

# 贵州瓮安生物群球状化石原位元素地球化学特征及其对成磷作用的指示

蒋宗旭<sup>1</sup>,何明勤<sup>1,2</sup>,兰天<sup>1</sup>,刘华德<sup>1</sup>,郑茂尧<sup>1</sup>

(1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州贵阳 550025;

2. 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵州贵阳 550025)

**摘要:** 贵州瓮安-福泉磷矿区埃迪卡拉系陡山沱组上磷矿段(b矿层)产出一类特殊的微体化石组合,称为瓮安生物群,其中含大量种类丰富的球状化石,但以往研究多侧重于球状化石本身,缺乏对球状化石与成磷作用关系等的深入研究。为此,本研究运用光学显微镜、超景深显微镜、扫描电镜-能谱(SEM-EDS)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)等方法对其原位元素分布、主量元素以及微量元素的地球化学特征进行研究。结果显示,瓮安生物群球状化石均已胶磷矿化,且较高的 $P_2O_5$ 含量(30.13%~44.92%,平均43.17%)表明其普遍经历了成磷作用;V/Cr平均值小于2、Ce负异常明显、 $Ce_{anom}$ 小于-0.1,指示其成磷作用的环境为氧化环境;稀土元素PAAS分配模式图呈“帽型”,反映生物参与成磷作用并发挥了重要作用。

**关键词:** 瓮安生物群;球状化石;原位元素地球化学;成磷作用;埃迪卡拉系

中图分类号:P595

文献标志码:A

## Geochemical characteristics of in situ elements in spherical fossils from Weng'an biota in Guizhou and their indications for phosphorization

JIANG Zongxu<sup>1</sup>, HE Mingqin<sup>1,2</sup>, LAN Tian<sup>1</sup>, LIU Huade<sup>1</sup>, ZHENG Maoyao<sup>1</sup>

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Key Laboratory of Karst Geological Resources and Environment, Ministry of Education, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** There is a special kind of microfossil group produced in the upper phosphate ore section (b ore layer) of Edicaran Doushantuo Formation in Weng'an-Fuquan phosphate mining area of Guizhou, known as the Weng'an biota, which contains a large variety of abundant spherical fossils. However, previous studies have mostly focused on the spherical fossils themselves, lacking in-depth research on the relationship between spherical fossils and phosphorization. Therefore, this study employs optical microscopy, extended depth of field microscopy, scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to investigate the distribution of in situ elements and the geochemical characteristics of major and trace elements. The results show that the spherical fossils of the Weng'an biota have undergone the formation of colophane and their high  $P_2O_5$  content (30.13%~44.92%, average 43.17%) indicates the occurrence and widespread presence of phosphorization. The average V/Cr ratio, which is less than 2, the significant negative Ce anomaly, and the  $Ce_{anom}$ , which is less than -0.1, indicate an oxidizing environment of phosphorization. The PAAS distribution pattern of rare earth elements exhibits a "hat-like" feature, reflecting that

收稿日期:2024-03-25

基金项目:国家自然科学基金项目(U1812402;41563003)

作者简介:蒋宗旭(1997—),男,山东东营人,硕士研究生,主要从事矿物学、岩石学、矿床学研究。

何明勤(1966—),男,四川三台人,教授,博士,主要从事矿床学及矿床地球化学研究,本文通信作者。

E-mail: mingqinhe@126.com

organisms were involved in and played an important role in the phosphorization.

**Key words:** Weng'an biota; spherical fossils; geochemistry of in situ elements; phosphorization; Ediacaran System

贵州瓮安-福泉磷矿区埃迪卡拉系陡山沱组上磷矿段(b矿层)产出一类特殊的微体化石组合,称为瓮安生物群,是典型的 Orsten 型特异埋藏化石群(“Orsten” Type Lagersättten)。瓮安生物群的化石主要由多细胞藻类、大型带刺疑源类和后生动物的胚胎组成,多属于球状化石并占化石总量的 90% 以上<sup>[1]</sup>。球状化石一般是指外形呈球状或近球状、在早期成岩阶段被磷酸盐所复制或交代而保存下来的化石,其原生壁或膜的成分为有机质,以外表饰有瘤、板、刺等装饰构造或表面光滑为特征,单个球体的直径最大可达 2 mm<sup>[2]</sup>。

目前,有关球状化石的研究逐渐由古生物学及其与矿化关系的研究等扩展到地球化学特别是原位元素地球化学研究,且技术手段越来越多样。如采用电子探针(electron probe micro-analyzer, EPMA)、激光共聚焦显微拉曼光谱(laser-based confocal microscopic raman spectroscopy, RS)、扫描电镜与能谱(scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy, SEM-EDS)等分析瓮安生物群球状化石的显微结构和原位成分信息,并重建球状化石中亚细胞结构的埋藏过程<sup>[3]</sup>。Zhu等<sup>[4]</sup>通过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)分析了瓮安大塘、南堡和大新陡山沱组球状化石的原位稀土元素(rare earth element, REE)特征,揭示了球状化石形成的沉积条件和成岩过程。张神功等<sup>[5]</sup>借助现代藻类磷酸盐埋藏实验研究球状化石的磷酸盐化过程。近年来,随着激光剥蚀技术的发展,LA-ICP-MS和SEM-EDS的联合测试被广泛应用于古生物化石原位元素地球化学特征分析<sup>[6]</sup>。但前人研究多侧重于球状化石的结构、沉积条件、埋藏和成岩作用过程以及球状化石稀土元素特征,缺乏对球状化石与成磷作用关系的深入研究。

为此,本研究在野外地质调查和样品采集基础上,运用光学显微镜、超景深显微镜和SEM-EDS、LA-ICP-MS等方法,对瓮安生物群球状化石的原位元素分布、主量元素和微量元素地球化学特征进行研究,探讨其与成磷作用的关系、形成时的氧化还原环境以及磷的来源。

## 1 地质背景

贵州瓮安-福泉磷矿区是瓮安生物群的主要产地,该区位于扬子地块西南缘,东邻华夏地块,中间为江南造山带。矿区北起瓮安白岩,南至福泉高坪,长约 20 km,宽约 3 km。区内褶皱构造以白岩背斜为主,发育南北向、北西向和北东向断裂,其中以近南北向的  $F_1$  断裂最为重要(图 1)。背斜核部出露地层为拉伸系板溪群( $Pt_3$ ),背斜两翼由老至新依次为成冰系南沱组( $Z_1n$ ),埃迪卡拉系陡山沱组( $Z_2ds$ )、灯影组( $Z_2dy$ );下寒武统牛蹄塘组( $C_1n$ )、明心寺组( $C_1m$ )、金顶山组( $C_1j$ )、清虚洞组( $C_1q$ ),中寒武统高台组( $C_2g$ )和石冷水组( $C_2s$ ),中上寒武统娄山关组( $C_{2+3}ls$ );下二叠统梁山组( $P_1l$ ),中二叠统栖霞组( $P_2q$ )和茅口组( $P_2m$ );中上二叠统峨眉山玄武岩组( $P_{2-3}em$ ),上二叠统吴家坪组( $P_3w$ )、长兴组( $P_3c$ )和大隆组( $P_3d$ ),下三叠统夜郎组( $T_1y$ )、茅草铺组( $T_1m$ ),中三叠统松子坎组( $T_2s$ );第四系(Q)<sup>[7]</sup>。

瓮安生物群(北斗山)采样点剖面的岩性自下而上为:成冰系南沱组,岩性为冰碛砾岩和含铁锰质泥岩;埃迪卡拉系陡山沱组下白云岩段,岩性为白云岩和泥质页岩;埃迪卡拉系陡山沱组下磷矿段(a矿层),岩性为泥质页岩、白云岩、硅质磷块岩和黑色磷块岩;埃迪卡拉系陡山沱组中白云岩段,岩性为白云岩;埃迪卡拉系陡山沱组上磷矿段(b矿层)a亚段,岩性为黑色磷块岩;埃迪卡拉系陡山沱组上磷矿段(b矿层)b亚段,岩性为白云质磷块岩和含磷白云岩;埃迪卡拉系陡山沱组上白云岩段,岩性为白云岩和硅质磷块岩;埃迪卡拉系灯影组,岩性为白云岩夹杂核形石。

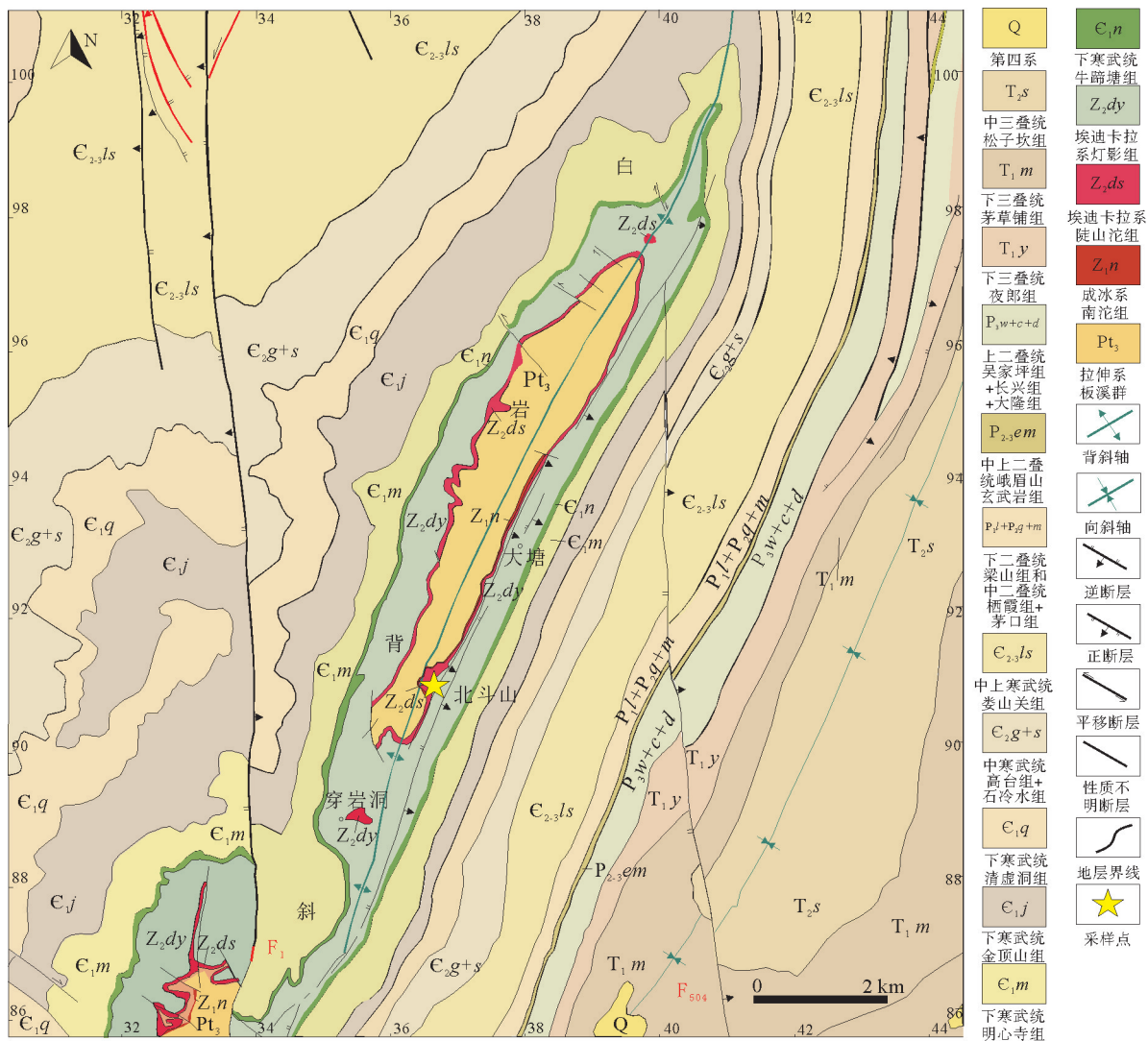


图 1 贵州瓮安生物群地质及采样点位置图<sup>[7]</sup>

Fig. 1 Geology and sampling point location of the Weng'an biota in Guizhou

## 2 样品采集与测试方法

研究样品均采自瓮安生物群(北斗山)含磷白云岩、白云质磷块岩及黑色磷块岩,球状化石种类丰富,具体采样位置及样品编号见图 2。

测试步骤:①在贵州科智达地质勘查技术服务有限公司磨制光薄片;②在贵州大学资源与环境工程学院实验室用冰醋酸浸泡获取立体的球状化石颗粒,并使用光学显微镜与超景深显微镜进行鉴定;③用韩国 COXEMEM-30 扫描电镜和 BRUKER 能谱仪(SEM-EDS)进行显微观察和元素成分分析。

样品的 LA-ICP-MS 原位元素分析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。挑选球状化石形态特征清晰的光薄片,对不同类型的球状化石进行 LA-ICP-MS 原位分析。激光剥蚀系统为 Coherent 公司生产的 193 nm 准分子激光系统,ICP-MS 型号为 Agilent 7900。激光剥蚀过程中采用 He 气作载气,由一个 Y 型接头将 He 气、Ar 气和少量 N<sub>2</sub> 气混合后进入 ICP-MS 中。激光剥蚀束斑为 38 μm,每个采集周期包括 20 s 的空白信号和 50 s 的样品信号。以 NIST612 为外标,Ca<sup>40</sup> 为内标,对元素含量进行定量计算;以 Durango 磷灰石为质控样,本研究实测平均值与理论值(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)在误差范围一致。对数据的离线处理采用软件 ICP MS Data Cal 完成。

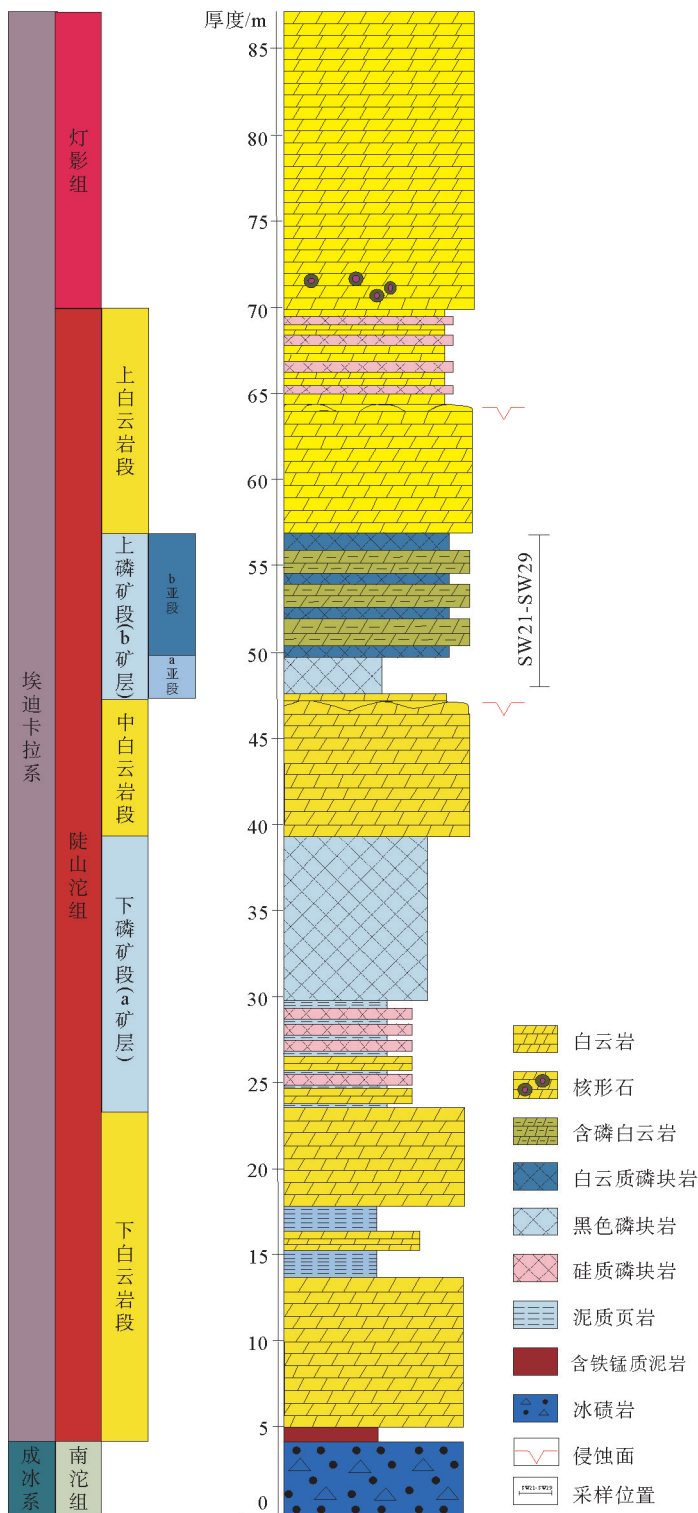


图 2 瓮安生物群(北斗山)采样点柱状剖面及采样位置<sup>[1]</sup>

Fig. 2 Columnar profile of sampling point and sampling locations of the Weng'an biota (Beidoushan)

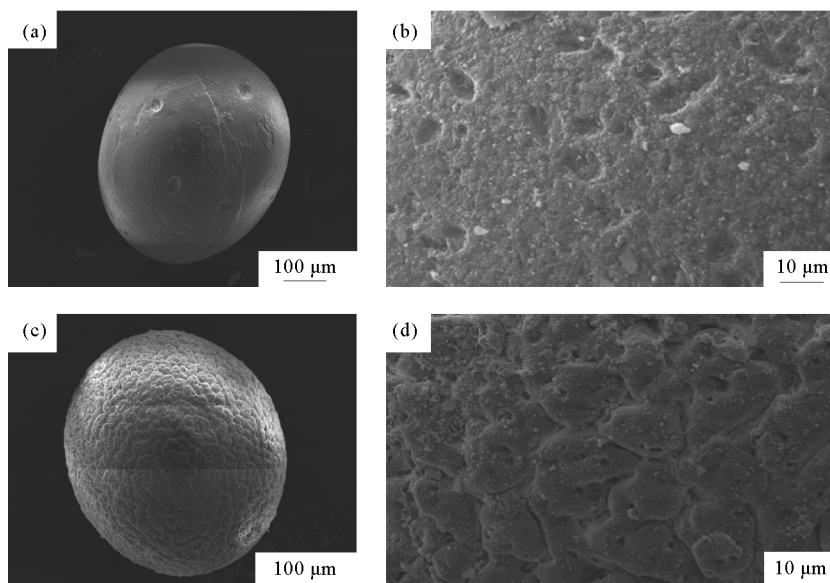
### 3 分析测试结果

#### 3.1 球状化石特征

##### 3.1.1 球状化石的类型

古生物学分类通常有生物学分类和形态学分类两种,球状化石的分类目前一般采用形态学分类。根据

有无刺突和瘤状装饰, 将球状化石分为囊胞表面无刺突的 *Megasphaera* 属、有刺突无瘤状装饰的 *Yintianzhushania* 属和有刺突有瘤状装饰的 *Tianzhushania* 属<sup>[8]</sup>。本研究的瓮安生物群球状化石均属于无刺突的 *Megasphaera* 属(图 3)。



(a) *Megasphaera*, 表面光滑; (b) 为 (a) 的局部放大图; (c) *Megasphaera*, 具多边形状、脑纹状、瘤状等装饰; (d) 为 (c) 的局部放大图

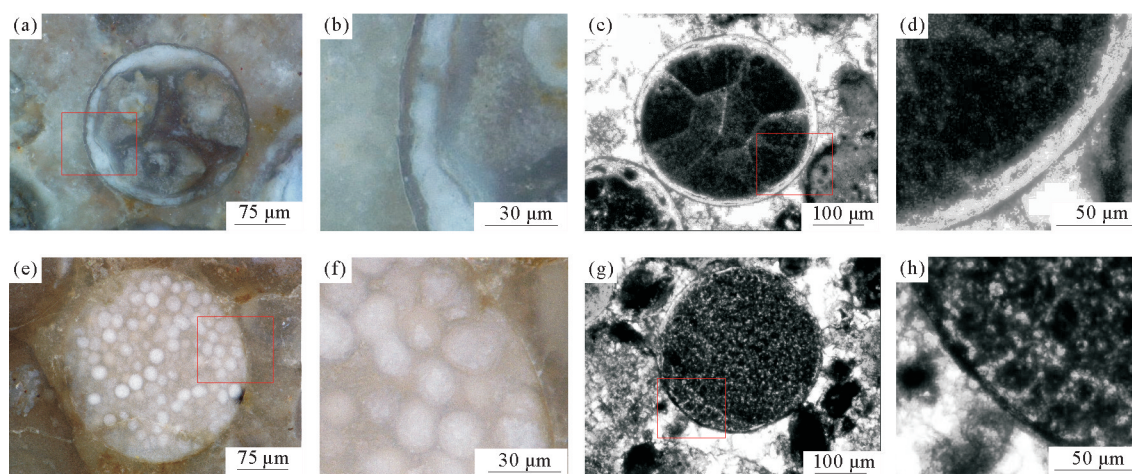
图 3 瓮安生物群球状化石 *Megasphaera* 属扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photomicrographs of the spherical fossil genus *Megasphaera* from the Weng'an biota

*Megasphaera* 属的种分类可根据其表面是否光滑、有无装饰分为表面光滑的 *Megasphaera inornata* 种(图 4)和表面具多边形状、脑纹状、瘤状等装饰的 *Megasphaera ornata* 种(图 5), 其特征如下。

1) *Megasphaera inornata* 种

化石呈球形, 外表光滑无装饰, 直径 200~550 μm, 外壁厚 4~13 μm。膜壳内部包含 1 个或多个大小不



(a) *Megasphaera inornata*, *Parapandorina* 阶段; (b) 为 (a) 的红色边框部分; (c) *Megasphaera inornata*, *Parapandorina* 阶段; (d) 为 (c) 的红色边框部分; (e) *Megasphaera inornata*, *Megaclonophycus* 阶段; (f) 为 (e) 的红色边框部分; (g) *Megasphaera inornata*, *Megaclonophycus* 阶段; (h) 为 (g) 的红色边框部分

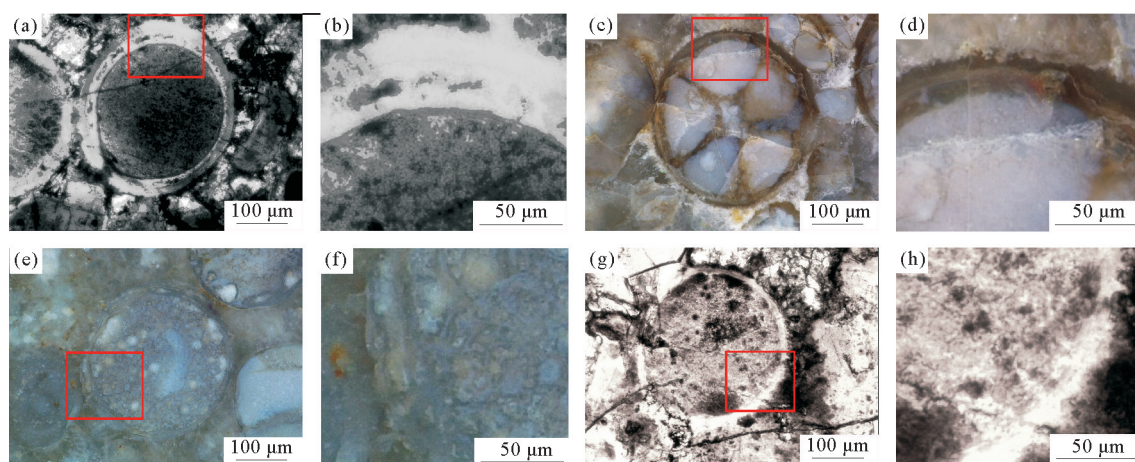
图 4 瓮安生物群 *Megasphaera inornata* 光学显微镜和超景深显微镜照片

Fig. 4 Photomicrographs of *Megasphaera inornata* from the Weng'an biota using optical and extended depth of field microscopy

等的小球体,根据其细胞分裂时期可进一步分为早期的 *Megasphaera* 阶段、中期的 *Parapandorina* 阶段和晚期的 *Megaclonophycus* 阶段<sup>[9]</sup>。一般细胞分裂所处阶段越晚,球体越多,直径越小。图 4(a)为 3 个球体、*Parapandorina* 阶段,图 4(c)为 7 个球体、*Parapandorina* 阶段,图 4(e)与图 4(g)为 10 个以上的球体、*Megaclonophycus* 阶段。受成岩作用的影响,部分球体的内含物发生了收缩变形,膜壳内的剩余空间被填充(图 4(a))。

## 2) *Megasphaera ornata* 种

化石呈球形,直径 200~550  $\mu\text{m}$ ,膜壳外表具瘤状装饰或脑纹状装饰,外壁厚 4~13  $\mu\text{m}$ ,瘤状装饰高 15~30  $\mu\text{m}$ 。膜壳内部包含 1 个或多个大小不等的小球体,根据其所属细胞分裂时期进一步分为早期的 *Megasphaera* 阶段、中期的 *Parapandorina* 阶段和晚期的 *Megaclonophycus* 阶段<sup>[9]</sup>。一般细胞分裂所处阶段越晚,球体越多,直径越小。图 5(a)为 1 个球体、*Megasphaera* 阶段,图 5(c)为 5 个球体、*Parapandorina* 阶段,图 5(e)和图 5(g)为 10 个以上的球体、*Megaclonophycus* 阶段。



(a) *Megasphaera ornata*, *Megasphaera* 阶段;(b)为(a)的红色边框部分;(c) *Megasphaera ornata*, *Parapandorina* 阶段;(d)为(c)的红色边框部分;  
(e) *Megasphaera ornata*, *Megaclonophycus* 阶段;(f)为(e)的红色边框部分;(g) *Megasphaera ornata*, *Megaclonophycus* 阶段;(h)为(g)的红色边框部分

图 5 瓮安生物群 *Megasphaera ornata* 光学显微镜和超景深显微镜照片

Fig. 5 Photomicrographs of *Megasphaera ornata* from the Weng'an biota using optical and extended depth of field microscopy

### 3.1.2 球状化石 SEM-EDS 分析

#### 1) 点分析

基于 *Megasphaera inornata* 和 *Megasphaera ornata* 进行 SEM-EDS 点分析结果(如图 6),可以看出, *Megasphaera inornata* 和 *Megasphaera ornata* 的主要化学组分一致,其主要组成元素是 Ca、P、F、C、O,占比达 95% 以上。

#### 2) 线扫描分析

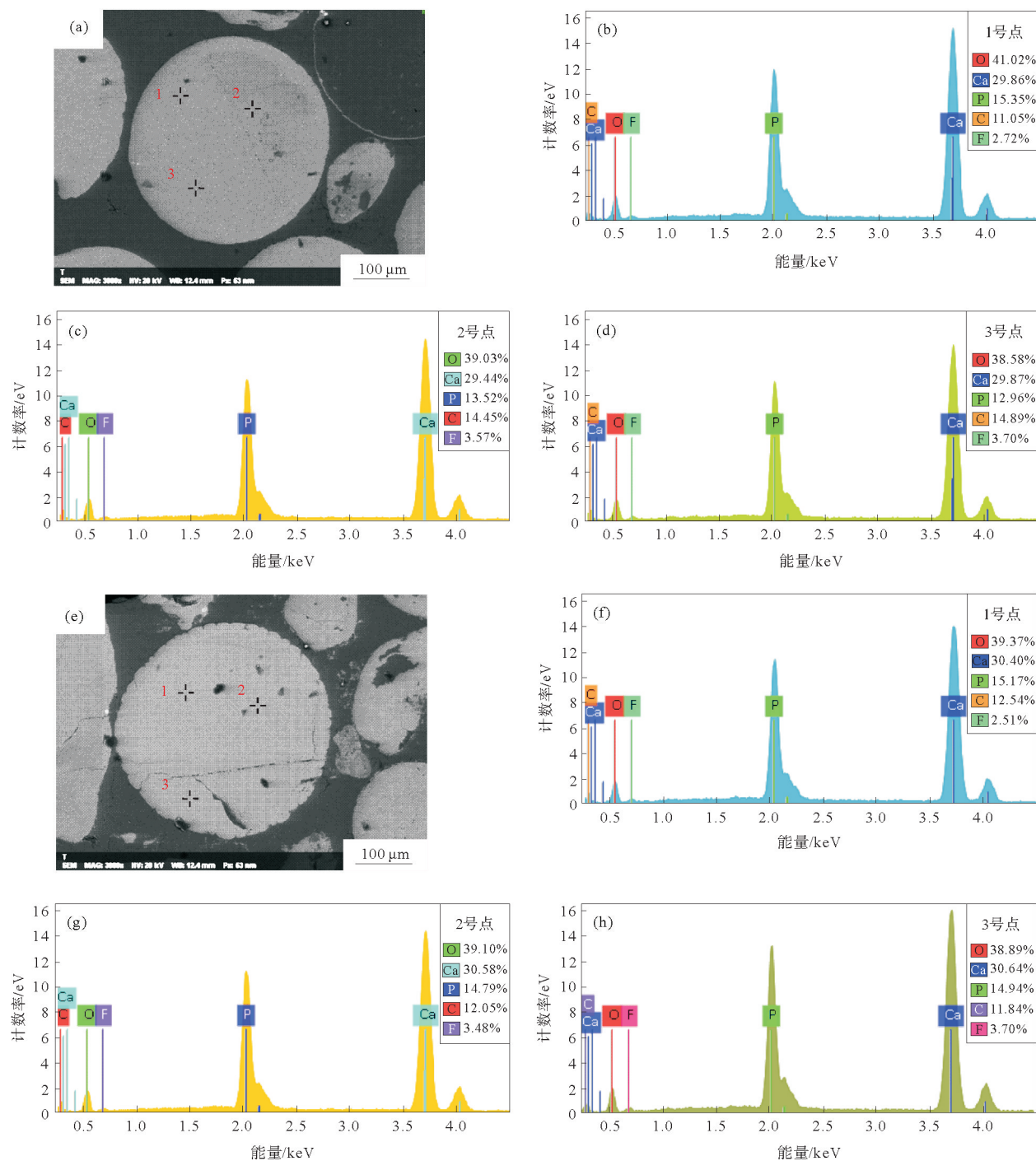
*Megasphaera inornata* 和 *Megasphaera ornata* 的 SEM-EDS 线扫描分析结果如图 7 所示,主要组成元素与点分析一致,且其主要组成元素沿扫描线组成稳定、波动较小,反映了球状化石内部元素分布较稳定。

#### 3) 主要组成元素面扫描分析

*Megasphaera inornata* 和 *Megasphaera ornata* 的面扫描分析结果如图 8 所示,可见 P、Ca、F、C、O 为球状化石的主要组成元素。同时,球状化石的主要组成元素 P、Ca、F、C、O 的分布与球状化石分布的范围相吻合,且均匀地分布于球状化石中,与点、线扫描分析结果相对应。

#### 4) 微量元素面扫描分析

*Megasphaera inornata* 和 *Megasphaera ornata* 的微量元素面扫描结果如图 9、图 10 所示。其中,氧化还原敏感微量元素 V、Cr 与球状化石的实际分布范围基本一致,包括 Y 在内的稀土元素分布与球状化石的分布范围也基本一致,且分布较均匀,与球状化石关系密切。



(a) *Megasphaera inornata* 扫描电镜照片; (b)~(d) *Megasphaera inornata* SEM-EDS 点分析;  
 (e) *Megasphaera ornata* 扫描电镜照片; (f)~(h) *Megasphaera ornata* SEM-EDS 点分析

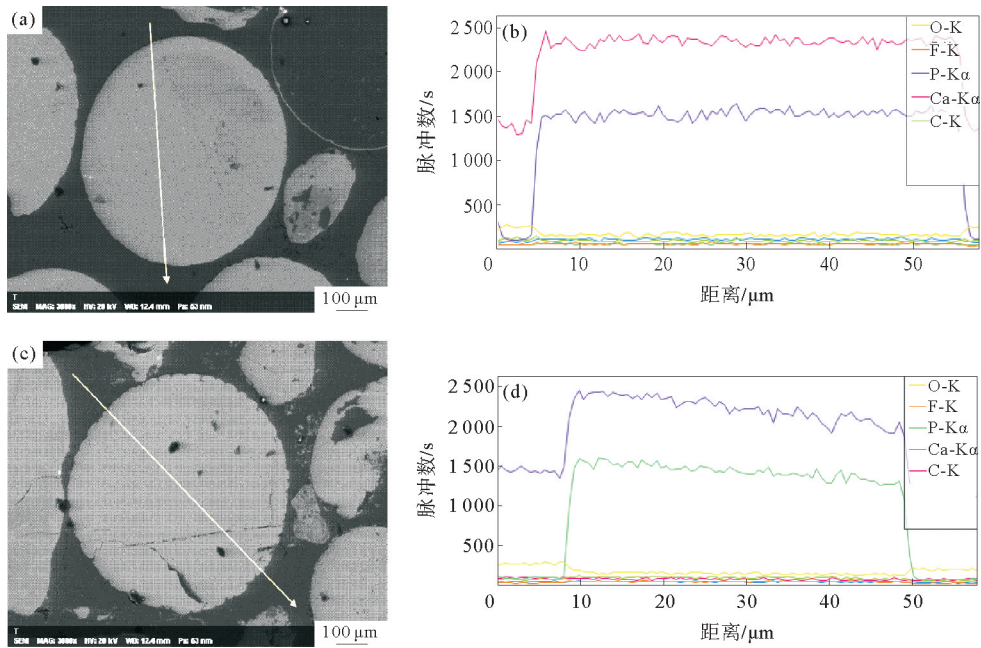
图 6 瓮安生物群球状化石 SEM-EDS 点分析图

Fig. 6 SEM-EDS point analyses of spherical fossils from the Weng'an biota

### 3.2 原位元素地球化学特征

#### 3.2.1 原位主要元素地球化学特征

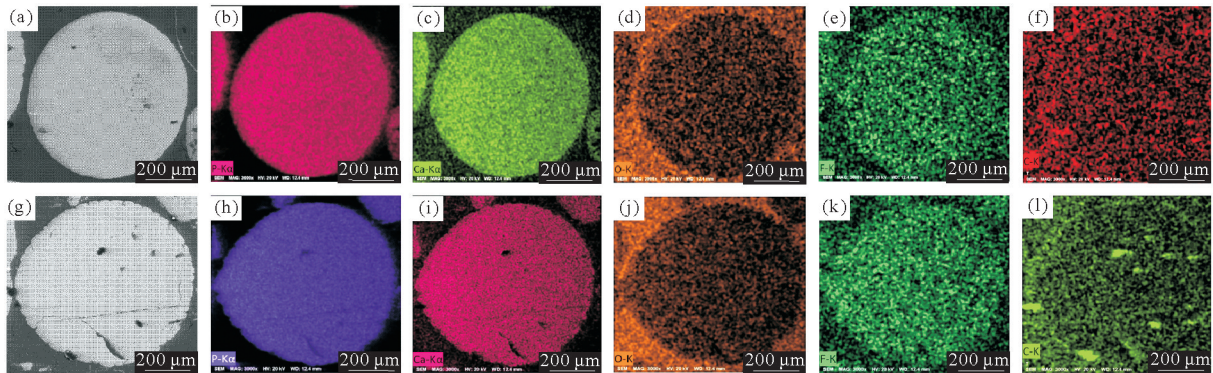
经 LA-ICP-MS 分析, 瓮安生物群 *Megasphaera inornata* 和 *Megasphaera ornata* 两种不同类型球状化石(后统称为两种球状化石)的原位主要元素含量见表 1、表 2, 具有以下特征。



(a) *Megasphaera inornata* 扫描电镜照片; (b) *Megasphaera inornata* SEM-EDS 线扫描分析;  
 (c) *Megasphaera ornata* 扫描电镜照片; (d) *Megasphaera ornata* SEM-EDS 线扫描分析

图 7 瓮安生物群球状化石 SEM-EDS 线扫描分析图

Fig. 7 SEM-EDS line scanning analyses of spherical fossils from the Weng'an biota



(a) *Megasphaera inornata* 扫描电镜照片; (b)~(f) *Megasphaera inornata* 的 P、Ca、O、F、C 元素 SEM-EDS 面扫描分析;  
 (g) *Megasphaera ornata* 扫描电镜照片; (h)~(l) *Megasphaera ornata* 的 P、Ca、O、F、C 元素 SEM-EDS 面扫描分析

图 8 瓮安生物群球状化石 SEM-EDS 面扫描分析图

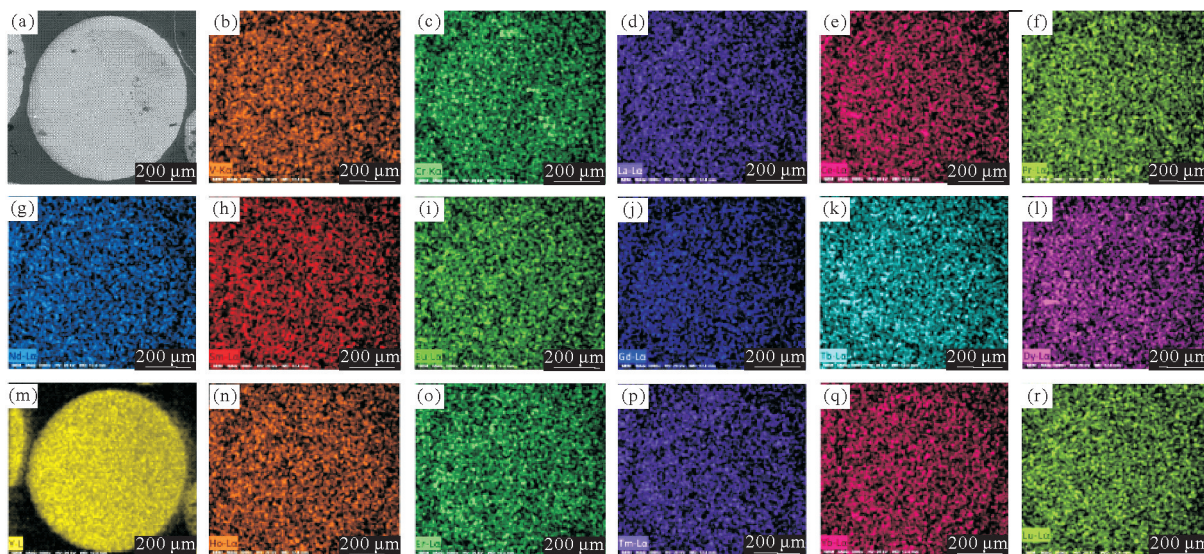
Fig. 8 SEM-EDS mapping analyses of spherical fossils from the Weng'an biota

1) 两种球状化石的 CaO 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量均相对较高,平均含量之和为 98.31%,其他组分 SiO<sub>2</sub>、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、MnO、Na<sub>2</sub>O 含量均相对较低,平均含量之和仅为 1.69%,说明 CaO 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为球状化石的主要组成部分。

2) *Megasphaera inornata* 的 CaO 含量为 54.53%~55.89%,平均 55.27%。*Megasphaera ornata* 的 CaO 含量为 49.77%~56.12%,平均 55.02%。CaO 的含量最高,是其最主要的组成成分。

3) *Megasphaera inornata* 的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量为 43.12%~44.59%,平均 43.83%。*Megasphaera ornata* 的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量为 30.13%~44.92%,平均 42.51%。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量也较高,仅次于 CaO,也是其最主要的组成成分。

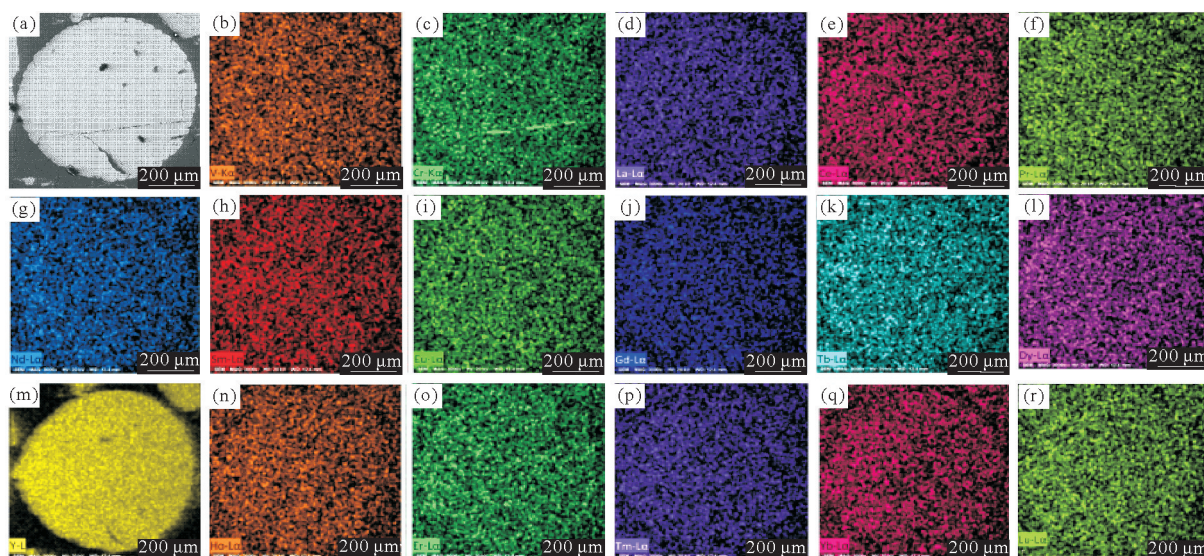




(a) *Megasphaera inornata* 扫描电镜照片; (b)~(r) *Megasphaera inornata* 的 V、Cr、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 元素 SEM-EDS 面扫描分析

图 9 瓮安生物群 *Megasphaera inornata* 球状化石面扫描电镜照片及能谱图

Fig. 9 SEM photomicrograph and EDS mapping images of the spherical fossil *Megasphaera inornata* from the Weng'an biota



(a) *Megasphaera ornata* 扫描电镜下照片; (b)~(r) *Megasphaera ornata* 的 V、Cr、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 元素 SEM-EDS 面扫描分析

图 10 瓮安生物群 *Megasphaera ornata* 球状化石面扫描电镜照片及能谱图

Fig. 10 SEM photomicrograph and EDS mapping images of the spherical fossil *Megasphaera ornata* from the Weng'an biota

### 3.2.2 原位微量元素地球化学特征

瓮安生物群球状化石原位微量元素含量分析结果如表 3、表 4 所示, 主要特征为:

1) 微量元素 V、Cr 含量是对形成环境具有重要指示意义的氧化还原敏感元素。 *Megasphaera inornata* 的 V、Cr 含量分别为  $0.8 \times 10^{-6} \sim 2.01 \times 10^{-6}$ 、 $0.35 \times 10^{-6} \sim 2.44 \times 10^{-6}$ , 平均值分别为  $1.27 \times 10^{-6}$ 、 $1.39 \times 10^{-6}$ ; *Megasphaera ornata* 的 V、Cr 含量分别为  $0.91 \times 10^{-6} \sim 23.99 \times 10^{-6}$ 、 $0.08 \times 10^{-6} \sim 58.19 \times 10^{-6}$ , 平均值分别为  $3.84 \times 10^{-6}$  和  $7.16 \times 10^{-6}$ 。其中, *Megasphaera ornata* 的 V、Cr 含量变化较大。

2) 两种球状化石 *Megasphaera inornata* 和 *Megasphaera ornata* 的所有稀土元素和钇总量 (total rare

表1 瓮安生物群球状化石 *Megasphaera inornata* 原位主量元素含量

Table 1 Contents of in situ major elements of spherical fossils *Megasphaera inornata* from the Weng'an biota %

| 样品编号 | 分析序号   | CaO   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SiO <sub>2</sub> | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MnO  | Na <sub>2</sub> O |
|------|--------|-------|-------------------------------|------------------|------|--------------------------------|------|------|-------------------|
| SW22 | SW22-1 | 55.78 | 43.24                         | 0.15             | 0.22 | 0.01                           | 0.05 | 0.01 | 0.47              |
|      | SW22-2 | 55.07 | 44.04                         | 0.14             | 0.19 | 0.01                           | 0.05 | 0.01 | 0.41              |
|      | SW22-3 | 55.89 | 43.22                         | 0.15             | 0.19 | 0.01                           | 0.05 | 0.01 | 0.41              |
|      | SW22-4 | 54.56 | 44.43                         | 0.17             | 0.23 | 0.01                           | 0.05 | 0.01 | 0.47              |
| SW23 | SW23-1 | 55.32 | 43.76                         | 0.14             | 0.20 | 0.01                           | 0.06 | 0.01 | 0.43              |
|      | SW23-2 | 55.33 | 43.60                         | 0.29             | 0.20 | 0.02                           | 0.06 | 0.01 | 0.42              |
|      | SW23-3 | 54.53 | 44.59                         | 0.12             | 0.20 | 0.01                           | 0.06 | 0.01 | 0.42              |
|      | SW23-4 | 55.18 | 43.95                         | 0.12             | 0.20 | 0.01                           | 0.05 | 0.01 | 0.41              |
| SW25 | SW25-1 | 55.88 | 43.12                         | 0.21             | 0.20 | 0.02                           | 0.08 | 0.01 | 0.42              |
|      | SW25-2 | 54.93 | 44.23                         | 0.17             | 0.17 | 0.01                           | 0.07 | —    | 0.35              |
|      | SW25-3 | 55.39 | 43.74                         | 0.15             | 0.18 | 0.01                           | 0.07 | 0.01 | 0.38              |
|      | SW25-4 | 55.45 | 43.58                         | 0.16             | 0.20 | 0.01                           | 0.07 | 0.01 | 0.44              |
| SW28 | SW28-1 | 55.03 | 44.08                         | 0.22             | 0.17 | 0.04                           | 0.05 | 0.01 | 0.34              |
|      | SW28-2 | 55.43 | 43.79                         | 0.20             | 0.14 | 0.03                           | 0.04 | —    | 0.29              |
|      | SW28-3 | 55.22 | 44.00                         | 0.21             | 0.15 | 0.01                           | 0.04 | —    | 0.32              |
|      | SW28-4 | 55.26 | 43.87                         | 0.13             | 0.20 | 0.01                           | 0.04 | 0.01 | 0.42              |
| 平均值  |        | 55.27 | 43.83                         | 0.17             | 0.19 | 0.01                           | 0.06 | 0.01 | 0.40              |

注:主量元素(%)为质量分数,下同;“—”指主量元素含量低于 LA-ICP-MS 主量元素检测限,下同。

表2 瓮安生物群球状化石 *Megasphaera ornata* 原位主量元素含量

Table 2 Contents of in situ major elements of spherical fossils *Megasphaera ornata* from the Weng'an biota %

| 样品编号 | 分析序号   | CaO   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SiO <sub>2</sub> | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MnO  | Na <sub>2</sub> O |
|------|--------|-------|-------------------------------|------------------|-------|--------------------------------|------|------|-------------------|
| SW21 | SW21-1 | 55.63 | 43.62                         | 0.09             | 0.18  | 0.01                           | 0.05 | 0.01 | 0.34              |
|      | SW21-2 | 49.77 | 39.24                         | 8.90             | 1.13  | 0.15                           | 0.25 | 0.03 | 0.43              |
|      | SW21-3 | 54.96 | 44.07                         | 0.27             | 0.18  | 0.02                           | 0.05 | 0.01 | 0.38              |
|      | SW21-4 | 55.18 | 43.96                         | 0.16             | 0.18  | 0.01                           | 0.04 | 0.01 | 0.39              |
| SW24 | SW24-1 | 55.76 | 43.03                         | 0.16             | 0.17  | 0.01                           | 0.05 | 0.01 | 0.38              |
|      | SW24-2 | 55.58 | 30.13                         | 0.21             | 0.19  | 0.01                           | 0.05 | 0.01 | 0.42              |
|      | SW24-3 | 56.12 | 41.22                         | 0.18             | 0.19  | 0.01                           | 0.05 | 0.01 | 0.41              |
|      | SW24-4 | 55.36 | 43.07                         | 0.20             | 0.21  | 0.01                           | 0.05 | 0.01 | 0.43              |
| SW26 | SW26-1 | 55.96 | 43.41                         | 0.16             | 0.22  | 0.01                           | 0.07 | 0.01 | 0.47              |
|      | SW26-2 | 55.87 | 43.46                         | 0.79             | 12.45 | 0.17                           | 0.10 | 0.06 | 0.31              |
|      | SW26-3 | 56.01 | 42.97                         | 0.14             | 2.02  | 0.01                           | 0.07 | 0.02 | 0.44              |
|      | SW26-4 | 55.91 | 43.66                         | 0.19             | 0.22  | 0.01                           | 0.07 | 0.01 | 0.46              |
| SW29 | SW29-1 | 54.48 | 44.64                         | 0.15             | 0.20  | 0.01                           | 0.03 | 0.01 | 0.42              |
|      | SW29-2 | 54.23 | 44.92                         | 0.14             | 0.18  | 0.01                           | 0.04 | 0.01 | 0.41              |
|      | SW29-3 | 54.77 | 44.42                         | 0.14             | 0.17  | 0.01                           | 0.04 | 0.01 | 0.39              |
|      | SW29-4 | 54.79 | 44.33                         | 0.14             | 0.19  | 0.01                           | 0.03 | 0.01 | 0.42              |
| 平均值  |        | 55.02 | 42.51                         | 0.75             | 1.13  | 0.03                           | 0.07 | 0.02 | 0.41              |

表 3 瓮安生物群球状化石 *Megasphaera inornata* 原位微量元素含量

Table 3 Contents of in situ trace elements of spherical fossils *Megasphaera inornata* from the Weng'an biota

| 样品编号 | 分析序号   | V     | Cr    | La   | Ce   | Pr   | Nd    | Sm   | Eu   | Gd   | Tb   | Dy   | Y     | Ho   | Er   | Tm   | Yb   | Lu   | ΣREY  | δCe  | La <sub>N</sub> /Sm <sub>N</sub> | La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub> | Ce <sub>anom</sub> | V/Cr  | Y/Ho  |
|------|--------|-------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|-------|-------|
| SW21 | SW21-1 | 1.32  | 4.14  | 5.95 | 6.44 | 1.36 | 7.39  | 1.77 | 0.55 | 3.14 | 0.42 | 2.35 | 22.52 | 0.52 | 1.36 | 0.18 | 1.12 | 0.15 | 55.11 | 0.52 | 0.49                             | 0.39                             | -0.34              | 0.32  | 43.31 |
|      | SW21-2 | 15.25 | 58.19 | 6.39 | 8.20 | 1.58 | 7.97  | 2.04 | 0.65 | 3.31 | 0.34 | 2.19 | 21.31 | 0.51 | 1.20 | 0.15 | 1.01 | 0.12 | 56.96 | 0.59 | 0.46                             | 0.47                             | -0.27              | 0.26  | 41.78 |
|      | SW21-3 | 1.79  | 1.65  | 5.86 | 6.26 | 1.39 | 6.81  | 1.95 | 0.48 | 2.82 | 0.38 | 2.32 | 21.76 | 0.51 | 1.31 | 0.15 | 0.91 | 0.12 | 53.03 | 0.51 | 0.44                             | 0.48                             | -0.33              | 1.08  | 42.67 |
|      | SW21-4 | 1.21  | 1.34  | 5.89 | 6.45 | 1.38 | 6.74  | 1.72 | 0.53 | 2.59 | 0.37 | 2.24 | 22.14 | 0.50 | 1.11 | 0.17 | 0.74 | 0.12 | 52.69 | 0.52 | 0.50                             | 0.59                             | -0.32              | 0.90  | 44.28 |
| SW24 | SW24-1 | 1.28  | 1.00  | 5.23 | 5.53 | 1.19 | 6.31  | 1.79 | 0.51 | 2.46 | 0.32 | 1.81 | 18.60 | 0.39 | 1.21 | 0.14 | 0.75 | 0.11 | 46.35 | 0.51 | 0.43                             | 0.51                             | -0.34              | 1.28  | 47.69 |
|      | SW24-2 | 1.19  | 0.08  | 5.97 | 6.03 | 1.26 | 6.14  | 1.75 | 0.47 | 2.22 | 0.29 | 1.78 | 18.84 | 0.40 | 1.12 | 0.14 | 0.84 | 0.11 | 47.37 | 0.51 | 0.50                             | 0.52                             | -0.34              | 14.88 | 47.10 |
|      | SW24-3 | 1.34  | 0.86  | 6.17 | 6.13 | 1.25 | 6.05  | 1.62 | 0.47 | 2.68 | 0.35 | 1.99 | 18.92 | 0.44 | 1.16 | 0.14 | 0.71 | 0.09 | 48.18 | 0.51 | 0.55                             | 0.64                             | -0.34              | 1.56  | 43.00 |
| SW26 | SW26-1 | 0.91  | —     | 6.46 | 7.21 | 1.64 | 9.01  | 2.36 | 0.62 | 3.59 | 0.46 | 2.82 | 26.38 | 0.63 | 1.64 | 0.22 | 1.12 | 0.15 | 64.31 | 0.51 | 0.40                             | 0.43                             | -0.35              | —     | 41.87 |
|      | SW26-2 | 23.99 | 19.49 | 5.68 | 5.82 | 1.19 | 6.59  | 1.66 | 0.42 | 2.27 | 0.34 | 2.12 | 19.37 | 0.39 | 1.24 | 0.12 | 0.88 | 0.11 | 48.22 | 0.52 | 0.50                             | 0.48                             | -0.35              | 1.23  | 49.67 |
|      | SW26-3 | 6.90  | 19.69 | 7.85 | 7.72 | 1.75 | 8.00  | 2.04 | 0.50 | 3.13 | 0.39 | 2.60 | 25.65 | 0.62 | 1.53 | 0.18 | 1.14 | 0.13 | 63.24 | 0.48 | 0.56                             | 0.51                             | -0.35              | 0.35  | 41.37 |
|      | SW26-4 | 1.02  | 2.90  | 6.85 | 7.24 | 1.65 | 8.86  | 2.19 | 0.64 | 3.63 | 0.47 | 2.96 | 25.93 | 0.63 | 1.55 | 0.20 | 1.13 | 0.14 | 64.09 | 0.50 | 0.46                             | 0.45                             | -0.36              | 0.35  | 41.16 |
| SW29 | SW29-1 | 1.06  | 0.37  | 7.82 | 8.98 | 1.95 | 10.82 | 2.52 | 0.71 | 3.89 | 0.56 | 3.67 | 32.62 | 0.78 | 1.96 | 0.23 | 1.22 | 0.16 | 77.88 | 0.53 | 0.45                             | 0.47                             | -0.33              | 2.86  | 41.82 |
|      | SW29-2 | 1.01  | 1.85  | 7.10 | 7.56 | 1.66 | 9.01  | 2.39 | 0.55 | 3.28 | 0.47 | 2.76 | 26.91 | 0.61 | 1.66 | 0.17 | 1.03 | 0.15 | 65.30 | 0.51 | 0.43                             | 0.51                             | -0.35              | 0.55  | 44.11 |
|      | SW29-3 | 0.99  | 0.62  | 7.14 | 7.66 | 1.68 | 7.74  | 2.26 | 0.57 | 3.34 | 0.44 | 2.73 | 26.95 | 0.64 | 1.57 | 0.19 | 1.02 | 0.14 | 64.08 | 0.51 | 0.46                             | 0.52                             | -0.32              | 1.60  | 42.11 |
|      | SW29-4 | 0.97  | 1.46  | 7.03 | 7.35 | 1.60 | 8.20  | 2.05 | 0.57 | 3.02 | 0.44 | 2.56 | 25.62 | 0.59 | 1.55 | 0.19 | 1.00 | 0.15 | 61.90 | 0.51 | 0.50                             | 0.52                             | -0.34              | 0.66  | 43.42 |
| 平均值  |        | 3.84  | 7.16  | 6.48 | 6.92 | 1.49 | 7.65  | 1.98 | 0.54 | 2.97 | 0.40 | 2.43 | 23.26 | 0.54 | 1.39 | 0.17 | 0.96 | 0.13 | 57.31 | 0.52 | 0.48                             | 0.50                             | -0.34              | 1.83  | 43.07 |

注: δCe = Ce\*/Ce\* = 2Ce<sub>N</sub>/(La<sub>N</sub> + Pr<sub>N</sub>); Ce<sub>anom</sub> = log[(3Ce<sub>N</sub>)/(2La<sub>N</sub> + Nd<sub>N</sub>)] - 下同。

表4 瓮安生物群球状化石 *Megasphaera ornata* 原位微量元素含量

10<sup>-6</sup>

| 样品编号 | 分析序号   | V    | Cr   | La   | Ce   | Pr   | Nd   | Sm   | Eu   | Gd   | Tb   | Dy   | Y     | Ho   | Er   | Tm   | Yb   | Lu   | ΣREY  | δCe  | L <sub>aN</sub> /Sm <sub>N</sub> | L <sub>aN</sub> /Yb <sub>N</sub> | C <sub>anom</sub> | V/Cr | Y/Ho  |
|------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------|------|-------|
| SW22 | SW22-1 | 1.20 | 2.05 | 8.10 | 8.29 | 1.79 | 9.16 | 2.24 | 0.73 | 3.22 | 0.43 | 2.65 | 24.76 | 0.53 | 1.52 | 0.19 | 1.13 | 0.13 | 64.86 | 0.50 | 0.52                             | 0.53                             | -0.35             | 0.59 | 46.72 |
|      | SW22-2 | 0.80 | 0.71 | 7.76 | 8.34 | 1.82 | 9.01 | 2.09 | 0.52 | 3.20 | 0.47 | 2.61 | 24.76 | 0.58 | 1.52 | 0.19 | 1.12 | 0.11 | 64.10 | 0.51 | 0.54                             | 0.51                             | -0.33             | 1.13 | 42.69 |
|      | SW22-3 | 0.85 | 0.37 | 8.01 | 7.98 | 1.65 | 8.91 | 2.41 | 0.65 | 3.44 | 0.44 | 2.68 | 24.76 | 0.53 | 1.30 | 0.19 | 1.03 | 0.13 | 64.11 | 0.51 | 0.48                             | 0.57                             | -0.36             | 2.30 | 46.72 |
|      | SW22-4 | 1.12 | 1.77 | 7.67 | 8.27 | 1.73 | 8.92 | 2.27 | 0.57 | 3.32 | 0.41 | 2.61 | 25.36 | 0.57 | 1.57 | 0.19 | 1.13 | 0.14 | 64.73 | 0.52 | 0.49                             | 0.50                             | -0.33             | 0.63 | 44.49 |
| SW23 | SW23-1 | 1.31 | 1.83 | 7.13 | 6.73 | 1.46 | 6.57 | 1.72 | 0.54 | 2.82 | 0.34 | 2.13 | 21.20 | 0.47 | 1.41 | 0.16 | 0.98 | 0.13 | 53.69 | 0.48 | 0.60                             | 0.54                             | -0.35             | 0.72 | 45.11 |
|      | SW23-2 | 1.74 | 2.44 | 6.87 | 6.78 | 1.42 | 7.37 | 1.69 | 0.37 | 2.42 | 0.35 | 2.14 | 20.70 | 0.46 | 1.24 | 0.17 | 0.93 | 0.13 | 53.05 | 0.50 | 0.59                             | 0.55                             | -0.35             | 0.71 | 45.00 |
|      | SW23-3 | 1.27 | 1.08 | 6.63 | 6.73 | 1.35 | 6.77 | 1.60 | 0.44 | 2.64 | 0.33 | 2.10 | 20.06 | 0.45 | 1.20 | 0.12 | 0.95 | 0.12 | 51.50 | 0.52 | 0.60                             | 0.52                             | -0.33             | 1.18 | 44.58 |
|      | SW23-4 | 1.30 | 1.92 | 7.20 | 7.16 | 1.52 | 7.24 | 1.78 | 0.47 | 2.98 | 0.37 | 2.32 | 23.12 | 0.52 | 1.42 | 0.17 | 0.97 | 0.13 | 57.36 | 0.50 | 0.59                             | 0.55                             | -0.34             | 0.68 | 44.46 |
| SW25 | SW25-1 | 1.43 | 1.73 | 7.17 | 7.87 | 1.72 | 8.38 | 2.15 | 0.62 | 3.43 | 0.43 | 2.78 | 27.20 | 0.67 | 1.59 | 0.24 | 1.07 | 0.14 | 65.44 | 0.52 | 0.48                             | 0.49                             | -0.32             | 0.83 | 40.60 |
|      | SW25-2 | 0.98 | 0.84 | 6.45 | 7.20 | 1.56 | 8.01 | 2.12 | 0.54 | 3.12 | 0.44 | 2.88 | 26.03 | 0.63 | 1.61 | 0.20 | 0.89 | 0.13 | 61.81 | 0.52 | 0.44                             | 0.54                             | -0.33             | 1.17 | 41.32 |
|      | SW25-3 | 1.14 | 0.89 | 6.70 | 7.37 | 1.55 | 8.44 | 2.34 | 0.67 | 3.80 | 0.48 | 2.81 | 27.19 | 0.62 | 1.62 | 0.19 | 1.15 | 0.14 | 65.07 | 0.53 | 0.42                             | 0.43                             | -0.33             | 1.28 | 43.85 |
|      | SW25-4 | 1.17 | 0.35 | 6.95 | 7.05 | 1.65 | 8.09 | 2.22 | 0.56 | 3.77 | 0.47 | 2.78 | 25.98 | 0.65 | 1.48 | 0.19 | 1.06 | 0.17 | 63.09 | 0.48 | 0.46                             | 0.48                             | -0.36             | 3.34 | 39.97 |
| SW28 | SW28-1 | 2.01 | 2.32 | 7.27 | 7.84 | 1.75 | 9.39 | 2.57 | 0.62 | 3.49 | 0.52 | 3.13 | 28.88 | 0.66 | 1.83 | 0.20 | 1.23 | 0.12 | 69.50 | 0.51 | 0.41                             | 0.44                             | -0.35             | 0.87 | 43.76 |
|      | SW28-2 | 1.81 | 1.99 | 6.85 | 7.45 | 1.71 | 9.36 | 2.58 | 0.74 | 3.50 | 0.53 | 3.47 | 29.84 | 0.70 | 1.79 | 0.24 | 1.12 | 0.15 | 70.03 | 0.50 | 0.39                             | 0.45                             | -0.35             | 0.91 | 42.63 |
|      | SW28-3 | 0.87 | 0.67 | 5.52 | 6.42 | 1.44 | 8.24 | 2.25 | 0.58 | 3.28 | 0.52 | 3.36 | 28.69 | 0.71 | 1.70 | 0.23 | 1.18 | 0.16 | 64.28 | 0.52 | 0.36                             | 0.35                             | -0.34             | 1.30 | 40.41 |
|      | SW28-4 | 1.33 | 1.30 | 6.69 | 7.22 | 1.64 | 8.47 | 2.41 | 0.63 | 3.44 | 0.46 | 3.01 | 28.15 | 0.61 | 1.79 | 0.23 | 1.11 | 0.17 | 66.03 | 0.50 | 0.40                             | 0.44                             | -0.34             | 1.02 | 46.15 |
| 平均值  |        | 1.27 | 1.39 | 7.06 | 7.42 | 1.61 | 8.27 | 2.16 | 0.57 | 3.24 | 0.44 | 2.72 | 25.42 | 0.59 | 1.54 | 0.19 | 1.07 | 0.14 | 62.42 | 0.51 | 0.49                             | 0.49                             | -0.34             | 1.16 | 43.08 |

earth elements and yttrium,  $\Sigma\text{REY}$ )分别为  $51.50 \times 10^{-6} \sim 70.03 \times 10^{-6}$  和  $46.35 \times 10^{-6} \sim 77.88 \times 10^{-6}$ , 平均值分别为  $62.42 \times 10^{-6}$  和  $57.31 \times 10^{-6}$ 。两种球状化石的  $\Sigma\text{REY}$  含量相近。

3) 两种球状化石的  $\delta\text{Ce}$  ( $\delta\text{Ce} = \text{Ce}/\text{Ce}^* = 2\text{Ce}_N / (\text{La}_N + \text{Pr}_N)$ ) 为  $0.48 \sim 0.59$ , 平均  $0.52$ 。其中, *Megasphaera inornata* 的  $\delta\text{Ce}$  为  $0.48 \sim 0.53$ , 平均  $0.51$ ; *Megasphaera ornata* 的  $\delta\text{Ce}$  为  $0.48 \sim 0.59$ , 平均  $0.52$ 。两种球状化石均具明显 Ce 负异常。

4) 两种球状化石的  $\text{Ce}_{\text{anom}}$  ( $\text{Ce}_{\text{anom}} = \log[(3\text{Ce}_N) / (2\text{La}_N + \text{Nd}_N)]$ ) 为  $-0.36 \sim -0.27$ , 平均  $-0.34$ 。其中, *Megasphaera inornata* 的  $\text{Ce}_{\text{anom}}$  为  $-0.36 \sim -0.32$ , 平均  $-0.34$ ; *Megasphaera ornata* 的  $\text{Ce}_{\text{anom}}$  为  $-0.36 \sim -0.27$ , 平均  $-0.34$ 。两种球状化石的  $\text{Ce}_{\text{anom}}$  均小于  $-0.1$ 。

## 4 讨论

### 4.1 球状化石与成磷作用的关系

由 SEM-EDS 点分析结果可知, 两种球状化石的主要组成元素均为 Ca、P、F、C、O, 与以  $\text{Ca}_{10}(\text{P}, \text{C})_6(\text{O}, \text{F})_{26}$  形式存在的胶磷矿<sup>[10]</sup>的成分一致, 说明球状化石 *Megasphaera inornate* 和 *Megasphaera ornata* 均已胶磷矿化。线、面扫描分析结果显示, 两种球状化石的主要组成元素 Ca、P、F、C、O 均较稳定、均匀分布于球状化石中, 且与球状化石的分布范围吻合, 说明球状化石的胶磷矿化分布较为稳定和均匀。另外, 两种球状化石 *Megasphaera inornata* 的  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量平均值(附录表 1)和 *Megasphaera ornata* 的  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量平均值(附录表 2)均明显高于普通胶磷矿  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量  $39.5\%$ , 是球状化石胶磷矿化的定量反映。

对比前人有关瓮福磷矿穿岩洞矿段和大塘矿段无明显球状化石记录样品中胶磷矿原位主量元素 LA-ICP-MS 分析数据(表 5)<sup>[7]</sup>, 其中穿岩洞矿段 LCS18、LCS20 以及大塘矿段 DCM31-11、DCM31-15 的  $\text{P}_2\text{O}_5$  平均含量分别为  $27.75\%$ 、 $22.12\%$ 、 $33.93\%$ 、 $22.00\%$ 。可以发现, 两种球状化石  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量( $30.13\% \sim 44.92\%$ , 平均  $43.17\%$ )均远高于穿岩洞矿段和大塘矿段无球状化石样品中胶磷矿的  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量。这表明, 瓮安生物群球状化石成磷作用广泛存在。

表 5 瓮福磷矿穿岩洞矿段和大塘矿段无明显球状化石记录样品中胶磷矿主量元素含量表

Table 5 Contents of in situ major elements of collophane in samples collected from the Chuanyandong and Datang mining sections of the Wengfu phosphate mine, without significant spherical fossil record of spherical fossil %

| 矿段        | 样品编号     | 分析点数 | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{MgO}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{FeO}$ |
|-----------|----------|------|------------------------|----------------|--------------|-------------------------|--------------|--------------|
| 瓮福磷矿穿岩洞矿段 | LCS18    | 5    | 27.75                  | 0.48           | 7.47         | 0.04                    | 40.20        | 0.53         |
|           | LCS20    | 8    | 22.12                  | 14.17          | 10.66        | 0.07                    | 42.63        | 0.43         |
| 瓮福磷矿大塘矿段  | DCM31-11 | 5    | 33.93                  | 7.85           | 2.59         | 0.40                    | 43.16        | 0.51         |
|           | DCM31-15 | 7    | 22.00                  | 1.38           | 11.40        | 0.05                    | 44.44        | 0.27         |

注: 所有数值均为平均值, 平均值据梁坤萍<sup>[7]</sup>原始数据计算获得

### 4.2 球状化石成磷作用的氧化还原环境

瓮安生物群球状化石的成磷作用经历了复杂的地质作用过程, 其中古地理格局、物源条件、氧化还原环境以及生物活动等因素对其形成过程均至关重要。成磷作用发生时, 该区地势为西高东低的浅海台地相区, 紧靠黔中古陆的海湾浅滩, 是陆源磷质富集、沉淀的最佳场所。水体中含氧量的增加, 使浅海中生物繁盛, 水体中的有机质富集, 并在其分解、降解过程中释放出 P、C 等元素, 导致海水中 P 浓度增加并达到饱和, P 与水体中的 C、Ca、F、O 结合发生沉淀, 或通过交代、充填生物有机体等形成胶磷矿及其他磷酸盐类矿物。可见, 氧化还原环境对成磷作用的发生与否甚为关键。

微量元素 V、Cr 在沉积岩或沉积物中多为自生组分, 受氧化还原条件影响明显, 且在成岩过程中几乎不发生迁移, 保持了沉积时的原始记录, 可用于沉积氧化还原条件的判别。例如, 当  $\text{V}/\text{Cr} > 4.25$  时指示缺氧环境, 当  $2.00 < \text{V}/\text{Cr} < 4.25$  时指示贫氧环境, 当  $\text{V}/\text{Cr} < 2.00$  时指示氧化环境<sup>[11]</sup>。两种球状化石  $\text{V}/\text{Cr}$  平

均值分别为 1.16 和 1.83(附录表 3、表 4),均小于 2.00,指示其成磷作用时海水为氧化环境。此外,两种球状化石中, *Megasphaera ornata* 的 V、Cr 含量分别为  $0.91 \times 10^{-6} \sim 23.99 \times 10^{-6}$ 、 $0.08 \times 10^{-6} \sim 58.19 \times 10^{-6}$ ,变化范围相对较大,原因可能是 *Megasphaera ornata* 保存了较齐全的、处于三个不同细胞分裂阶段的个体,且不同细胞分裂阶段个体的 V、Cr 含量存在较大差异,因此含量变化范围相对较大。但 V/Cr 保存了较为稳定的沉积原始记录,指示其成磷作用环境为氧化环境。

海相沉积磷灰石中的 $\delta\text{Ce}$ 虽然可以反映海水的氧化还原环境,但需同时满足两个条件,即  $\text{La}_N/\text{Sm}_N > 0.35$ ,且  $\text{La}_N/\text{Sm}_N$  与 $\delta\text{Ce}$ 无相关性, $\delta\text{Ce}$ 负异常可代表海相磷矿物的古海洋氧化还原条件<sup>[12]</sup>。根据附录表 3、表 4 和图 11,两种球状化石的  $\text{La}_N/\text{Sm}_N > 0.35$  且与 $\delta\text{Ce}$ 无相关性,因此 $\delta\text{Ce}$ 可反映成磷作用的古海洋氧化还原环境。 $\delta\text{Ce}$ 平均值分别为 0.51 和 0.52,均显示 $\delta\text{Ce}$ 的明显负异常,表明成磷作用的环境为氧化环境。

另外, $\text{Ce}_{\text{anom}}$ 常被用来验证氧化还原环境的准确性,当  $\text{Ce}_{\text{anom}} < -0.1$  时指示氧化环境,当  $\text{Ce}_{\text{anom}} > -0.1$  时指示为还原环境<sup>[13]</sup>。两种球状化石的  $\text{Ce}_{\text{anom}}$  为  $-0.36 \sim -0.27$ ,平均  $-0.34$ ,指示其成磷作用环境为氧化环境。

综上可知,两种球状化石 V/Cr 平均值均小于 2.00、明显的 $\delta\text{Ce}$ 负异常和  $\text{Ce}_{\text{anom}}$  值小于  $-0.1$ ,均指示成磷作用时周围海水为氧化环境。

### 4.3 球状化石成磷作用的物质来源

瓮安生物群两种球状化石样品的后太古宙澳大利亚页岩(post-Archean Australian shale, PAAS)标准化稀土元素分配模式特征如图 12 所示,表现出中稀土(middle rare earth element, MREE)富集、轻稀土(light rare earth element, LREE)及重稀土(heavy rare earth element, HREE)亏损的特征,即呈典型的“帽型”特征。

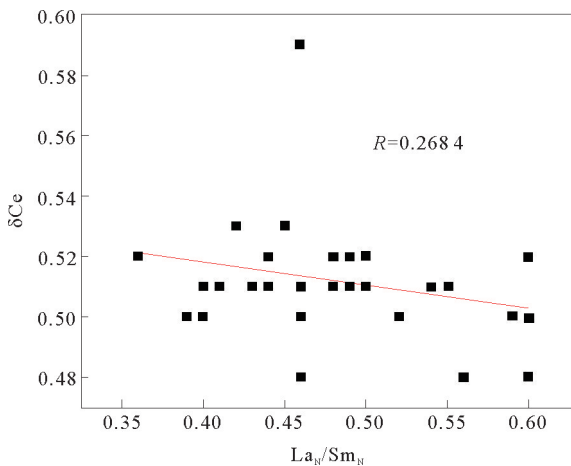
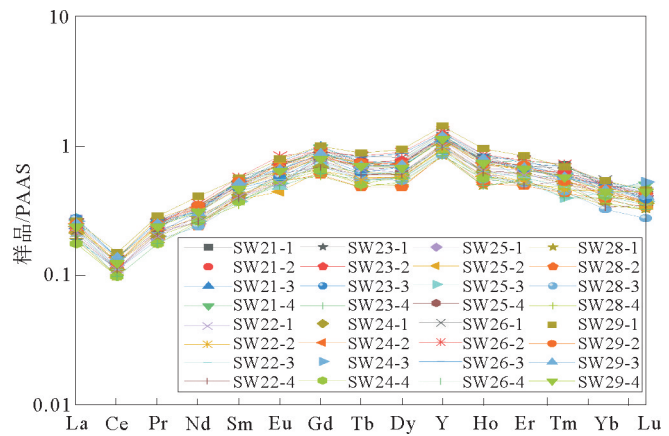


图 11 球状化石  $\text{La}_N/\text{Sm}_N$  与  $\delta\text{Ce}$  相关性图

Fig. 11 Correlation chart of  $\text{La}_N/\text{Sm}_N$  and  $\delta\text{Ce}$  of spherical fossils



澳大利亚页岩标准化值引自 McLennan<sup>[14]</sup>

图 12 球状化石稀土元素 PAAS 标准化分配模式图

Fig. 12 PAAS-normalized REE patterns of spherical fossils

这种“帽型”稀土分配模式是由于生物会优先吸附 MREE 而导致的,因此常用于指示成磷作用过程中是否有生物或有机质参与。由于生物或有机质的直接参与,为其提供了丰富的物质基础<sup>[15]</sup>。前人<sup>[4]</sup>研究瓮安大塘、南堡和大新地区瓮安生物群胶磷矿化球状化石的成果显示,其原位 LA-ICP-MS 稀土元素的 PAAS 分配模式图也表现出此类“帽型”特征。另外,两种球状化石样品中  $\text{P}_2\text{O}_5$  平均含量与  $\Sigma\text{REY}$  平均含量(表 6)之间呈明显正相关关系(图 13)。此外,两种球状化石的  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量(附录表 1、表 2)高于普通胶磷矿的  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量值,且明显高于邻近无明显球状化石记录的矿段样品中胶磷矿的  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量(表 5),说明球状化石磷物质的来源更为丰富,且在成磷作用中发挥了重要作用。

表 6 瓮安生物群球状化石样品  $P_2O_5$  (%) 平均含量与  $\Sigma REY (\times 10^{-6})$  平均含量表

Table 6 Average contents of  $P_2O_5$  (%) and total REY ( $\times 10^{-6}$ ) in spherical fossil samples from the Weng'an biota

| 分析对象                        | 样品编号 | 分析点数 | $P_2O_5$ 平均含量 | $\Sigma REY$ 平均含量 |
|-----------------------------|------|------|---------------|-------------------|
| <i>Megasphaera inornata</i> | SW22 | 4    | 43.73         | 64.45             |
|                             | SW23 | 4    | 43.98         | 53.90             |
|                             | SW25 | 4    | 43.67         | 63.85             |
|                             | SW28 | 4    | 43.94         | 67.46             |
|                             | SW21 | 4    | 42.72         | 54.45             |
| <i>Megasphaera ornata</i>   | SW24 | 4    | 39.36         | 47.55             |
|                             | SW26 | 4    | 43.38         | 59.97             |
|                             | SW29 | 4    | 44.58         | 67.29             |
|                             |      |      |               |                   |

注: $P_2O_5$  (%) 平均含量和  $\Sigma REY (\times 10^{-6})$  平均含量据附录表 1~4 原始数据计算获得

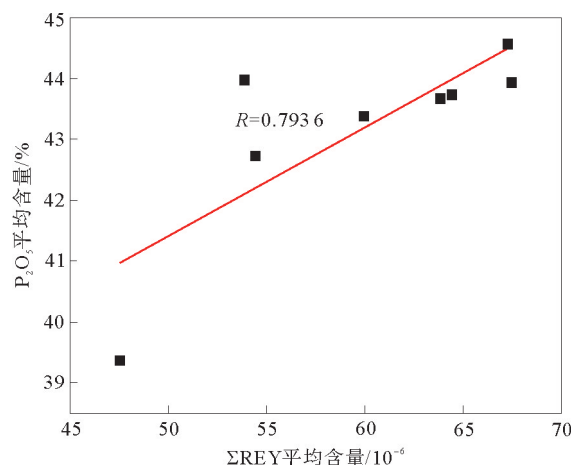


图 13 球状化石  $\Sigma REY$  与  $P_2O_5$  相关性图

Fig. 13 Correlation chart of  $\Sigma REY$  and  $P_2O_5$  contents of spherical fossils

## 5 结论

1) 两种球状化石 *Megasphaera inornate* 和 *Megasphaera ornata* 的主要元素组成均为 Ca、P、F、C、O, 与以  $Ca_{10}(P,C)_6(O,F)_{26}$  形式存在的胶磷矿成分一致, 显示球状化石均已胶磷矿化, 其较高的  $P_2O_5$  含量 (30.13%~44.92%, 平均 43.17%) 也表明其成磷作用的发生及广泛存在。

2) 两种球状化石 V/Cr 平均值小于 2.00、明显的  $\delta Ce$  负异常和  $Ce_{anom}$  值小于 -0.1, 均指示其成磷作用的环境为氧化环境。

3) 略富集 MREE, 亏损 LREE 和 HREE 的“帽型”稀土元素分配模式, 反映生物参与了成磷作用, 并在成磷作用中发挥了重要作用。

## 参考文献:

[1] 殷宗军, 朱茂炎. 贵州埃迪卡拉纪瓮安生物群化石含量的统计分析[J]. 古生物学报, 2008, 47(4): 477-487.  
YIN Zongjun, ZHU Maoyan. Quantitative analysis on the fossil abundance of the Ediacaran Weng'an biota, Guizhou[J]. Acta Palaeontologica Sinica, 2008, 47(4): 477-487.

[2] 李国祥, 钱逸. 磷酸盐球状化石研究述评[J]. 微体古生物学报, 1999, 16(3): 287-296.  
LI Guoxiang, QIAN Yi. A review of the research on the phosphatized spheroidal fossils[J]. Acta Micropalaeontologica Sinica, 1999, 16(3): 287-296.

[3] SUN W C, YIN Z J, LIU P J, et al. Ultrastructure and in-situ chemical characterization of intracellular granules of embryo-like fossils from the early Ediacaran Weng'an biota[J]. PalZ, 2021, 95: 611-621.

[4] ZHU B, JIANG S Y. A LA-ICP-MS analysis of rare earth elements on phosphatic grains of the Ediacaran Doushantuo phosphorite at Weng'an, South China: Implication for depositional conditions and diagenetic processes[J]. Geological Magazine, 2017, 154(6): 1381-1397.

[5] 张神功, 钟振华, 陈雷, 等. 现代藻类磷酸盐埋藏学实验: 对磷酸盐球状化石研究的启示[J]. 地质学报, 2023, 97(12): 4035-4043.  
ZHANG Shengong, ZHONG Zhenhua, CHEN Lei, et al. Modern algal phosphate taphonomy experiments: Inspiration for the study of phosphated spheroidal fossils[J]. Acta Geologica Sinica, 2023, 97(12): 4035-4043.

[6] YANG H Y, ZHAO Z F, XIA Y, et al. REY enrichment mechanisms in the early Cambrian phosphorite from South China [J]. Sedimentary Geology, 2021, 426: 1-27.

- [7] 梁坤萍. 贵州瓮福磷矿白岩矿区磷矿床地质特征及地球化学研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022.  
LIANG Kunping. Geological characteristics and geochemistry of phosphate deposits in Baiyan mining area of Wengfu phosphate mine in Guizhou province[D]. Guiyang: Guizhou University, 2022.
- [8] 阳乐. 贵州瓮安磷矿及湖北保康白竹磷矿埃迪卡拉系陡山沱组微体化石研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2020.  
YANG Le. Research on microfossils from the Ediacaran Doushantuo Formation in Weng'an phosphorite deposit, Guizhou province, and Baizhu phosphorite deposit, Baokang, Hubei province[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2020.
- [9] CHEN L, XIAO S H, PANG K, et al. Cell differentiation and germ-soma separation in Ediacaran animal embryo-like fossils [J]. *Nature*, 2014, 516: 238-241.
- [10] 赵珊茸, 边秋娟, 凌其聪. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.  
ZHAO Shanrong, BIAN Qiujuan, LING Qicong. Crystallography and mineralogy[M]. Beijing: Higher Education Press, 2004.
- [11] JONES B, MANNING D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111: 111-129.
- [12] 宋志刚, 丛文爽, 张天宇, 等. 吉林省石头口门地区早二叠世砂岩碎屑锆石 U-Pb 年龄及其地质意义[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2024, 43(1): 41-59.  
SONG Zhigang, CONG Wenshuang, ZHANG Tianyu, et al. Detrital zircon U-Pb ages from early Permian sandstones in Shitoukoumen area, Jilin province and their geological significance[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science)*, 2024, 43(1): 41-59.
- [13] 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: 259-264.
- [14] MCLENNAN S M. Rare earth elements in sedimentary rocks; Influence of provenance and sedimentary processes[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1989, 21(1): 169-200.
- [15] WRIGHT J, SCHRADER H, HOLSER W T. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(3): 631-644.

(责任编辑: 高丽华)