,以及Sn、Ga、Cu等亲铜元素明显亏损。

3.2 铁矿石样品物像分析

5份铁矿石粉末样品XRD图样并没有明显差异,显示各铁矿石中主要矿石矿物相为赤铁矿,脉石矿物相为碳氟磷灰石(叶连俊等,1989;以下简称磷灰石)、榍绿泥石(Mücke, 2000)、石英等。图4为铁矿石BY-3中碎屑层与铁矿层的XRD图样,该图显示磷灰石主要富集于铁矿石的碎屑层,而由于铁矿层中磷含量较低,以及赤铁矿对测定的干扰等因素,该层中磷灰石矿物难以分辨出。铁矿石中高磷碎屑层的存在反映了周期性大规模磷质的输入。

铁矿石样品光片SEM成像分析显示BY-1表现为孔隙式胶结鲕状构造(图5a),其中的磷主要存在于鲕粒间的赤铁矿基质中,主要以短柱状磷灰石晶体形式存在(图5b),其中65%以上颗粒粒径小于20 μm,部分晶体在两鲕粒间的狭窄基质空间内聚集为长度超过100 μm的颗粒集合体,并交代铁矿石基质中的石英或粘土矿物。在矿石样品新鲜断面上观测到穿插于榍绿泥石片层结构中磷灰石柱状晶体(图5c),以及少量放射状磷灰石纤柱状晶体集合体

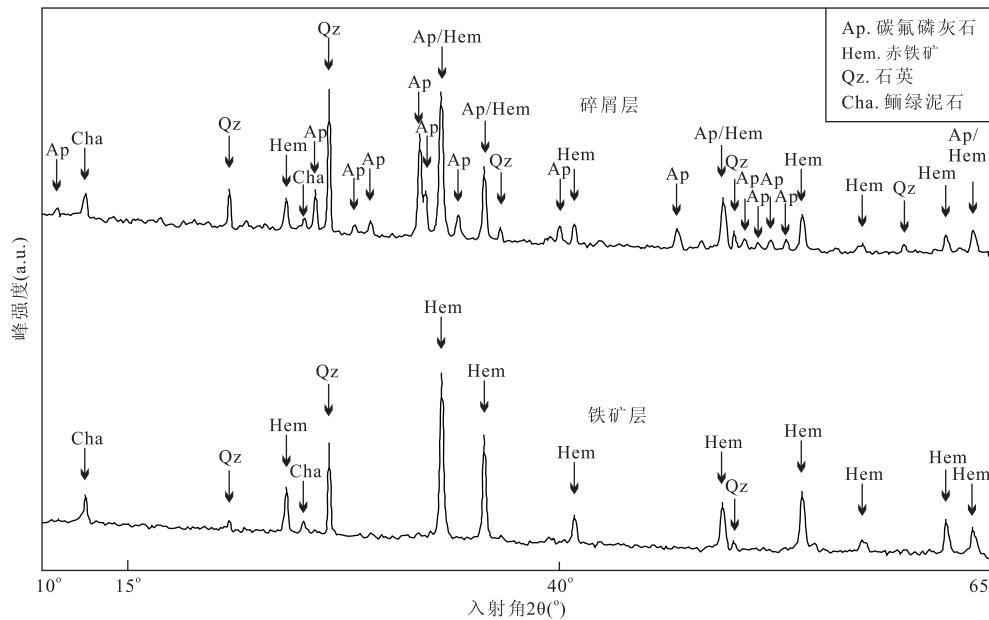


图4 铁矿石 BY-3 中碎屑层与铁矿层 XRD 图样

Fig. 4 XRD patterns of debris layer and ironstone layer in ironstone BY-3

(图 5d). 铁矿石 BY-1 中鲕粒为同心状真鲕,由赤铁矿和鲕绿泥石层交替构成鲕粒的纹层,鲕粒中磷含量很低,经 SEM-EDS 分析,鲕粒中磷主要存在于鲕绿泥石中,其 P 含量最高达到 0.7% (较厚的鲕绿泥石层中),但大多数低于 0.3% (鲕绿泥石微层中);赤铁矿中磷含量极低,仅局部由于混有鲕绿泥石而使含磷量升高,但其 P 含量大多数小于 0.3%,局部赤铁矿可能被还原为磁铁矿,其中 P 含量为 0.2%~1.5%,并由鲕粒外侧向鲕粒内部递减,推测该现象可能是成岩过程中含磷的还原性孔隙水对鲕粒逐步渗透所形成。

铁矿石 BY-2、BY-3、BY-4 和 BY-5 均为镶嵌式胶结鲕粒构造(图 5e),其中磷的存在形式包括:磷灰石内碎屑,呈透镜状或带状集中分布于铁矿石中,构成厚度 2~20 mm 的磷灰石碎屑层;凝胶状磷灰石,构成赤铁矿鲕粒核心以及较厚(10~50 μm)的鲕粒纹层,甚至直接形成无明显纹层的磷灰石鲕粒,相比之下,鲕绿泥石纹层则较薄(<2 μm),但也更为密集。磷灰石内碎屑呈黄白色或灰黑色,颗粒分选中等,为粗砂至极粗砂级(0.5~2.0 mm),并有少量细砾(2~5 mm)。显微观测到磷灰石颗粒多呈半塑性砾屑与赤铁矿鲕粒镶嵌胶结(图 5e, 图 5f),磷灰石内碎屑内常混有粘土矿物、石英碎屑等杂质,甚至有的磷灰石内碎屑呈变形虫结构将成熟的赤铁矿鲕粒包裹其中。磷灰石内碎屑内包裹的石英碎屑多为棱角状,而赤铁矿基质以及鲕核中的石英碎屑多呈

次圆状,显示磷灰石内碎屑是形成后迁移至铁矿沉积区域。还发现磷灰石内碎屑所包含的粘土矿物包括富含铁镁等元素的鲕绿泥石和某些明显缺乏铁镁元素的粘土矿物,但未发现两类粘土矿物在同一内碎屑颗粒中同时出现,显示众多磷灰石内碎屑虽然沉积区域一致,但形成或固结的时间存在差异。20 000 倍电镜下观测,未能在鲕粒内磷灰石区域发现明显的磷灰石矿物结晶,鲕粒内磷灰石以含有一定量大小不等的孔洞的胶体形式存在(图 5g);而鲕粒外的磷灰石内碎屑则是由粒径 200~500 μm 的磷灰石微晶聚集而成(图 5h)。

3.3 铁矿样品微区主、微量元素分析

铁矿石样品中各矿物颗粒细小,并多彼此包裹或交代,故仅选取部分比较纯净矿物相进行 EMPA 微区主量元素测定,磷灰石、赤铁矿和鲕绿泥石主量元素平均含量结果见表 2。

根据铁矿石样品物像分析所圈定的磷的几种不同赋存类型,分别对铁矿石 BY-1 中的磷灰石晶体、铁矿石 BY-3 中的磷灰石内碎屑和含有磷灰石纹层的鲕粒(图 6)进行 LA-ICP-MS 微区主、微量元素测定,所测包括 P、Mg、Al、Si、Ca、Fe、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、Pb、Th、U 等 39 种元素(分析结果可向作者索取)。

海洋环境中的磷灰石是通过前体(磷酸八钙

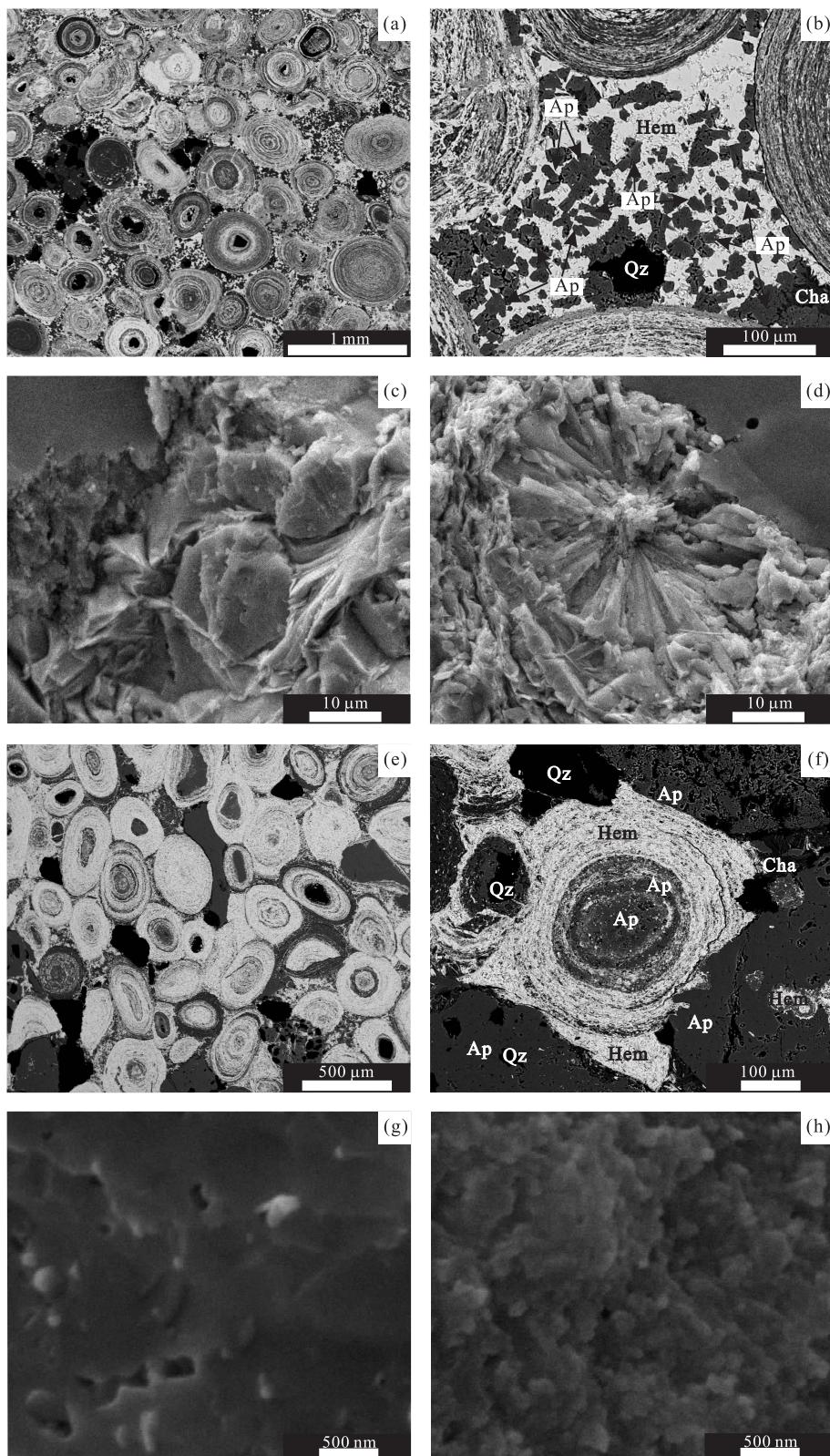


图5 铁矿石光片扫描电子显微镜背散射电子成像及铁矿石新鲜断面扫描电子显微镜二次电子成像

Fig. 5 SEM-BSE imaging of ironstone published sections and SEI of fresh fractured ironstone surfaces

(a) 孔隙式胶结鲕粒构造; (b) 赤铁矿基质中的磷灰石晶体; (c) 鲰绿泥石片层中的磷灰石晶体; (d) 放射状磷灰石微晶集合体; (e) 镶嵌式胶结鲕粒构造; (f) 鲰粒和半塑性磷灰石内碎屑; (g) 鲰粒中的凝胶状磷灰石; (h) 鲰粒外磷灰石内碎屑(微晶集合体); Hem. 赤铁矿; Ap. 磷灰石; Qz. 石英; Cha. 鲰绿泥石

表2 铁矿石样品较纯净矿物相EMPA微区主量元素分析结果(%)

Table 2 EMPA data of major elements of single minerals in thin section of ironstones

	CaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F	Cr ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O
磷灰石	56.00	39.0	1.1	0.3	0.6	2.1	0.10	0.03	0.030	0.080	0.020
赤铁矿	0.07	0.2	97.0	1.5	1.3	n. d.	0.15	0.06	0.120	0.020	0.013
鲕绿泥石	0.50	0.3	41.0	27.0	22.0	n. d.	1.00	1.80	0.036	0.045	0.200

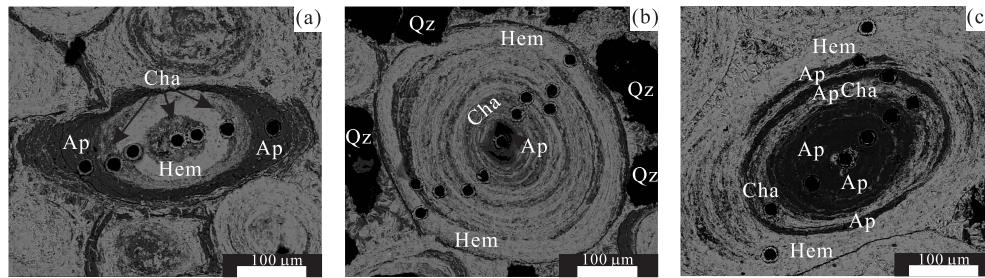


图6 激光剥蚀样品表面扫描电子显微镜背散射电子成像

Fig. 6 SEM-BSE imaging of published sections used for LA-ICP-MS analysis

(a)由鲕粒外层向内依次为:磷灰石、鲕绿泥石、赤铁矿,核心为鲕绿泥石(外侧混有磷灰石);(b)赤铁矿与鲕绿泥石混层鲕粒,核心为被磷灰石交代的碎屑石英颗粒,鲕绿泥石层中混有磷灰石;(c)由鲕粒外层向内依次为:赤铁矿(在鲕粒长轴两端混有若干层鲕绿泥石)、磷灰石、鲕绿泥石,核部为3~4层磷灰石构成的球粒;Hem. 赤铁矿;Ap. 磷灰石;Qz. 石英;Cha. 酸绿泥石;●. 激光剥蚀点

(octacalcium phosphate, OCP)或不定形磷酸钙)转换而形成的,而不是直接通过晶核生长(Gunnars *et al.*, 2004). 磷灰石的分子式可以表达为: $A_{10}(ZO_4)_6X_2$, 这里 $A = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}$, $Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}$, REE³⁺, Eu²⁺, Ce⁴⁺, Al³⁺, Na⁺; $Z = P^{5+}, Si^{4+}, S^{6+}, Al^{3+}$, As⁵⁺, V⁵⁺; $X = F^-, Cl^-, OH^-, O^{2-}, CO_3^{2-}$, 即磷灰石结构中可以大量出现类质同相现象(Sha and Chappell, 1999). 磷灰石是稀土以及多种微量元素的富集体(Sturesson, 2003; 朱笑青等, 2004),而这些元素恰可以作为反映磷灰石形成环境与过程的指示剂(Hren *et al.*, 2006).

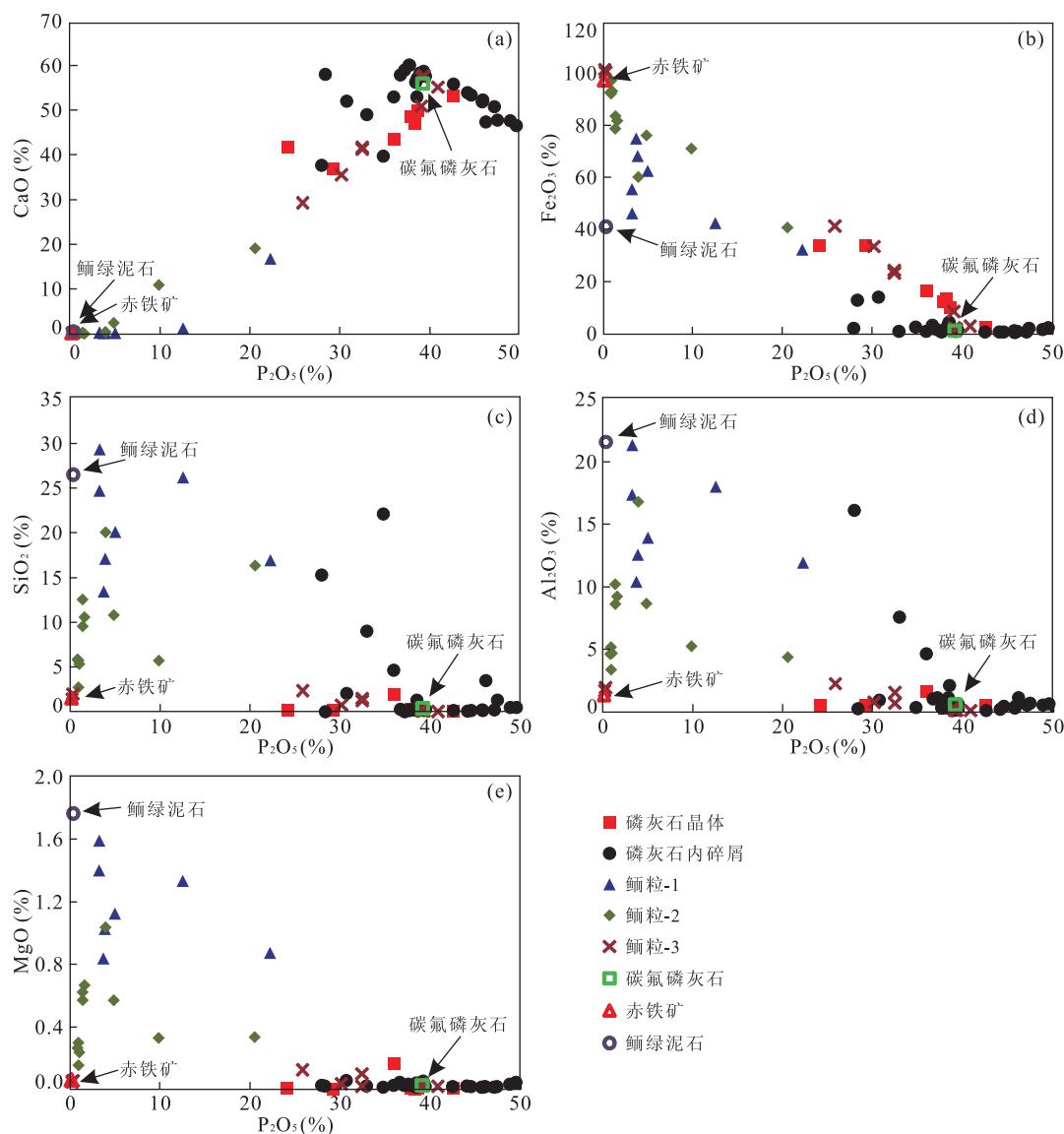
通常在元素变异图中所反映的元素变化趋势是由不同组分混合所导致的(Rollinson, 1993),由于不同矿物富集微量元素的能力存在较大差异,通过主、微量元素之间的相关性分析,可以反映某一矿物对元素的富集行为,而对同一种矿物(如磷灰石)而言,化学组分与所包含的其他矿物组分的不同则可以归因于其形成的不同环境,和(或者)对原物质的不同成岩改造过程(Sturesson, 1995). 铁矿石样品由LA-ICP-MS所测定的微区各主量元素含量相比P₂O₅含量的变化趋势如图7所示,而由EMPA测定的主量元素含量值则构成了各组分的端元值(赤铁矿、鲕绿泥石)和平均值(磷灰石),显示这两种测试方法结果的一致性. 综合分析的所有区域,P₂O₅

与CaO具有强正相关性($r>0.9$),而与Fe₂O₃具有强负相关性($r<-0.9$),进一步验证磷灰石是铁矿石中不同区域的主要含磷矿物(Mücke and Farshad, 2005).

在铁矿石BY-3的磷灰石内碎屑中,Fe、Mg元素含量极低,而Al、Si元素却在一些区域有明显检出,这显示由SEM-EDS分析所发现的存在于磷灰石内碎屑中缺乏铁镁元素的粘土矿物可能与磷有相同的来源或搬运途径,它们在沉积前已经具备了一定程度的混合,而富含铁镁元素的鲕绿泥石甚至鲕粒则是在形成后被尚未固结的磷灰石内碎屑包裹,但未发生混合.

在铁矿石BY-1的磷灰石晶体中Al、Si和Mg元素含量极低,表明磷灰石晶体与鲕绿泥石在形成时间上存在较大差异. 尽管检测出含量较高的Fe,但P₂O₅与Fe₂O₃呈强负相关性($r<-0.9$),Fe是由激光剥蚀磷灰石时夹杂有赤铁矿所致,而并非来自磷灰石本身.

在铁矿石BY-3的鲕粒中,P₂O₅与Fe₂O₃呈较强的负相关($r<-0.9$),而与Al₂O₃、SiO₂和MgO的相关性不明显,在鲕粒中,尽管磷灰石与赤铁矿层相互包裹,但仍保持两相的独立,而磷灰石与鲕绿泥石则存在不同程度的混合,甚至可以近似成为一相,这在文献(Mücke and Farshad, 2005)中亦有报道,这显示鲕绿泥石在形成过程中,水体中溶解的磷也

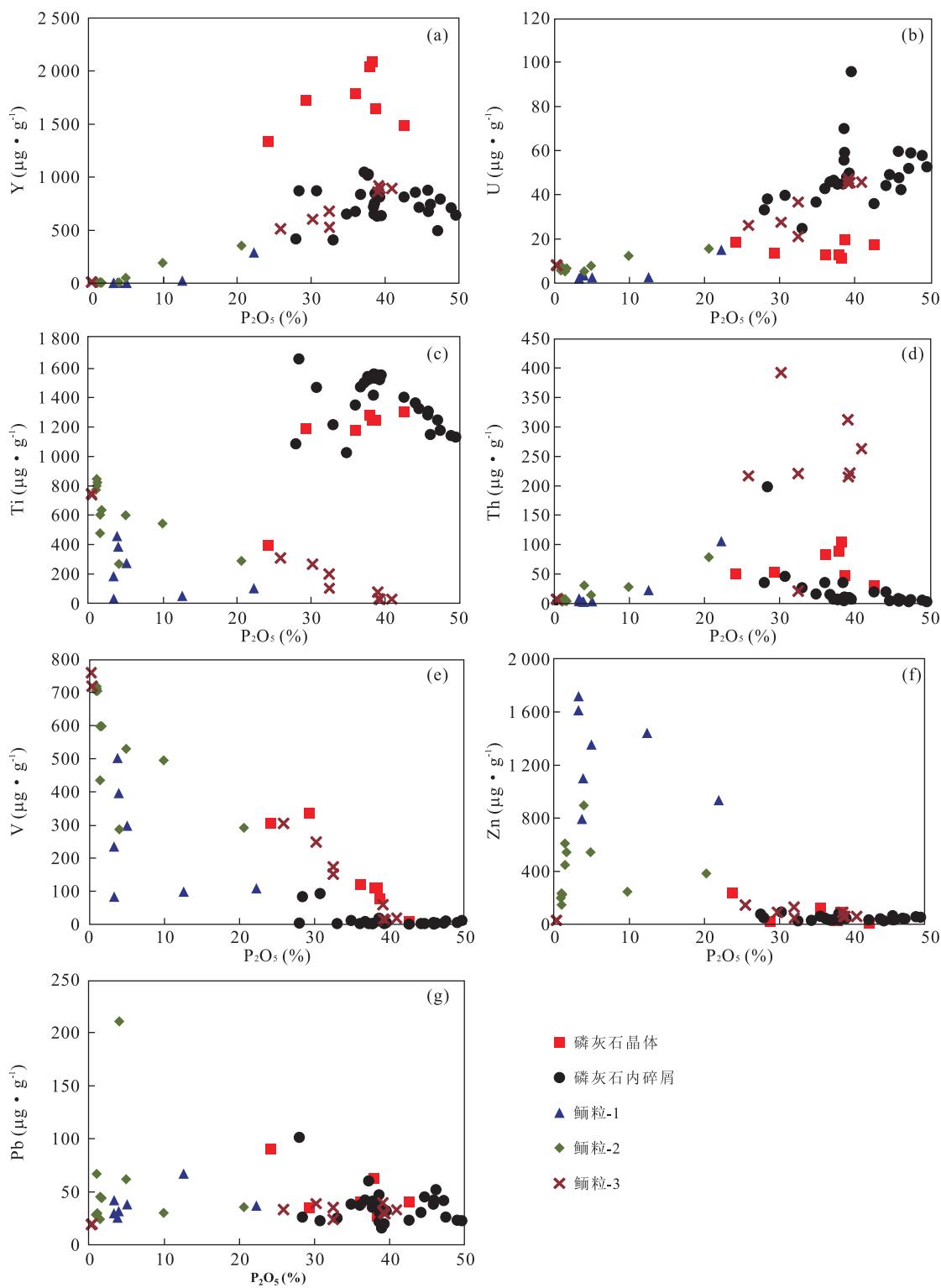
图 7 铁矿石样品 LA-ICP-MS 微区各主量元素对 P_2O_5 的变化趋势Fig. 7 Relationship between P_2O_5 and major elements of ironstones

在析出，并与未固结的鲸绿泥石有程度较高的混合。

铁矿石样品由 LA-ICP-MS 所测定的微区有代表性的微量元素含量相比 P_2O_5 含量的变化趋势如图 8 所示。对于所分析的各个区域， P_2O_5 与 Sc、Ti、Mn、Sr、Y、Ba、REE、Th 和 U 等元素具有正相关性（图 8a~8d），这与磷灰石矿物对这些元素的富集作用有关；V、Cr、Co、Ni、Zn、Ga、Nb 和 Ta 等元素则更倾向富集于赤铁矿或粘土矿物中，它们与 P_2O_5 呈负相关（图 8e、图 8f）；而 Zr、Hf 和 Pb 等元素虽有一定含量，但与 P_2O_5 及其他主量元素无明显相关性（图 8g），它们并不在铁矿石所含的主要矿物中富集。

对于大多数与 P_2O_5 呈正相关的元素，它们在

铁矿石 BY-3 的鲸粒和磷灰石碎屑中的含量和变化趋势一致，而与铁矿石 BY-1 中的磷灰石晶体有较大差异，显示铁矿石 BY-3 的鲸粒和磷灰石碎屑中的磷可能具有相同的来源或近似的形成过程，而铁矿石 BY-1 中的磷灰石晶体则与前两者在来源和形成过程上存在差异。REE 元素的含量在 BY-1 的磷灰石晶体中比在 BY-3 的鲸粒和磷灰石碎屑中高（图 8a），而 Sc、Mn、Sr、Ba、U 等元素则在 BY-3 的鲸粒和磷灰石碎屑中含量更高（图 8b）。Ti 和 Th 则是在铁矿石 BY-1 的磷灰石晶体和铁矿石 BY-3 的磷灰石碎屑中含量和变化趋势一致（图 8c、图 8d），它们分别于 P_2O_5 呈正相关和负相关，而与之相反，在铁矿石 BY-3 的鲸粒中，Ti 和 Th 却分别于 P_2O_5

图 8 矿石样品 LA-ICP-MS 微区代表性微量元素对 P_2O_5 的变化趋势Fig. 8 Relationship between P_2O_5 and trace elements of ironstones

呈负相关和正相关。这同样反映了磷灰石晶体与另两种磷形态形成环境的巨大差异,而磷灰石内碎屑与鲕粒中磷灰石尽管形成环境近似,但两者形成过程仍有一定差异。

铁矿石样品微区稀土元素页岩 (PAAS, McLennan, 1989) 标准化图如图 9 所示,磷灰石是铁矿石中主要的稀土富集矿物,各样品中磷灰石的稀土分配模式与铁矿石整体样品的稀土分配模式

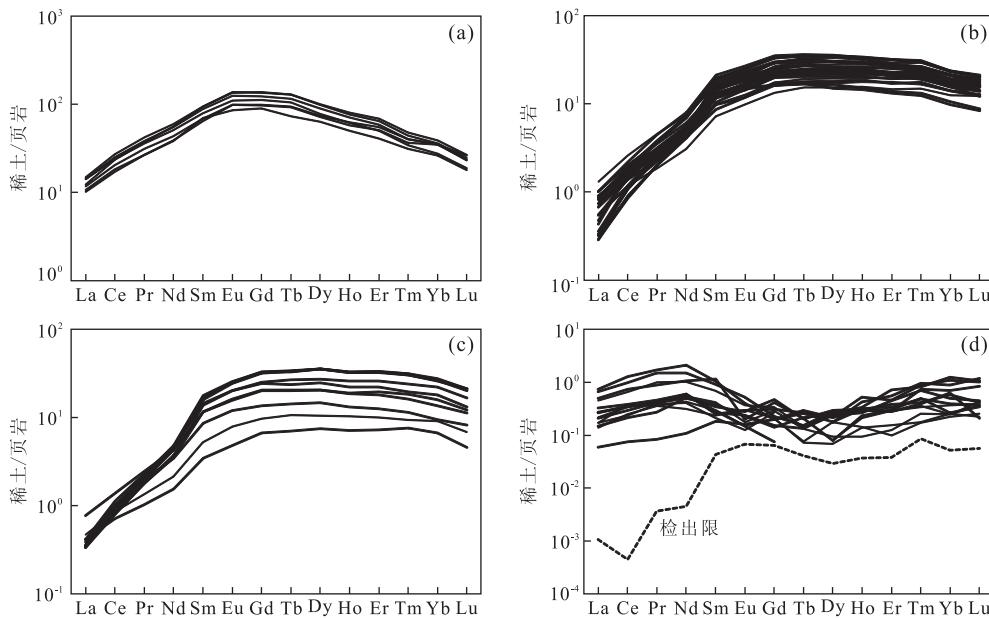


图9 铁矿石样品微区稀土元素页岩标准化

Fig. 9 PAAS normalized REE patterns of ironstones

a. 磷灰石晶体; b. 磷灰石内碎屑; c. 鲸粒中较纯净的磷灰石层; d. 鲸粒中较纯净的赤铁矿层

(图3)基本一致, BY-1 中的磷灰石晶体 REE 分配呈显著的 MREE 富集, LREE 与 HREE 亏损的上凸型分配模式; BY-3 中磷灰石内碎屑与鲸粒中较纯净的磷灰石层中 REE 的分配模式均为 LREE 显著亏损, MREE 相对 HREE 略显富集, 近乎一致的 REE 分配模式显示这两种磷灰石形态可能具有一定 的继承关系; 鲸粒中较纯净的赤铁矿层中的 REE 分配模式呈 MREE 亏损的反“S”型, 由于稀土元素在成岩过程中可以从碎屑物质转移到磷酸盐相 (Reynard *et al.*, 1999), 在赤铁矿前体矿物形成过程中, 稀土元素在其与磷灰石之间可能发生了再分配, MREE 更多的迁移至磷灰石相中。

4 讨论

低铁磷酸盐(如碳氟磷灰石)是鲸状铁矿石中的常见矿物(Bhattacharyya, 1989; Garzanti *et al.*, 1989; Trythall, 1989; Sturesson, 2003; Mücke and Farshad, 2005; Mücke, 2006). 在很多情况下, 铁矿与磷矿沉积具有相同的地理和地质背景(Gehring, 1989; Young, 1989b; Baioumy, 2007), 但铁与磷的含量之间不具有相关性(Baioumy, 2007). 磷质可能来源于生物碎屑(骨骼碎片、鱼牙等, Bhattacharyya, 1989)或由藻类活动而形成磷酸盐内碎屑(Young, 1989b); 国内学者(刘英俊等, 1984)认

为在海底, 磷酸盐的沉积是比较常见的, 在一些浅海区域内经常发现的磷酸盐结核多半是从胶体悬浮溶液中通过无机沉淀作用形成的. 在鲸粒中层状分布的磷灰石可能通过电荷或化学吸附而沉积至生长中的铁质鲸粒上(Gehring, 1989); Kearsley(1989)将铁矿石鲸粒按矿物组成与成岩阶段分类, 并认为含磷灰石的鲸粒是在成岩过程中通过矿物转变, 由磷灰石取代绿泥石所致; Garzanti *et al.* (1989)认为包裹有磷灰石的铁鲸是高能风暴等机械力的作用下磷质与铁质的沉积物相互包裹而成的.

本文中铁矿石 BY-1 中磷灰石晶体颗粒可能是在成岩阶段由富磷孔隙水的化学沉积作用形成的(叶连俊等, 1989; 刘永先等, 1994). 在冷水或低温地下热水($<150^{\circ}\text{C}$)中, 超过 98% 的 Ti 以 $\text{Ti}(\text{OH})_4^0$ 的形式存在, 此时 P 主要以 CaPO_4^- 和 MgPO_4^- 的形式存在; 而在高温地下热水($>150^{\circ}\text{C}$)中 15%~44% 的 Ti 以 $\text{Ti}(\text{OH})_5^-$ 的形式存在, 此时超过 85% 的 P 以 $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ 和 $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$ 的形式存在(Stefánsson *et al.*, 2001), 推测磷灰石晶体的形成过程可能是受到高温地下热水的影响, 生成部分 Ti-P 缔合物, 进而表现出 P_2O_5 与 Ti 的正相关. BY-1 中磷灰石晶体具有“老”磷灰石(Lécuyer *et al.*, 1993, 1998; Reynard *et al.*, 1999; Shields and Stille, 2001)的 REE 分布特征, 与同处鄂西的晚震旦纪的磷块岩(郑文忠等, 1992)稀土分配模式

近似,推测磷灰石结晶中的磷可能来源于水体对晚震旦纪地层磷块岩的侵蚀作用,磷溶于孔隙水中并随之迁移至原含磷较低的鲕状赤铁矿岩层,此时的孔隙水可能处于高温和还原性条件,原鲕粒之间的赤铁矿基质部分被还原成可迁移的二价铁而流失,并留下孔隙,磷在孔隙中富集,重结晶析出晶形完整的磷灰石晶体,孔隙水渗透进原赤铁矿和鲕绿泥石互层的鲕粒,造成局部赤铁矿被还原和铁矿石 BY-1 酪粒中磷含量由外向内递减的现象。

铁矿石 BY-2、BY-3、BY-4 和 BY-5 中磷灰石内碎屑具有变形虫样的半塑性结构,这种结构通常形成于平静的水域(Franceschelli *et al.*, 2000),由于碎屑中包裹有成熟的鲕粒,表明前者形成时间晚于后者,而且内碎屑中铁含量很低,表明磷与铁的来源也有很大不同。本文磷灰石内碎屑的 P_2O_5 与碎屑元素(Al、Si、Ti、Mg、Zr、Th 等)弱的相关性表明该磷酸盐主要源于原位的化学沉积(Franceschelli *et al.*, 2000)。但其中包裹的棱角状石英碎屑和磷灰石内碎屑在铁矿石中的层状分布则显示磷质的最初来源可能是沉积海域周边的大陆,受周期性的降雨等因素,海域近缘的磷块岩在短时间内被大量剥蚀,在被流水的搬运过程中发生破碎和溶解,而进入海水后,由于化学条件发生变化,磷酸盐再次沉积,最初产生的半塑性的磷灰石内碎屑会包裹一同被短距离搬运的石英碎屑和少量残留的低铁镁的粘土矿物等杂质,继续迁移至铁质沉积区域后,部分未包裹杂质的磷灰石内碎屑仍具有很强塑性,它们会进一步包裹含铁的鲕绿泥石,甚至已经成熟的鲕粒。

铁矿石 BY-3 酪粒中 P_2O_5 与 Al_2O_3 相关性不明显,而与 Fe_2O_3 成较强的负相关,磷灰石与赤铁矿保持为清晰的两相。而磷灰石与鲕绿泥石则常常紧密共生(Sturesson, 1995, 2003; Mücke and Farshad, 2005),显示两者可能有共沉淀起源(Mücke and Farshad, 2005);而鲕状铁矿石中的赤铁矿通常被认为是由鲕绿泥石在成岩早期氧化、脱水而得(Sturesson, 1995, 2003),而磷灰石倾向于在弱的还原条件下形成(Sturesson, 1995; Franceschelli *et al.*, 2000),两者在成岩条件上差异较大。鲕粒中磷灰石的稀土分配模式与鲕粒外磷灰石内碎屑的稀土分配模式一致,反映两者可能具有共同的起源。Ti 是典型的陆源碎屑元素(Riquier *et al.*, 2006),磷灰石内碎屑中 Ti 含量仍然较高,但鲕粒中的磷灰石 Ti 含量较低,且与 P_2O_5 呈明显负相关,表明鲕粒中磷灰石是海相原位的化学沉积的产物,溶解于水体

中的磷质在沉积界面的弱还原性区域内再次析出凝胶状磷灰石,并与铁质沉积物在水的机械搅拌下形成赤铁矿鲕粒的前体,在磷灰石析出的过程中,会以类质同像的方式富集周边环境中的各种元素。

Ilyin(1998)将磷灰石的形成归结于陆源海和陆表海两种沉积盆地中,前者多呈明显的 Ce 负异常,且 Ce 异常程度与海水深度呈正比,而后者多呈 Ce 正异常或无异常,其原因在于前者与大洋直接相连,其中沉积的磷块岩继承了大洋海水中的 REE 组成特点,而后者与大洋相对隔绝,沉积的磷块岩的物质来源主要为周围大陆。铁矿石 BY-3 中磷灰石的 Ce 无明显异常或轻微正异常,再次印证其陆相来源。Shields and Stille(2001)认为深埋沉积过程将导致磷灰石 Ce 的富集和 Eu 的亏损,而本文各磷灰石赋存状态中 Ce、Eu 均无明显异常,表明铁矿石并未经历深埋沉积过程。

5 结论

根据对湖北秭归白燕山矿区所采集铁矿石样品的全岩主、微量元素分析,显微矿物学研究和微区地球化学分析,可将鄂西晚泥盆世含磷鲕状铁矿石分为高稀土型铁矿石(ΣREE 高于 $1\,400 \mu g \cdot g^{-1}$)和低稀土型铁矿石(ΣREE 低于 $250 \mu g \cdot g^{-1}$)。铁矿石中的含磷矿物主要为碳氟磷灰石,在高稀土型铁矿石中以短柱状磷灰石晶体颗粒(65%以上粒径小于 $20 \mu m$)的形式存在,而在低稀土型铁矿石会形成磷灰石内碎屑(粗砂至极粗砂级,集中形成透镜状或带状层理)以及在鲕粒中与赤铁矿相互包裹的凝胶状磷灰石(层厚度 $10\sim50 \mu m$)3 种形式存在。

晶形完整磷灰石晶体可能是在原铁矿中高温、还原性的孔隙水中重结晶析出,而磷质最初可能来源于晚震旦纪地层的磷块岩。磷灰石内碎屑是古海水体中原位化学沉积的产物,经水体搬运到达原铁质的沉积区域,但其最初可能来源于古海周边受周期性的降雨剥蚀的大陆。鲕粒中凝胶状磷灰石也是原位化学沉积的产物,其磷质可能与磷灰石内碎屑有共同的来源,但鲕粒中凝胶状磷灰石是在铁质沉积位置析出的,并与鲕绿泥石混合或相互包裹形成鲕粒。

References

- Baioumy, H. M., 2007. Iron-phosphorus relationship in the iron and phosphorite ores of Egypt. *Chemie der Erde*

- Geochemistry, 67: 229—239. doi: 10.1016/j.chemer. 2004.10.002
- Becker, J. S., Matusch, A., Depboylu, C., et al., 2007. Quantitative imaging of selenium, copper, and zinc in thin sections of biological tissues (slugs-genus arion) measured by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 79: 6074—6080. doi: 10.1021/ac0700528
- Bhattacharyya, D. P., 1989. Concentrated and lean oolites: examples from the Nubia Formation at Aswan, Egypt, and significance of the oolite types in ironstone genesis. In: Young, T. P., Taylor, W. E. G., eds., Phanerozoic ironstones. *Geological Society Special Publication*, 46: 93—103.
- Bhattacharyya, D. P., Kakimoto, P., 1982. Origin of ferriferous ooids: an SEM study of ironstone ooids and bauxite pisoids. *Journal of Sedimentary Petrology*, 52(3): 849—857.
- Cotter, E., 1992. Diagenetic alteration of chamositic clay minerals to ferric oxide in oolitic ironstone. *Journal of Sedimentary Petrology*, 62(1): 54—60.
- Franceschelli, M., Puxeddu, M., Carta, M., 2000. Mineralogy and geochemistry of Late Ordovician phosphate-bearing oolitic ironstones from NW Sardinia, Italy. *Mineralogy and Petrology*, 69: 267—293.
- Gagnon, J. E., Fryer, B. J., Samson, I. M., et al., 2008. Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA-ICP-MS with and without an internal standard. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23: 1529—1537.
- Garzanti, E., Haas, R., Jadoul, F., 1989. Ironstones in the Mesozoic passive margin sequence of the Tethys Himalaya (Zanskar, northern India): sedimentology and metamorphism. In: Young, T. P., Taylor, W. E. G., eds., Phanerozoic ironstones. *Geological Society Special Publication*, 46: 229—244.
- Gehring, A. U., 1989. The formation of goethitic ooids in condensed Jurassic deposits in northern Switzerland. In: Young, T. P., Taylor, W. E. G., eds., Phanerozoic ironstones. *Geological Society Special Publication*, 46: 133—139.
- Guillong, M., Hametner, K., Reusser, E., et al., 2005. Preliminary characterisation of new glass reference materials (GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G and GSE-1G) by Laser Ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using 193 nm, 213 nm and 266 nm wavelengths. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29: 315—331.
- Gunnars, A., Blomqvist, S., Martinsson, C., 2004. Inorganic formation of apatite in brackish seawater from the Baltic Sea: an experimental approach. *Marine Chemistry*, 91: 15—26.
- Günther, D., Heinrich, C. A., 1999. Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd:YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14: 1369—1374.
- Halicz, L., Günther, D., 2004. Quantitative analysis of silicates using LA-ICP-MS with liquid calibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19: 1539—1545. doi: 10.1039/b410132
- Heikoop, J. M., Tsujita, C. J., Risk, M. J., et al., 1996. Modern iron ooids from a shallow-marine volcanic setting: mahengetang, Indonesia. *Geology*, 24(8): 759—762.
- Hou, H. F., Wang, S. T., 1985. Devonian palaeogeography of China. *Acta Palaeontologica*, 24(2): 186—193 (in Chinese with English abstract).
- Hren, M. T., Lowe, D. R., Tice, M. M., et al., 2006. Stable isotope and rare earth element evidence for recent ironstone pods within the Archean Barberton greenstone belt, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 1457—1470. doi: 10.1016/j.gca.205.11.016
- Hu, N., Xu, A. W., 1998. Horizon, lithofacies and genesis of the Ningxiang-type iron deposit in western Hubei, China. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 13(1): 40—47 (in Chinese with English abstract).
- Hu, S. H., Zhang, S. C., Hu, Z. C., et al., 2007. Detection of multiple proteins on one spot by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and application to immuno-microarray with element-tagged antibodies. *Analytical Chemistry*, 79: 923—929. doi: 10.1021/ac061269p
- Hu, Z. C., Gao, S., Liu, Y. S., et al., 2008. Signal enhancement in Laser Ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23: 1093—1101. doi: 10.1039/b804760j
- Ilyin, A. V., 1998. Rare-earth geochemistry of ‘old’ phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate. *Chemical Geology*, 144: 243—256.
- Kearsley, A. T., 1989. Iron-rich ooids, their mineralogy and microfabric: clues to their origin and evolution. In: Young, T. P., Taylor, W. E. G., eds., Phanerozoic ironstones. *Geological Society Special Publication*, 46: 141—164.
- Leach, A. M., Hieftje, G. M., 2000. Methods for shot-to-shot normalization in laser ablation with an inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15: 1121—1124.

- doi:10.1039/b001968m
- Leach, A. M. , Hieftje, G. M. , 2001. Standardless semi-quantitative analysis of metals using single-shot laser ablation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73: 2959—2967. doi: 10.1021/ac001272n
- Leach, A. M. , Hieftje, G. M. , 2002. Identification of alloys using single shot laser ablation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17: 852—857. doi: 10.1039/b203523n
- Lécuyer, C. , Grandjean, P. , Barrat, J. , et al. , 1998. $\delta^{18}\text{O}$ and REE contents of phosphatic brachiopods: a comparison between modern and Lower Paleozoic populations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(14): 2429—2436.
- Lécuyer, P. G. , Feist, R. , Albarède, F. , 1993. Rare earth elements in old biogenic apatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 2507—2514. doi: 10.1016/0016-7037(93)90413Q
- Li, M. , Hu, Z. C. , Gao, S. , et al. , 2011. Direct quantitative determination of trace elements in fine-grained whole rocks by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35: 7—22. doi: 10.1111/j.1751-908X.2010.00028.x
- Liao, S. F. , 1993. Phanerozoic oolitic ironstone in China. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 13(3): 1—8 (in Chinese with English abstract).
- Liao, S. F. , Wei, L. H. , Liu, C. D. , et al. , 1993. Sedimentary environments and origin of the Devonian oolitic ironstones in China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 11(1): 93—102 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y. J. , Cao, L. M. , Li, Z. L. , et al. , 1984. Elemental Geochemistry. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Liu, Y. S. , Gao, S. , Hu, Z. C. , et al. , 2010. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths. *Journal of Petrology*, 51: 537—571. doi: 10.1093/petrology/egp082
- Liu, Y. S. , Hu, Z. C. , Gao, S. , et al. , 2008a. In-situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257: 34—43. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.08.004
- Liu, Y. S. , Zong, K. Q. , Kelemen, P. B. , et al. , 2008b. Geochemistry and magmatic history of eclogites and ultramafic rocks from the Chinese continental scientific drill hole: subduction and ultrahigh-pressure metamorphism of lower crustal cumulates. *Chemical Geology*, 247: 133—153. doi: 10.1016/j.chemgeo.2007.10.016
- Liu, Y. X. , Ge, D. Y. , Zeng, Y. F. , et al. , 1994. The enrichment characteristics of apatite from phosphorites in East Yunnan. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 14(4): 17—34 (in Chinese with English abstract).
- McLennan, S. M. , 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 21(1): 169—200.
- Mücke, A. , 2000. Environmental conditions in the Late Cretaceous African Tethys: conclusions from a microscopic-microchemical study of ooidal ironstones from Egypt, Sudan and Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, 30(1): 25—46.
- Mücke, A. , 2006. Chamosite, siderite and the environmental conditions of their formation in chamosite-type Phanerozoic ooidal ironstones. *Ore Geology Reviews*, 28: 235—249. doi: 10.1016/j.oregeorev.2005.03.004
- Mücke, A. , Farshad, F. , 2005. Whole-rock and mineralogical composition of Phanerozoic ooidal ironstones: comparison and differentiation of types and subtypes. *Ore Geology Reviews*, 26: 227—262. doi: 10.1016/j.oregeorev.2004.08.001
- Pisonero, J. , Kroslakova, I. , Günther, D. , 2006. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for direct analysis of the spatial distribution of trace elements in metallurgical-grade silicon. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386: 12—20. doi: 10.1007/s00216-006-0658-0
- Reynard, B. , Lécuyer, C. , Grandjean, P. , 1999. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology*, 155: 233—241.
- Riquier, L. , Tribouillard, N. , Averbuch, O. , et al. , 2006. The Late Frasnian Kellwasser horizons of the Harz Mountains (Germany): two oxygen-deficient periods resulting from different mechanisms. *Chemical Geology*, 233: 137—155. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.21
- Rollinson, H. R. , 1993. Using Geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Group Ltd. , London.
- Sarah, G. , Gratuze, B. , Barrandon, J. N. , 2007. Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the investigation of ancient silver coins. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*

- try, 22: 1163—1167. doi: 10.1039/B704879C
- Sha, L. K., Chappell, B. W., 1999. Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(22): 3861—3881.
- 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.
- Stefánsson, A., Gíslason, S. R., Arnórsson, S., 2001. Dissolution of primary minerals in natural waters II. Mineral saturation state. *Chemical Geology*, 172: 251—276.
- Sturesson, U., 1995. Llanvirnian (Ord.) iron ooids in Baltoscandia: element mobility, REE distribution patterns, and origin of the REE. *Chemical Geology*, 125: 45—60.
- Sturesson, U., 2003. Lower Palaeozoic iron oolites and volcanism from a Baltoscandian perspective. *Sedimentary Geology*, 159: 241—256. doi: 10.1016/S0037-0738(02)00330-5
- Sturesson, U., Dronov, A., Saadre, T., 1999. Lower Ordovician iron ooids and associated oolitic clays in Russia and Estonia: a clue to the origin of iron oolites? *Sedimentary Geology*, 123: 63—80.
- Sturesson, U., Heikoop, J. M., Risk, M. J., 2000. Modern and Palaeozoic iron ooids—a similar volcanic origin. *Sedimentary Geology*, 136: 137—146.
- Taylor, K. G., Simo, J. A., Yocum, D., et al., 2002. Stratigraphic significance of ooidal ironstones from the Cretaceous western interior seaway: the peace river formation, Alberta, Canada, and the castlegate sandstone, Utah, U. S. A. *Journal of Sedimentary Research*, 72: 316—327.
- Trythall, R. J. B., 1989. The Mid-Ordovician oolitic ironstones of North Wales: a field guide. In: Young, T. P., Taylor, W. E. G., eds., Phanerozoic ironstones. *Geological Society Special Publication*, 46: 213—220. doi: 10.1144/GSL.SP.1989.046.01.18
- Tucker, M. E., 1991. *Sedimentary Petrology*. Blackwell, London.
- Yang, J. Z., Mu, E. Z., 1953. The Devonian strata in western Hubei Province. *Acta Palaeontologica*, 1(2): 58—66 (in Chinese).
- Ye, L. J., Chen, Q. Y., Zhao, D. X., et al., 1989. *Chinese Phosphorite*. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Young, T. P., 1989a. Phanerozoic ironstones: an introduction and review. In: Young, T. P., Taylor, W. E. G., eds., Phanerozoic ironstones. *Geological Society Special Publication*, 46: IX—X X V. doi: 10.1144/GSL.SP.1989.046.01.02
- Young, T. P., 1989b. Ecstatically controlled ooidal ironstone deposition: facies relationships of the Ordovician open-shelf ironstones of western Europe. In: Young, T. P., Taylor, W. E. G., eds., Phanerozoic ironstones. *Geological Society Special Publication*: 46: 51—63.
- Zhao, Y. M., Bi, C. S., 2000. Time-space distribution and evolution of the Ningxiang type sedimentary iron deposits. *Mineral Deposits*, 19(4): 350—362 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, W. Z., Dongye, M. X., Hu, L. L., 1992. REE geochemistry of phosphorites of the sinian doushantou formation in western Hubei. *Geological Review*, 38(4): 352—359 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, X. Q., Wang, Z. G., Huang, Y., et al., 2004. REE content and distribution in apatite and its geological tracing significance. *Chinese Rare Earths*, 25(5): 41—45 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 候鸿飞, 王士涛, 1985. 中国泥盆纪古地理. 古生物学报, 24(2): 186—193.
- 胡宁, 徐安武, 1998. 鄂西宁乡式铁矿分布层位岩相特征与成因探讨. 地质找矿论丛, 13(1): 40—47.
- 廖士范, 1993. 我国显生宙鲕铁石. 岩相古地理, 13(3): 1—8.
- 廖士范, 魏梁鸿, 刘成德, 等, 1993. 中国泥盆纪鲕铁石沉积环境、成因. 沉积学报, 11(1): 93—102.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等, 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社.
- 刘永先, 戈定夷, 曾允孚, 等, 1994. 滇东磷块岩矿床中磷灰石的富集特征. 矿物岩石, 14(4): 17—34.
- 杨敬之, 穆思之, 1953. 鄂西泥盆纪地层. 古生物学报, 1(2): 58—66.
- 叶连俊, 陈其英, 赵东旭, 等, 1989. 中国磷块岩. 北京: 科学出版社.
- 赵一鸣, 毕承思, 2000. 宁乡式沉积铁矿床的时空分布和演化. 矿床地质, 19(4): 350—362.
- 郑文忠, 东野脉兴, 胡珞兰, 1992. 鄂西震旦纪陡山沱组磷块岩稀土元素地球化学. 地质论评, 38(4): 352—359.
- 朱笑青, 王中刚, 黄艳, 等, 2004. 磷灰石的稀土组成及其示踪意义. 稀土, 25(5): 41—45.