

文章编号: 1000-4734(2017)06-0755-09

贵州织金磷块岩型稀土矿地球化学特征

郭海燕^{1,2}, 夏勇^{1*}, 何珊^{1,2}, 谢卓君¹, 韦东田^{1,2}, 雷波³

(1. 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; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 四川省地质工程勘察院, 四川 成都 610017)

摘要: 贵州织金磷块岩型稀土矿产于梅树村期戈仲伍组含磷地层, 现探明资源量 350 万吨, 其中 Y 元素占 30% 以上, 为超大型稀土矿床。本文选取 4 个典型钻孔、一处露头和一采矿坑进行采样, 并利用扫描电镜、电子探针、X 荧光光谱、和电感耦合等离子体质谱仪对样品的矿石特征和地球化学特征进行了分析。结果表明, 稀土元素主要富集于戈仲伍组下部的砂屑磷块岩和具层纹构造磷块岩的深色部分, 不以独立矿物形式存在, 而与磷灰石关系密切。从 Fe/Ti、(Fe+Mn)/Ti、Al/(Al+Fe+Mn) 比值, As 和 Sb 富集情况, U-Th 关系, 稀土元素配分模式, δ Eu 异常情况, 均反映含矿岩系具有热水沉积成因特征, 综合分析认为, 戈仲伍组富稀土样品具有热水和风化特征, 稀土富集可能与热水沉积或风化改造有关。

关键词: 磷块岩型稀土矿; 矿石特征; 稀土富集规律; 地球化学特征

中图分类号: P595; P618.7

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2017.06.010

作者简介: 郭海燕, 女, 1992 年生, 在读硕士研究生, 主要从事地球化学研究工作. E-mail: 1499626593@qq.com

Geochemical Characteristics of Zhijin Phosphorite Type Rare-earth Deposit, Guizhou Province, China

GUO Hai-yan^{1,2}, XIA Yong^{1*}, HE Shan^{1,2}, XIE Zhuo-jun¹, WEI Dong-tian^{1,2}, LEI Bo³

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Sichuan Institute of Geological Engineering Survey, Chengdu 610017, China)

Abstract: Zhijin phosphorite-type rare-earth deposit in Guizhou Province, China is a giant deposit occurred in the phosphorus-containing strata of the Gezhongwu Formation, with a REE resource of 3.5 Mt. In this study, samples collected from four core drill holes, one outcrop, and one pit were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), electron probe microanalysis (EPMA), X fluorescence spectrometry (XRF), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Results indicate that the REE dissolved in the structure of phosphorite, rather than occurred in form of independent mineral. The arenaceous phosphorite and the dark part of laminated phosphorite from the bottom of the Gezhongwu Formation are rich in REE. The chemical analysis results of Fe/Ti, (Fe+Mn)/Ti, Al/(Al+Fe+Mn) ratios, As and Sb concentrating coefficients, U-Th relationship, REE distribution patterns, and δ Eu, show that REE-containing samples of the Gezhongwu Formation have hydrothermal features. The comprehensive analysis shows that REE-rich samples have hydrothermal and weathering features, suggesting that the REE enrichment might be related to hydrothermal sedimentation and weathering reformation.

Keywords: phosphorite type rare-earth deposit; ore characteristics; REE accumulation; geochemical characteristics

贵州织金磷块岩型稀土矿产于梅树村期戈仲伍组含磷地层, 现探明资源量 350 万吨, 其中 Y 元素

占 30% 以上, 为超大型稀土矿床^[1-3]。该矿床自上世纪 60 年代发现以来, 前人经过数次的野外调研及研

收稿日期: 2017-05-01

基金项目: 贵州省国土资源厅项目 (编号: 2016-09-1)

* 通讯作者, E-mail: xiayong@mail.gyig.ac.cn

究型工作，对稀土矿的赋存状态已有定性认识^[4-9]。但成因上还有所争议，张杰^[10-12]，王建芯^[13]等根据生物残体与赋存稀土的磷矿层产状相同，认为稀土矿是生物活体或残骸的吸收及摄取富集而成，后期的改造作用使得生物屑胶磷矿化，造成 Y、La 和 Nd 等进一步富集，并且认为浮选后胶磷矿平均品位提高而稀土元素平均含量增高是对此观点的有利支持^[11]。但也有研究者提出不同观点，认为稀土富集与生物无关^[14-17]。笔者在前人研究基础上，通过显微观测、成分和微量元素分析，对织金地区磷块岩型稀土矿矿石和地球化学特征进行探讨。

1 区域与矿体地质特征

研究区属贵州四大磷矿集区之一的织金—清镇磷矿集区，位于扬子陆块南部被动边缘褶皱带之黔中隆起西南端^[1-3,18]。区域上构造发育，主要为北东向断裂和褶皱，两者相伴相生，平行排列^[8-10]。出露地层有震旦系、寒武系、石炭系、二叠系、三叠系及第四系^[1-3]。震旦系为区域上最老地层，仅出露灯影组白云岩；寒武系出露戈仲伍组磷块岩，牛蹄塘组碳质粘土岩和底部少量硅质磷块岩，明心寺组粉砂岩；石炭系出露九架炉组铝土质粘土岩，大埔组泥质白云岩和水云母粘土岩；二叠系出露梁山组粘土质粉砂岩和石英砂岩，栖霞组灰岩，茅口组灰岩和硅质角砾岩，峨眉山玄武岩组，龙潭组砂岩、粉砂岩，长兴组灰岩，大隆组硅质岩、粉砂岩、粘土岩；三叠系出露夜郎组灰岩，嘉陵江组灰岩、

砾岩，关岭组灰岩、粘土岩；第四系出露黄壤和残坡积物^[1-3]。矿产分布有铅锌矿、重晶石矿、煤矿、磷矿型稀土矿等^[1-3]。

磷块岩型稀土矿位于早寒武系梅树村期戈仲伍组 (C_{1gz}) 中 (图 1)，一般厚 0~33.73 m。全区有两层矿 (A 矿层和 B 矿层) (图 2)。A 矿层位于下寒武统戈仲伍组中、下部，区内分布广泛，矿层延伸稳定，呈层状、似层状产出，向北西、南东矿化延续，北东、南西矿化断续，矿层厚 1.49~18.32 m，平均厚 8.74 m，厚度变化系数 46.89%，产状与顶底板岩层产状一致，倾向一般 290°~340°，倾角一般 10°~15°^[1-3]。B 矿层位于下寒武统戈仲伍组上部，仅存在于部分区域，呈透镜状产出，矿层厚 0.93~9.12 m，平均厚 3.14 m^[1-3]。

含矿岩层戈仲伍组主要由灰色、暗灰色含磷白云岩、白云质磷块岩组成，含矿岩系直接与下伏的灯影组不整合接触 (图 2)^[1-3]。其产出层序及岩矿组合特征自上而下综述如下：

(1) 直接顶板：多数为下寒武系牛蹄塘组 (C_{1n}) 深灰色、黑色薄至中层粉砂质泥岩、泥岩、炭质泥岩。局部为厚度较薄的结核状或透镜状硅质磷块型稀土矿层。

(2) 含磷白云岩：灰、深灰色中厚层状细粒含磷白云岩，部分地段不发育此层。该层仅部分区域发育一层厚度较为连续的条带状白云质磷块岩型稀土矿层 (B 矿层)。

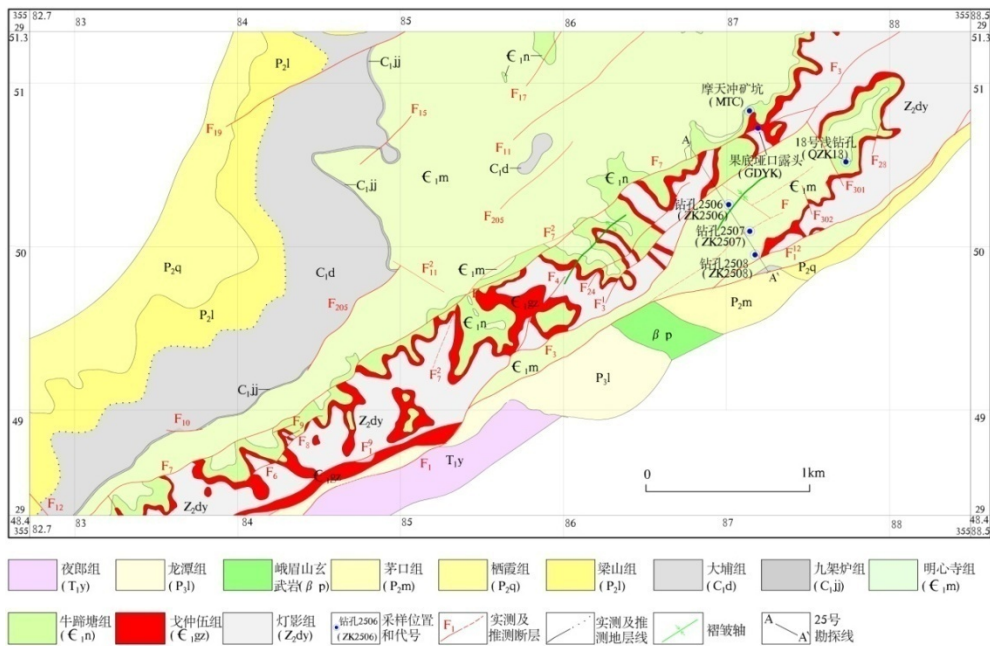


图 1 织金磷块岩型稀土矿地质图^[3]
Fig. 1. Geological map of Zhijin rare-earth deposit.

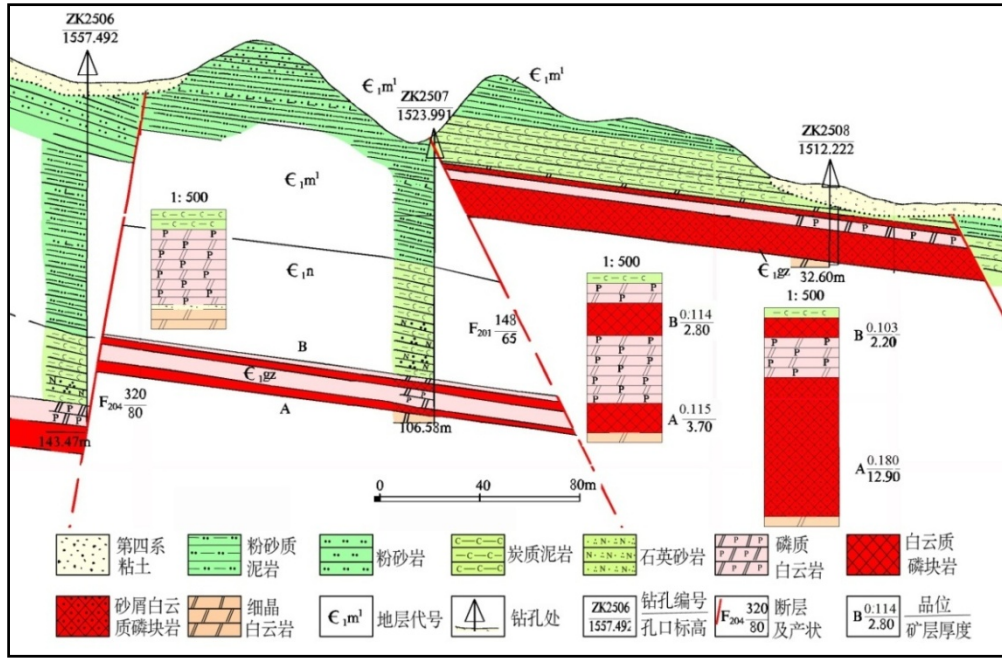


图 2 织金稀土矿 25 号勘探线钻孔剖面图^[3]

Fig. 2. Geological profile of 25th exploratory line in Zhijin rare-earth deposit.

(3) 白云质磷块岩: 暗灰色薄层白云质磷块岩与深灰色中厚层状细粒含磷白云岩不等厚互层, 构成条带状构造, 前者厚度 2~15 cm, 一般 2~5 cm, 后者 20~50 cm。该层为主要稀土矿层 (A 矿层)。该层经地表风化后, 稀土元素相对富集, 形成 P₂O₅、稀土元素较高的条带状白云质磷块岩型稀土矿石。

(4) 直接底板: 灯影组 (Z₂dy) 灰、浅灰色、灰白色中厚层细粒白云岩。

2 采样及实验方法

选择研究区具有代表性的 3 个钻孔 ZK2506、ZK2507、ZK2508, 另有 1 个浅钻孔 (QZK18), 1 处采矿坑 (MTC) 和 1 个露头 (GDYK), 系统采样 51 件, 采样位置见图 1。去污干燥后 41 件样品磨片, 42 件粉碎为 200 目粉末。粉末样品中 25 件采于戈仲伍组 (E₁gz), 其余地层共 17 件, 分别是明心寺组 (E₁m¹) 3 件, 牛蹄塘组 (E₁n) 11 件, 灯影组 (Z₂dy²) 3 件。将样品送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做 X 射线粉晶衍射分析、扫描电镜、电子探针、全岩微量元素分析, 以及送广州奥实做全岩常量元素分析。

使用 X 射线粉晶衍射分析, 对样品粉末样中的矿物成分进行初步定性。扫描电镜实验使用日本 2011 年推出的 JSM-7800F 型热场发射扫描电子显微镜, 配以英国 EDAX TEAM Apollo XL 能谱仪, 对样品光薄片进行二次电子图像、背散射图像观察。全岩常量使用 X 荧光光谱融法, 对 42 件样品中常

量元素 Al、As、Ba、Ca、Cr、F、Fe、K、Mg、Mn、Na、P、Si、S、Sr、Ti, 以及 LOI 进行全分析。全岩微量使用 ICP-MS 对 42 件粉末样品分别进行 Zr、Nb、Mo、Ag、Sb、Cs、Ba、Hf、Ta、W、Tl、Pb、Bi、Th、U、Li、Be、Sc、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Sr, 以及包括 Y 在内, 除掉 Pm 的 15 个稀土元素微量定量全分析。电子探针使用日本岛津公司生产的 EPMA-1600 型电子探针, 对样品进行微区常量元素 F、P、Ca、Mg、Si、Al、Mn、Fe、Na、Cl、S 定量分析。

3 矿石特征

3.1 矿石结构构造

研究区戈仲伍组主要为白云质磷块岩, 局部见硅质磷块岩、磷质白云岩。矿石矿物仅为磷灰石, 结构有细晶结构、粒屑结构、角砾结构, 富含稀土的砂屑磷块岩以粒屑结构、角砾结构为主 (图 3a、3b)。细晶结构主要为小于 0.1 mm 的椭圆形、圆形磷灰石, 被白云石所胶结, 稀土元素不富集; 粒屑结构中, 磷灰石颗粒在 0.1~0.5 mm 之间, 形状以长条状、柱状为主, 次为圆形、椭圆形, 微定向分布, 稀土含量相对较高; 角砾结构中, 磷灰石颗粒大于 0.5 mm, 稀土元素含量最高。构造上, 层纹状构造十分发育, 次为块状构造和条带状构造。

磷灰石粒屑结构微定向分布明显, 说明在形成环境下, 水动力对沉淀下的磷灰石有一定的淘洗、

筛选作用。层纹状结构十分发育，说明磷块岩形成环境处于高能带。

3.2 矿石成分

矿石矿物为磷灰石，呈圆形、椭圆形、长条形，含量 20%~80%不等。矿石中脉石矿物主要有白云石，次为方解石、石英，另有少量重晶石、玉髓、黄铁矿、方铅矿、褐铁矿、有机质、粘土矿物等，各矿物含量随着稀土矿石类型的不同而变化。白云石含量 0.5%~70%，稀土含量越高者，白云石含量越少；石英含量 1%~30%，主要在粒屑结构中出现，细晶结构、角砾结构中相对较少，经过扫描电镜线分析发现，石英与磷灰石颗粒交替分布（图 4）。方解石相对较少，含量在 5%以下，与稀土元素含量、以及矿石结构构造间没有明显关系。其它矿物含量很少，总量在 2%以下。

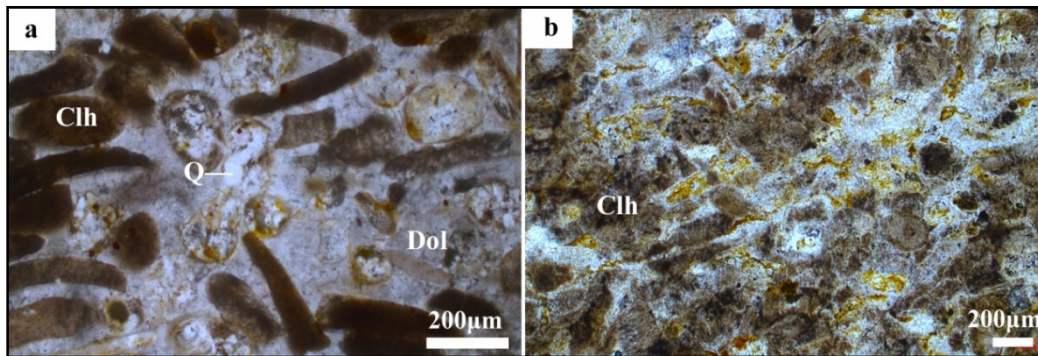
3.3 稀土富集规律

研究样品有 9 件稀土元素总量高于 1000×10^{-6} （表 1），分别为编号 GDYK-1、GDYK-2、GDYK-3

的露头样，ZK2508-4、ZK2508-7、ZK2508-8、ZK2508-9 的 2508 号钻孔（ZK2508）岩芯样，以及 QZK18-5-2、QZK18-7-2 的 18 号浅钻孔（QZK18）岩芯样。

稀土富集矿石表现有两种明显不同的特征：一是砂屑磷块岩稀土元素相对富集，SiO₂ 含量较高，特别是具有层纹构造的砂屑磷块岩中 SiO₂ 含量最高；二是具层纹构造的致密状磷块岩，颜色深者（黑灰色）稀土含量高，SiO₂ 含量低。采集位置上，稀土高含量者大部分来自于戈仲伍组下部，仅一件样品来自于上部。化学成分上，稀土元素含量高的样品，具有 P₂O₅ 含量高，MgO 含量低的特点，而不同的矿石结构构造，SiO₂ 含量不同，说明富含稀土元素的样品，具有磷灰石含量高，白云石极少的共同特点，且砂屑磷块岩富石英。

通过扫描电镜和电子探针，系统地进行点、线（图 4）和面的分析（图 5），没有发现稀土独立矿物。同时在图 4 中，以元素 Mg 代表白云石，元素 Si 代表石英，元素 Y 代表稀土元素，元素 P 代表磷灰石进行线分析，发现稀土元素可能主要赋存于磷

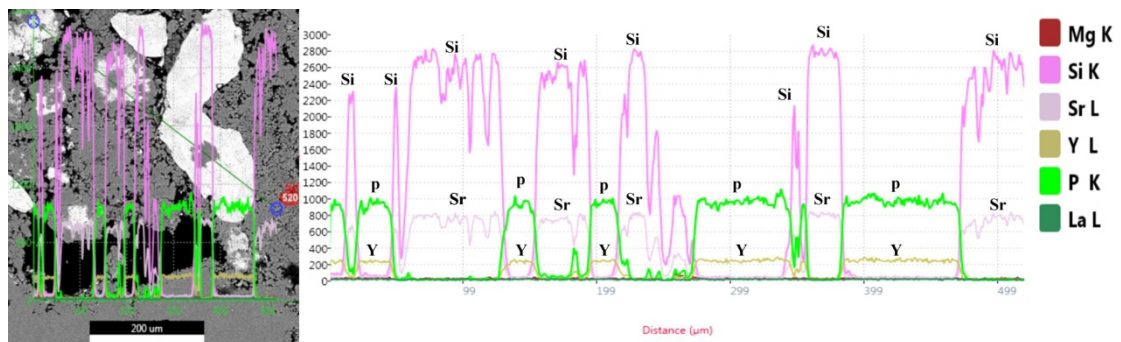


Clh: 磷灰石; Del: 白云石; Q: 石英

a. 粒屑结构：磷灰石颗粒 0.1~0.5 mm，稀土含量相对较高；b. 角砾结构：磷灰石颗粒大于 0.5 mm，稀土元素含量最高

图 3 含稀土样矿石特征

Fig. 3. Ore feature of rare-earth containing samples.



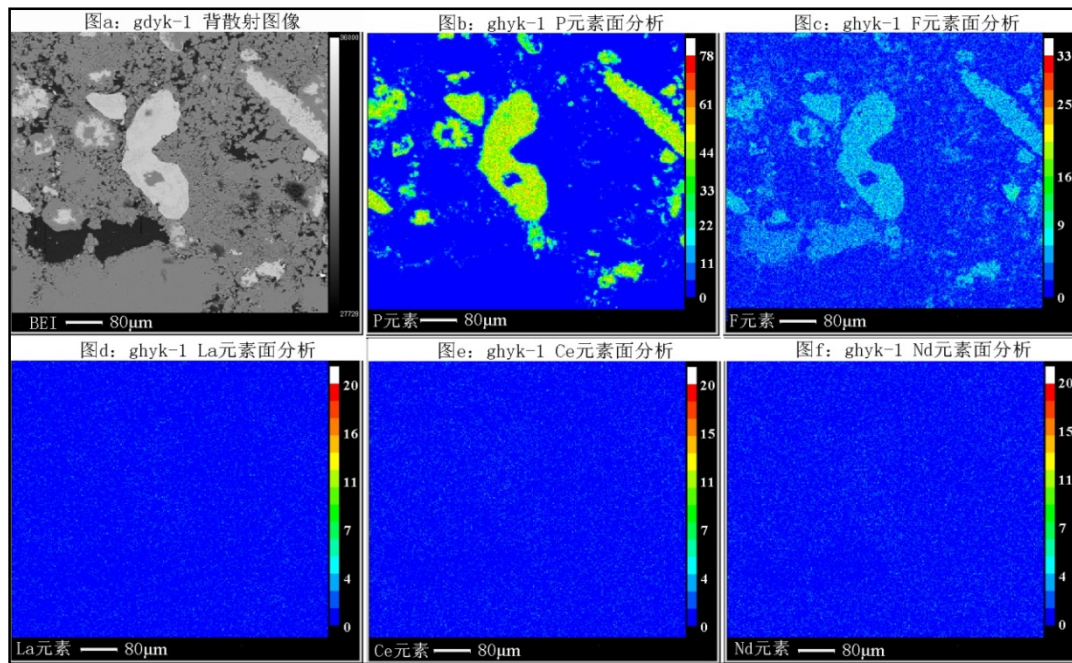
P 与 Y 为同增同减出现，而 Si 与 Sr 同步增减，磷灰石颗粒中被交代部分为石英，La、Mg 元素在检测线以下

图 4 含稀土样品线扫描图

Fig. 4. Line scanning map of rare-earth containing samples.

表 1 高品位稀土样品特征一览表
Table 1. Feature of samples with high grade rare earth ore

项目	采于果底垭口 (GDYK) 露头			采于 2508 号钻孔 (ZK2508)				采于 18 号浅钻孔(QZK18)	
	代号	GDYK-1	GDYK-2	GDYK-3	ZK2508-4	ZK2508-7	ZK2508-8	ZK2508-9	ZK2507-5-2
采样孔深	露头	露头	露头	11 m	18 m	22 m	28 m	44 m	48 m
样品岩性	戈仲伍组砂屑硅质磷块岩	戈仲伍组砂屑磷块岩	戈仲伍组砂屑磷块岩	戈仲伍组砂屑硅质磷块岩	戈仲伍组砂屑硅质磷块岩	戈仲伍组砂屑硅质磷块岩	戈仲伍组砂屑硅质磷块岩	戈仲伍组层纹致密状磷块岩	戈仲伍组层纹致密状磷块岩
颜色	黑灰色、灰白色	黑灰色	黑灰色	黑褐色、浅褐色	深黄灰色	深灰黄色	深黄灰色	黑灰色	黑灰色
构造特征	层纹状构造	泥化	块状构造	层纹状构造	泥化	泥化	泥化	层纹状构造	层纹状构造
风化程度	严重	严重	严重	严重	严重	严重	严重	不见风化	不见风化
主要矿物	深色: 磷灰石; 浅色: 石英	磷灰石	磷灰石	深色: 磷灰石; 浅色: 石英	磷灰石	磷灰石	磷灰石	磷灰石	磷灰石
$\Sigma\text{REY}/10^{-6}$	1146.45	1527.88	1638.06	1349.87	1356.12	1465.35	1383.75	1590.73	1298.18
$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	23.00%	36.40%	37.80%	21.50%	29.60%	32.90%	30.50%	37.90%	36.70%
$w(\text{SiO}_2)/\%$	38.53%	7.90%	4.34%	35.32%	18.26%	11.99%	17.21%	0.45%	1.13%
$w(\text{MgO})/\%$	0.21%	0.08%	0.07%	0.43%	0.41%	0.25%	0.37%	0.53%	1.04%



稀土元素面分析无规律星点为信号干扰的结果, 图中没有发现稀土元素独立矿物的存在

a. 面扫描区背散射图像; b. P 元素面分析图; c. F 元素面分析图; d. La 元素面分析图; e. Ce 元素面分析图; f. Nd 元素面分析图

图 5 含稀土样电子探针面扫描分析

Fig. 5. Area scanning map of REE containing samples by EPMA.

灰石中, 而非存在于石英、白云石中。此外全岩微量分析结果显示, 稀土元素与 P 相关性良好, $R=0.968$, 与 Mg 为负线性相关, $R=-0.940$ (图 6), 也证实了稀土元素与磷灰石关系密切。综上所述, 研究区稀土元素可能赋存于磷灰石中。同时, 结合富稀土矿石特征分析, 稀土元素富集可能与含磷岩石

遭受改造有关, 致使含磷岩系去 Mg、富 P 和富集稀土元素。

4 地球化学特征

本次分析的 42 件样品中, 32 件为含稀土样品 ($\Sigma\text{REY}>200\times 10^{-6}$), 岩性不同, 稀土含量不同。戈

仲伍组样品中 ΣREY 在 $200\times 10^{-6}\sim 500\times 10^{-6}$ 者 9 件, $500\times 10^{-6}\sim 1000\times 10^{-6}$ 者 6 件, 大于 1000×10^{-6} 者 9 件; 明心寺组样品中 REY 大于 200×10^{-6} 者 2 件, 采于粉砂质泥岩中, 分别为 238.80×10^{-6} 和 213.15×10^{-6} ; 牛蹄塘组样品中 REY 大于 200×10^{-6} 者 6 件, 采于碳质页岩中, 稀土元素总含量在 $208.72\times 10^{-6}\sim 255.48\times 10^{-6}$ 之间; 灯影组无含稀土样品。

4.1 常量元素特征

戈仲伍组 24 件含稀土样品 ($\Sigma\text{REY}>200\times 10^{-6}$) 的部分常量元素含量比值关系见图 7。当 Fe/Ti 大于 20, $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti}$ 大于 25, $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 小于 0.35 时, 一般认为属于热水沉积^[19-25]。戈仲伍组 24 件含稀土样品中, Fe/Ti 比值为 4.8~109, 平均 32.83,

16 件样品在热水沉积区内, 但 3 件富集稀土元素 ($\Sigma\text{REY}>1000\times 10^{-6}$) 的露头样 Fe/Ti 比值却明显小于 20; $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti}$ 比值为 5.00~124.67, 平均 36.32, 15 件样品在热水沉积区内, 3 件富稀土元素的露头样仍在热水沉积区外; $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值为 0.15~0.73, 平均 0.344, 16 件样品在热水沉积区内, 3 件富稀土露头样远高于最大值 0.35。明心寺组、牛蹄塘组、灯影组的 17 件样品, 无论是否为含稀土样, 其 Fe/Ti 、 $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti}$ 、 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值, 几乎全落在非热水沉积区。因此, 常量元素数据显示出戈仲伍组含稀土的钻孔样有热水沉积特征, 但露头样虽然富集稀土, 却和其它地层样品一样, 落在非热水沉积区 (图 7), 可能是由于地表水改造作用, 露头样 Fe 淋失, Al 相对富集导致。

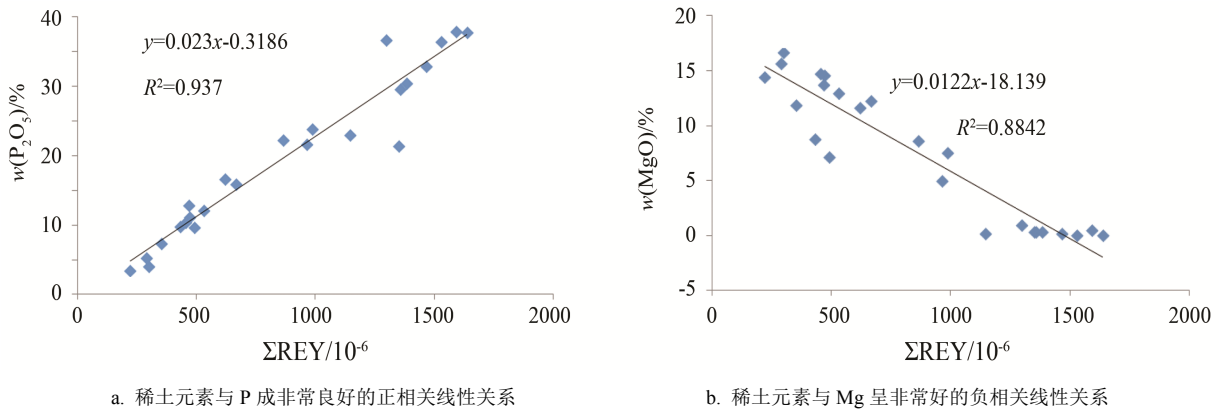
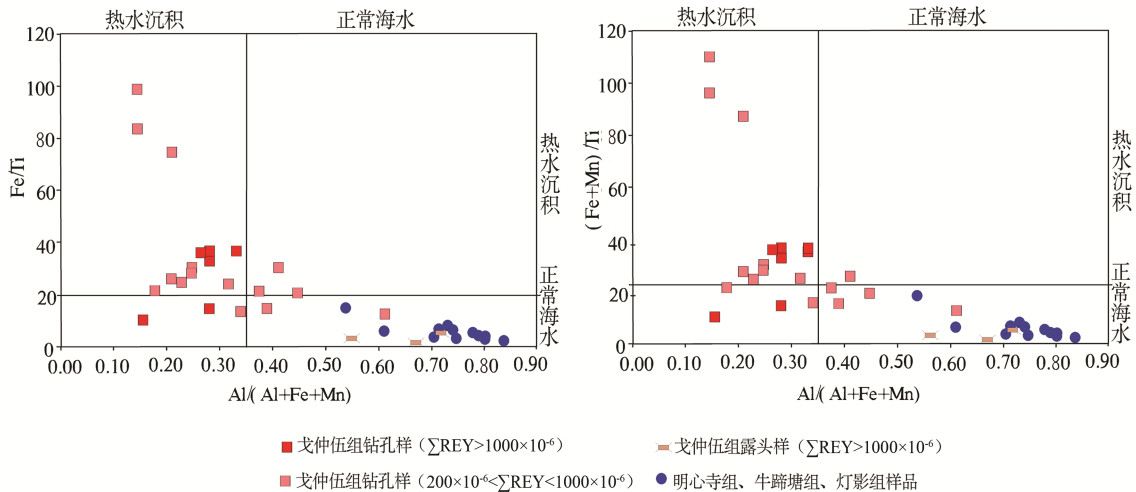


图 6 戈仲伍组含稀土样品稀土元素与 P_2O_5 、 MgO 相关性图
Fig. 6. Relationships between rare-earth elements with P_2O_5 and MgO , respectively.



戈仲伍组含稀土元素的钻孔样主要落在热水沉积中, 显示出热水沉积的参与, 戈仲伍组露头样与其它地层样品落在正常海水沉积区域, 无热水沉积特点

a. $\text{Fe}/\text{Ti}-\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 样品投图; b. $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti}-\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 样品投图

图 7 Fe/Ti 、 $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti}$ 、 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 比值图^[24-25]
Fig. 7. Ratios of Fe/Ti , $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti}$, and $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ ^[24-25].

4.2 微量元素特征

4.2.1 微量元素富集特征

戈仲伍组 24 件含稀土样品 ($\sum\text{REY}>200\times 10^{-6}$) 微量元素含量特征见图 8。与上地壳丰度相比, Co、Ni、Zn、As、Sr、Mo、Ag、Sb、Ba、W、Pb 和 U 富集, 其中 As 富集系数为 20.07, Ag 为 41.68, Sb 为 53.82, W 为 28.20, Pb 为 18.94, 其它富集元素系数在 1 到 10 之间。除此之外的 16 个元素, 在本区处于亏损状态, 其中 Cr、Rb、Zr、Nb 和 Cs 严重亏损。稀土相对富集的岩层, Ga、Ge、Sr、Zr、Pb、Th 和 U 相对富集。

4.2.2 As、Sb 特征

As 在表层海水中含量仅 2×10^{-9} , 而 Sb 平均含量仅 0.3×10^{-9} , 且两者同是亲硫元素, 所以 As 和 Sb 元素的富集系数, 可作为区分热水沉积与正常海水沉积的标志^[26]。从图 8 中可以看出, 戈仲伍组 24 件含稀土样品 ($\sum\text{REY}>200\times 10^{-6}$) 中, As 和 Sb 在本区中的富集系数分别为 20.07 和 53.82, 显示出热水沉积特征。

4.2.3 U-Th 关系

热水沉积中 U、Th 含量与一般沉积岩地质体中刚好相反, 即 $w(\text{U})/w(\text{Th})>1$, 主要因沉积速率所导致^[21,27-29]。本区戈仲伍组 24 件含稀土样品 ($\sum\text{REY}>200\times 10^{-6}$) 中, $w(\text{U})$ 在 $1.47\times 10^{-6}\sim 33.30\times 10^{-6}$ 之间, 平均 9.10×10^{-6} , 富集系数为 3.25,

$w(\text{Th})$ 在 $0.95\times 10^{-6}\sim 6.74\times 10^{-6}$ 之间, 平均 3.09×10^{-6} , 富集系数为 0.29, $w(\text{U})/w(\text{Th})$ 在 1.27~6.41 之间, 显示出热水沉积特征。

4.3 稀土元素特征

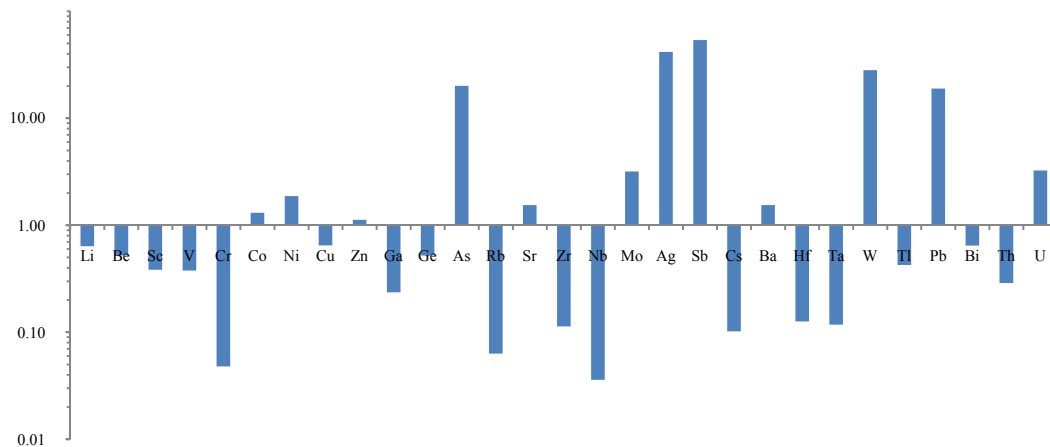
4.3.1 稀土元素含量特征

戈仲伍组 24 件含稀土样品 ($\sum\text{REY}>200\times 10^{-6}$) 的稀土元素综合分析结果见表 2。可以看出, 戈仲伍组含稀土样品具轻稀土、钇元素富集, 和 Ce 负异常特征。24 件样品中, 稀土元素总量变化为 $222.5\times 10^{-6}\sim 1638.06\times 10^{-6}$, $\sum\text{LREE}/\sum\text{HREE}$ 比值在 5.09~5.87 之间, 相对富集轻稀土, 但 $\sum\text{Ce}/\sum\text{Y}$ 比值降在 1.33~1.72 之间; Y 含量在 $70\times 10^{-6}\sim 462\times 10^{-6}$ 不等, 占样品总稀土含量 25%~31.5%; δCe 样品间差异不大, 在 0.31~0.43 之间, 负异常明显, 属于严重亏损状态; δEu 值 0.89~1.34, 平均 1.043, 具弱正异常特征。

4.3.2 稀土配分曲线

本区所有样品稀土元素采用北美页岩进行标准化模式后, 可以看出戈仲伍组含稀土样品稀土配分模式图为帽型 (图 9)。

正常海水沉积稀土总量较高, 可见 Ce 正异常, 富轻稀土, 曲线右倾明显; 热水沉积稀土总量低, Ce 负异常, 轻重稀土比值小, 曲线水平或左倾^[30]。研究区戈仲伍组含稀土样品稀土配分模式 (如图 9) 为帽型, 说明其稀土来源在正常海相沉积过程中有热水流的加入。



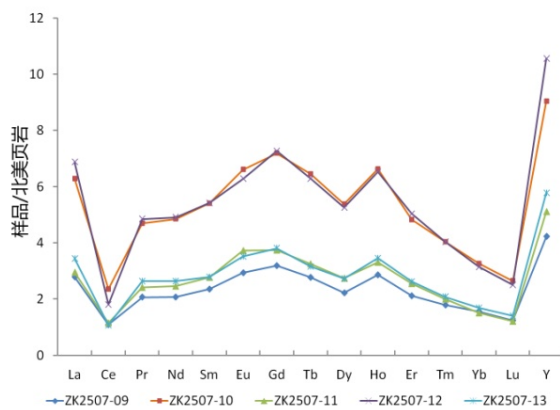
24 件磷块岩系样中微量元素与上地壳丰度相比, Co、Ni、Zn、As、Sr、Mo、Ag、Sb、Ba、W、Pb 和 U 富集, 此外 16 个元素, 在本区处于亏损状态, 其中 Cr、Rb、Zr、Nb 和 Cs 严重亏损

图 8 研究区戈仲伍组含稀土样品微量元素富集系数图

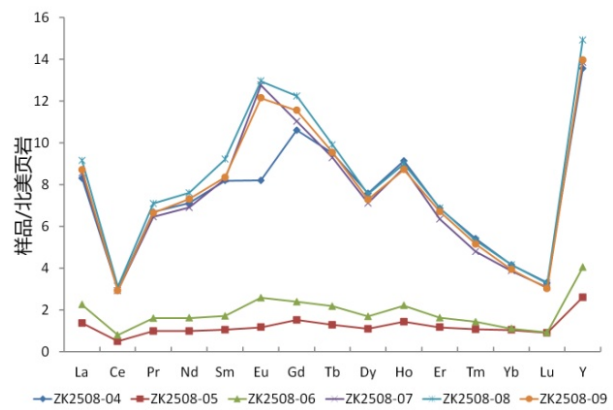
Fig. 8. Microelement concentration coefficient map of REE containing samples from Zhijin area.

表 2 织金戈仲伍组含稀土样品稀土元素综合分析表
Table 2. General information of REE containing samples from Zhijin area

采样位置	样号	孔深	Σ REY	Σ LREE	Σ HREE	Σ HREY	Σ LREE/ Σ HREE	Σ Ce/ Σ Y	δ Ce	δ Eu
摩天冲 采矿坑 (MTC)	MTC-01	矿坑	299.14	174.71	30.23	124.43	5.78	1.40	0.38	0.89
	MTC-04	矿坑	668.41	405.92	75.49	262.49	5.38	1.55	0.34	1.12
	MTC-05	矿坑	866.40	525.23	96.17	341.17	5.46	1.54	0.31	0.94
	MTC-07	矿坑	619.57	367.49	69.08	252.08	5.32	1.46	0.31	0.93
果底垭口 露头 (GDYK)	GDYK-01	露头	1146.45	696.45	128.00	450.00	5.44	1.55	0.35	1.16
	GDYK-02	露头	1527.88	908.61	169.27	619.27	5.37	1.47	0.35	1.07
	GDYK-03	露头	1638.06	992.92	183.14	645.14	5.42	1.54	0.34	1.06
钻孔 2508 (ZK2508)	ZK2508-04	11m	1349.87	826.68	157.20	523.20	5.26	1.58	0.40	0.88
	ZK2508-05	14m	222.50	127.14	24.96	95.36	5.09	1.33	0.42	0.92
	ZK2508-06	17m	354.75	209.25	36.51	145.51	5.73	1.44	0.42	1.28
	ZK2508-07	18m	1356.12	828.93	153.18	527.18	5.41	1.57	0.39	1.34
	ZK2508-08	22m	1465.35	896.57	165.78	568.78	5.41	1.58	0.39	1.22
	ZK2508-09	28m	1383.75	848.17	158.58	535.58	5.35	1.58	0.38	1.24
	QZK18-03	34m	291.09	173.05	29.84	118.04	5.80	1.47	0.40	0.98
	QZK18-04	39m	471.38	277.90	50.47	193.47	5.51	1.44	0.33	0.93
	浅钻孔 18 (QZK18)	QZK18-05-01	44m	454.19	270.74	46.46	183.46	5.83	1.48	0.34
QZK18-05-02			1590.73	963.53	164.20	627.20	5.87	1.54	0.33	0.84
QZK18-07-01		48m	470.53	273.55	50.97	196.97	5.37	1.39	0.33	0.97
QZK18-07-02			1298.18	779.98	134.20	518.20	5.81	1.51	0.32	0.94
ZK2507-09		91m	433.13	270.84	48.28	162.28	5.61	1.67	0.46	1.07
钻孔 2507 (ZK2507)	ZK2507-10	93m	963.83	609.09	110.74	354.74	5.50	1.72	0.43	1.06
	ZK2507-11	95m	493.46	299.02	56.43	194.43	5.30	1.54	0.43	1.16
	ZK2507-12	104m	986.45	590.98	110.47	395.47	5.35	1.49	0.31	1.00
	ZK2507-13	105m	530.18	316.46	57.72	213.72	5.48	1.48	0.36	1.08
北美页岩	北美页岩		200.21	152.84	20.37	47.37	7.50	3.23		



a. 钻孔 ZK2507 磷块岩系样品稀土元素配分模式图



b. 钻孔 ZK2508 磷块岩系样品稀土元素配分模式图

磷块岩系样品稀土配分模式图为帽型

图 9 钻孔 ZK2507、ZK2508 含稀土样稀土元素北美页岩标准化配分模式图

Fig. 9. North American shale-normalized REE distribution patterns of REE containing samples from drill ZK2507 and ZK2508.

4.3.3 Eu 异常指示

正 Eu 异常被认为是火山碎屑的加入,或者是沉积过程中有强还原性热液加入而使然^[31]。本研

究区戈仲伍组的含稀土样品 δ Eu 值 0.89~1.34, 平均 1.043, 一半以上 δ Eu 值大于 1, 具弱正异常, 而本区未发现火山碎屑岩, 因此显示出热水沉积特征。

5 结论

(1) 在研究区中, 富集稀土元素的样品一般为砂屑磷块岩, 或者为具层纹构造磷块岩的黑灰色层纹部分, 有 P_2O_5 含量高, 而 MgO 含量低的特点, 产于戈仲伍组下部。

(2) 根据稀土元素高含量样品在扫描电镜下线分析、电子探针下面分析, 以及全岩常、微量分析结果, 稀土元素在研究区不以独立矿物形式存在,

主要赋存于磷灰石之中。

(3) 富稀土样品的地球化学特征, 包括 Fe/Ti 、 $(Fe+Mn)/Ti$ 、 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 比值, As 和 Sb 富集情况, $U-Th$ 关系, 稀土元素配分模式, δEu 异常情况, 反映出具有热水特征和风化特点, 可能与热水沉积或改造作用以及风化作用有关。

致谢: 对贵州省地矿局 104 地质大队在勘探资料提供和野外工作方面的鼎力支持表示由衷的感谢!

参考文献:

- [1] 王会军, 刘福坤, 董淑惠, 等. 贵州省织金县织金磷矿果化矿段磷矿及稀土矿地质勘查程度论证报告[R]. 西南能矿建设工程有限公司, 2015.
- [2] 杨兴玉, 周丹, 郑志勇. 贵州省织金县织金磷矿戈仲伍矿段勘探地质报告[R]. 贵州省地矿局一〇四地质大队, 2008.
- [3] 孟庆田, 兰安平, 叶春. 贵州省织金地区磷(稀土)矿整装勘查报告[R]. 贵州省地质矿产勘查开发局一〇四地质大队, 2014.
- [4] 刘世荣, 胡瑞忠, 姚林波, 等. 贵州织金新华磷矿床首次发现独立的稀土矿物[J]. 矿物学报, 2006, 26(1): 118.
- [5] 张彦斌, 龚美菱, 李华. 贵州织金地区稀土磷块岩矿床中稀土元素赋存状态[J]. 地球科学与环境学报, 2007, 29(4): 362-368.
- [6] 金会心, 王华, 李军旗. 新华戈仲伍组含稀土磷块岩矿石性质研究[J]. 稀有金属, 2007, 31(3): 377-383.
- [7] 陈吉艳, 杨瑞东, 张杰. 贵州织金含稀土磷矿床稀土元素赋存状态研究[J]. 矿物学报, 2010, 30(1): 123-129.
- [8] 段凯波, 王登红, 熊先孝, 等. 贵州织金磷矿床中离子吸附型稀土的存在及初步定量[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 118-125.
- [9] 谢宏, 朱立军. 贵州寒武纪梅树村期磷块岩稀土元素存在形式研究[J]. 中国矿业, 2012, 21(6): 65-70.
- [10] 张杰, 陈代良. 贵州织金新华含稀土磷矿床扫描电镜研究[J]. 矿物岩石, 2000, 20(3): 59-64.
- [11] 张杰, 张覃, 陈代良. 贵州织金新华含稀土磷矿床稀土元素地球化学及生物成矿基本特征[J]. 矿物岩石, 2003, 23(3): 35-38.
- [12] 张杰, 陈吉艳, 陈代良. 贵州磷块岩主要物质成分特征探讨[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004(5): 91-92.
- [13] 王建蕊, 张杰. 织金含稀土白云质磷块岩物质组成及稀土元素特征[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2011(1): 25-27, 59.
- [14] 施春华, 胡瑞忠, 王国芝. 贵州织金磷矿岩稀土元素地球化学特征研究[J]. 矿物岩石, 2004, 24(4): 71-75.
- [15] 高慧, 杨瑞东. 早寒武世早期贵州织金含磷岩系地球化学特征与成磷作用[J]. 地球与环境, 2005, 33(1): 33-42.
- [16] 施春华, 胡瑞忠, 王国芝. 贵州织金磷矿岩元素地球化学特征[J]. 矿物学报, 2006, 26(2): 169-174.
- [17] 施春华, 胡瑞忠. 贵州织金含稀土磷矿床的 $Sm-Nd$ 同位素年龄及其地质意义[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2008, 33(2): 205-209.
- [18] 王秋菊, 邓克勇, 陈玲玲, 等. 贵州省磷矿资源开发利用现状及建议[J]. 贵州地质, 2011, 28(3): 215-218.
- [19] Edmond J M, Von Damm K L, McDuff R E, et al. Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal[J]. *Nature*, 1982, 297(5863): 187-191.
- [20] Rona P A, Boström K, Laubier L, et al. Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers[M]. New York: Plenum Press, 1983: 539-555.
- [21] Boström K. Genesis of ferromanganese deposits—diagnostic criteria for recent and old deposits[A]. Rona P A, Boström K, Laubier L, et al. *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers*. New York: Plenum Press, 1983: 473-483.
- [22] Adachi M, Yamamoto K, Sugisaki R. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the northern Pacific: Their geological significance as indication of ocean ridge activity[J]. *Sedimentary Geology*, 1986, 47(1-2): 125-148.
- [23] Yamamoto K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terranes[J]. *Sedimentary Geology*, 1987, 52(1-2): 65-108.
- [24] 周永章. 丹池盆地热水成因硅岩的沉积地球化学特征[J]. 沉积学报, 1990, 8(3): 75-83.
- [25] 杨海生, 周永章, 杨志军, 等. 湖南二叠系层状硅质岩的地球化学特征[J]. 矿产与地质, 2003, 17(5): 622-626.
- [26] Marchig V, Gundlach H, Möller P, et al. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments[J]. *Marine Geology*, 1982, 50(3): 241-256.
- [27] Rona P A. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in oceanic crust[J]. *Economic Geology*, 1978, 73(2): 135-160.
- [28] 冯彩霞, 刘家军. 鄂西南双河渔塘坝矿区硅质岩地球化学特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2002, 32(1): 21-25.
- [29] 郑翔, 钱汉东, 吴雪枚. 湖北恩施双河磷矿床地球化学特征及成因探讨[J]. 高校地质学报, 2006, 12(1): 83-92.
- [30] Fryer B J. Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41(3): 361-367.
- [31] 伊海生, 彭军, 夏文杰. 扬子东南大陆边缘晚前寒武纪古海洋演化的稀土元素记录[J]. 沉积学报, 1995, 13(4): 131-137.