

文章编号: 1000-4734(2019)04-0345-14

中国磷块岩型稀土矿资源前景分析

陈满志¹, 付勇^{1,2*}, 夏勇³, 谢卓君³, 周克林¹, 张鹏¹

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 北京 100037; 3. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 磷块岩中通常伴生有稀土元素富集, 是一种潜在、具有很高开发利用价值的稀土资源。我国磷块岩型稀土矿分布广、稀土含量高、具有综合回收价值, 是仅次于独立稀土矿床的伴生稀土资源。通过统计全球及中国磷矿时空分布规律, 总结中国典型磷块岩型稀土矿床的矿床成因、地质背景、沉积环境、岩石组合、REE 地球化学特征。在此基础上, 结合 P_2O_5 与 REE、 δCe 、 δEu 、MREE/REE 和 MREE/LREE 在各时代之间的对比及耦合关系, 讨论各时代稀土配分模式, 讨论磷块岩中稀土富集机制与控制因素问题, 讨论中国典型磷块岩型稀土矿资源储量。同时总结国内对磷块岩中稀土高效、环保的提取技术, 对工业化开发利用磷块岩中稀土资源具有良好的可行性。因此, 从磷矿中提炼稀土资源可以获得很好的社会价值和经济效益, 能有效缓解我国南方离子吸附型稀土开采带来的环境污染、生态破坏, 为日益枯竭稀土资源提供新的资源途径。

关键词: REE 资源前景; 时空分布; REE 地球化学特征; 矿床成因; 磷块岩

中图分类号: P595; P618.7

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2019.39.036

作者简介: 陈满志, 男, 1992 年生, 在读硕士研究生, 地质学方向. E-mail: chenmanzhi163@163.com

A prospective analysis on REE resources of the phosphorite-type REE ore deposits in China

CHEN Man-zhi¹, FU Yong^{1,2*}, XIA Yong³, XIE Zhuo-jun³, ZHOU Ke-lin¹, ZHANG Peng¹

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Institute of Mineral Resource, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: Phosphorite is usually associated with the enriched rare earth elements, thus it is a potential REE resource with high development and utilization values. The phosphorite-type REE ore deposit is widely distributed in China, with high REE contents and comprehensive recovery value. It has the associated REE resources just less than those of the independent REE deposits. By analyzing the spatial and temporal distribution of phosphorite deposits in China and the world, we have summarized the metallogenesis, geological background, sedimentary environment, lithological assemblage, and REE geochemical characteristics of typical phosphorite-type REE deposits in China in this paper. In addition, combining with the comparative and coupling relationships between P_2O_5 contents and respective ΣREE contents, δCe , δEu , MREE/ ΣREE and MREE/LREE values of phosphorites in different strata, we have discussed the REE distribution patterns, the REE enrichment mechanism and controlling factors of phosphorites, and the resources of typical phosphorite-type REE deposits in China. At the same time, we have summarized the domestic techniques for high efficiently and environmental friendly extracting REE from phosphorites, and discussed if there is good feasibility for industrial development and utilization of REE resources from the

收稿日期: 2019-03-29

基金项目: 贵州省国土资源厅重大基础性、公益性地质项目(编号: 2016-09-1); 中国地质调查局地质调查项目(编号: DD20160056; DD20160346); 贵州省人才基地项目(编号: RCJD2018-21)

*通讯作者, E-mail: byez1225@126.com

phosphorites. Therefore, it is believed that the extraction of rare earth resources from phosphorites can obtain good social and economic benefits, can effectively alleviate the environmental pollution and ecological damage caused by the ion-adsorption rare earth mining in the southern China, and can provide a new REE resource channel for the gradual depletion of REE resources in China.

Keywords: REE resource prospective; spacial and temporal distribution; REE geochemical characteristics; deposit genesis; phosphorite

稀土元素, 包括原子序数从 57 号 La 至 71 号 Lu 的 15 个元素及 39 号钇, 可划分为轻稀土 (La - Nd)、中稀土 (Sm - Dy) 和重稀土元素 (Ho - Lu, Y), 被广泛应用于航天、军事、工业、农业、环境保护和高科技产品研究等多个领域。随着科技手段的提升, 在国民发展过程中具有重要的社会经济意义和战略意义^[1]。稀土已经成为世界许多国家的战略性资源, 尤其是稀土等关键原材料更为受欧美等发达国家的重视, 并成为发达国家争夺的资源^[2]。

世界稀土资源储量巨大, 具有工业开发利用价值的稀土资源主要分布在中国、俄罗斯、美国、澳大利亚、印度、刚果等国家。但这些国家的稀土资源几乎不开采, 主要依靠进口中国的廉价稀土^[3]。中国作为稀土资源大国, 稀土资源成矿条件较好、类型也较为齐全、分布广泛。截至 2016 年底, 全球稀土矿储量约 1.2×10^{11} kg, 其中中国稀土资源储量 (REO) 为 4.4×10^{10} kg, 约占全球总储量的 36.7%, 保持全球资源量领先^[4]。

我国大部分内生的稀土矿床在大地构造位置上主要位于古老陆块边缘的陆缘拗陷带或裂谷带, 而造山带内主要是新生代与风化作用有关的稀土矿, 少数原生且与碱性花岗岩关系密切的矿床也产在造山系中^[5-7]。中国最为典型的稀土矿床类型有火成碳酸岩型、碱性花岗岩型、风化壳离子吸附型、砂矿型等^[5]。目前, 全球 95% 以上的 REE 均产自中国的白云鄂博火成碳酸岩型和华南离子吸附型两类稀土矿床^[8], 其中白云鄂博稀土矿床是世界上最大的岩浆成因的碳酸岩型矿床, 品位高、规模大, 它的 LREE 储量约占全球的稀土矿床的 80%^[8-10]。相比之下, 华南离子吸附粘土型稀土矿床相对富集 HREE, 尽管它品位低, 规模小, 但是由于开采加工成本非常低, 因此是 HREE 市场的主要来源^[9]。

传统稀土矿产资源开采和提炼一直是以相当严重的环境污染、生态破坏为代价。随着“先富后贫, 先易后难”的开采原则, 导致国内稀土资源日益减少, 按目前开采速度中国稀土在不久后也将面临资源枯竭^[1]。

国内外大量研究发现, 沉积磷酸盐矿床中通常含有伴生组分稀土元素, 稀土含量仅次于独立的稀土矿, 甚至有些地区磷矿中的稀土品位比独立稀土矿更为富集^[11]。与中国离子吸附型稀土矿 (Σ REE 介于 $500 \times 10^{-6} \sim 2000 \times 10^{-6}$) 相比, 美国纽约州晚奥陶纪磷块岩中稀土含量 (Σ REE) 达 $681.88 \times 10^{-6} \sim 6878.69 \times 10^{-6}$ 之间; 美国纽约州志留纪磷块岩中稀土含量 (Σ REE) 达 $2704 \times 10^{-6} \sim 3833 \times 10^{-6}$ 之间; 美国肯塔基州晚泥盆世磷块岩中稀土含量 (Σ REE) 达 $4091.74 \times 10^{-6} \sim 13385.62 \times 10^{-6}$ 之间^[6,11-14]。中国磷块岩中的稀土含量也相当丰富, 磷矿中稀土资源储量巨大。贵州织金新华磷矿中的伴生稀土 (Σ REE 在 $412.60 \times 10^{-6} \sim 1059.60 \times 10^{-6}$ 之间, 平均含量为 670.90×10^{-6}) 与目前正在开采的离子吸附型稀土矿品位相当^[15-20]。

我国具有丰富的沉积磷酸盐矿床, 不仅易开采, 而且部分磷矿中的稀土含量已达到工业开发价值, 很可能成为一种新的稀土矿床类型, 即磷块岩型稀土矿床^[1]。我国磷块岩型稀土资源前景非常可观, 有可能成为继火成碳酸岩型和华南离子吸附型稀土资源后的接替性稀土资源。因此, 本文通过对比全球及中国的沉积磷酸盐矿床时空分布特征、REE 地球化学特征 (包括 Σ REE、MREE/ Σ REE、MREE/LREE 比值及 δ Ce、 δ Eu), 并对典型沉积磷酸盐矿床 (包括贵州开阳式磷矿、湖北荆襄式磷矿、贵州瓮安关磷矿、云南昆阳式磷矿、贵州织金新华式磷矿、四川什邡式磷矿) 的解剖, 旨在于探讨磷块岩的成因、REE 富集机制及可能来源, 并对寒武纪织金新华式磷矿中稀土资源前景做出客观评估。

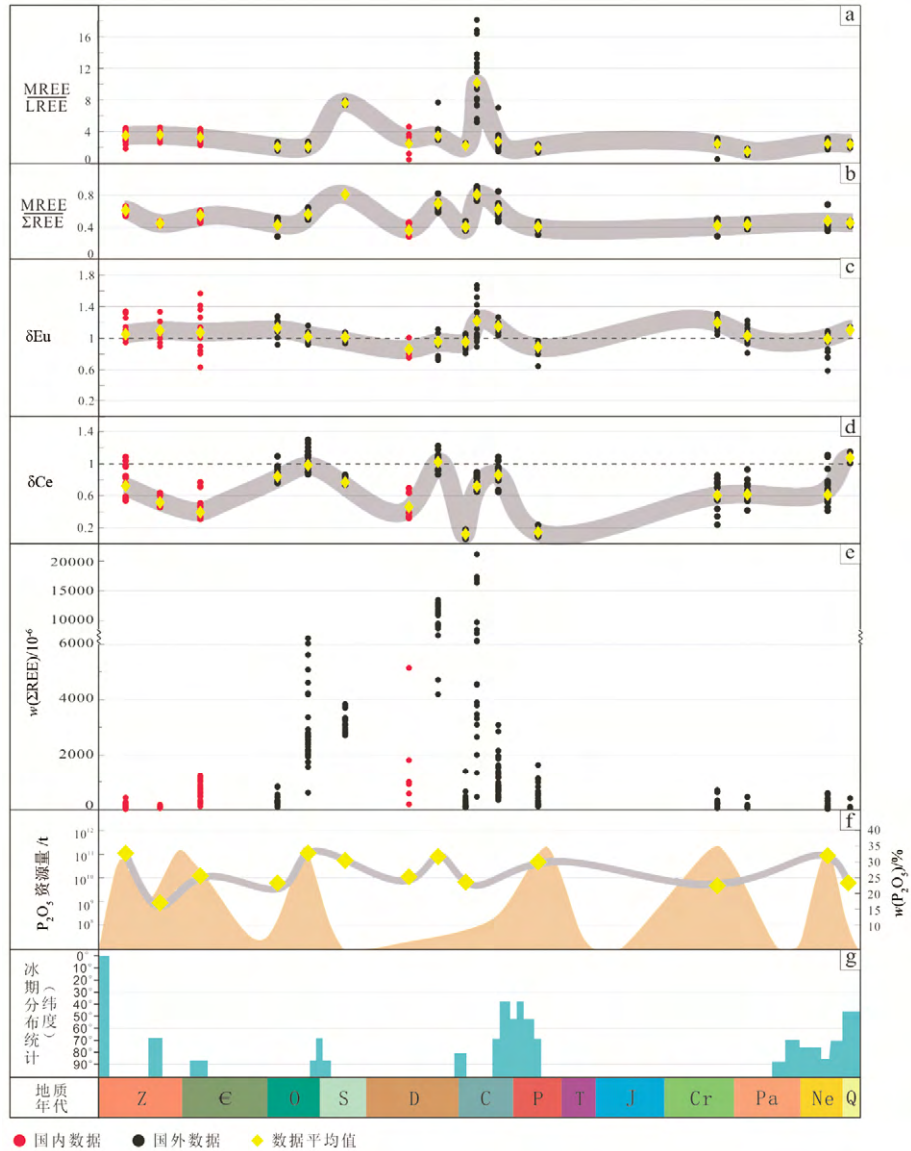
1 世界磷矿及伴生稀土分布特征

1.1 时代分布特征

世界磷矿产出时代主要为古元古代 (Pt₁)、寒武纪 (C)、石炭纪 (C)、侏罗纪 (J)、白垩纪 (K)、第三纪 (R) 等时代。其中非洲地区磷矿多产于早白垩世 (K₁)、始新世 (E₂)、中新世 (N₁)、晚新世 (N₂) 等时代; 中东地区磷矿多产于早白垩世 (K₁); 美洲地区磷矿多产于古元古代 (Pt₁)、二叠纪 (P₁₋₃)、中新世 (N₁)、晚新世 (N₂) 等时代; 欧洲地区磷矿主要产于早石炭世 (C₁, 国外称之为下宾夕法尼亚世)、早二叠世 (P₁)、早侏罗世 (J₁)、早白垩世 (K₁) 时代^[21]。我国磷矿层主要产出于早震旦世陡山沱期、晚震旦世灯影期、早寒武世梅树村期 (渔户村期) 和中泥盆世 (D₂) 时代中^[3,21-22]。

在地质历史发展过程中, 磷块岩中 ΣREE 含量与时代变化形成一个明显的上凸型(图 1), 在古生代时期总体上具有明显稀土富集现象 (且主要分部在国外), 整体上新元古代、中生代和新生代的磷矿中伴生稀土含量远低于古生代时期。

国外磷矿伴生稀土资源主要分布于奥陶纪 (统计样品数为 21, ΣREE 品位为 $81.26 \times 10^{-6} \sim 870.92 \times 10^{-6}$, 中值 308.83×10^{-6})、晚奥陶世 (统计样品数为 30, ΣREE 品位为 $681.88 \times 10^{-6} \sim 6878.69 \times 10^{-6}$,



$$\delta\text{Ce} = \frac{w(\text{Ce})/w(\text{Ce}^*)}{w(\text{Ce})_N} = \frac{w(\text{Ce})_N}{[(w(\text{La})_N + w(\text{Pr})_N)/2]}, \delta\text{Eu} = \frac{w(\text{Eu})/w(\text{Eu}^*)}{w(\text{Eu})_N} = \frac{w(\text{Eu})_N}{[(w(\text{Sm})_N + w(\text{Gd})_N)/2]}^{[23]}$$

N 表示用后太古代澳大利亚页岩 (PAAS) 标准化, PAAS 值引自文献[24].

图 1 各时代磷块岩中稀土分析图 (数据整理自文献[3,11,25-31])

Fig. 1. Diagrams of contents and parameters for rare earth elements in phosphorites of different ages (data from literatures [3,11,25-31]).

中值 2610.37×10^{-6}) 志留纪特列奇期 (统计样品数为 17, ΣREE 品位为 $2704.40 \times 10^{-6} \sim 3833.74 \times 10^{-6}$, 中值 3230.24×10^{-6}) 晚泥盆世 (统计样品数为 22, ΣREE 品位为 $4091.74 \times 10^{-6} \sim 13385.62 \times 10^{-6}$, 中值 11163.49×10^{-6}) 石炭纪谢尔普霍夫期 (统计样品数为 19, ΣREE 品位为 $278.70 \times 10^{-6} \sim 23685 \times 10^{-6}$, 中值 4656.9×10^{-6}) 石炭纪宾夕法尼亚世 (统计样品数为 39, ΣREE 品位为 $189.90 \times 10^{-6} \sim 3052.5 \times 10^{-6}$, 中值 882.4×10^{-6}) 和二叠纪瓜德鲁普世 (统计样品数为 27, ΣREE 品位为 $124.58 \times 10^{-6} \sim 1620.5 \times 10^{-6}$, 中值 253.88×10^{-6}) 中, 这些时代的磷矿中伴生稀土含量具有非常明显的富集特征^[11]。其次为石炭纪维宪期 (统计样品数为 24, ΣREE 品位为 $74.07 \times 10^{-6} \sim 1363.38 \times 10^{-6}$, 中值 172.45×10^{-6}) 晚白垩世坎潘期 (统计样品数为 16, ΣREE 品位为 $89.64 \times 10^{-6} \sim 715.10 \times 10^{-6}$, 中值 253.98×10^{-6}) 古新世 (统计样品数为 10, ΣREE 品位为 $55.49 \times 10^{-6} \sim 384.03 \times 10^{-6}$, 中值 95.67×10^{-6}) 中新世 (统计样品数为 22, ΣREE 品位为 $26.58 \times 10^{-6} \sim 529.43 \times 10^{-6}$, 中值 84.18×10^{-6}) 第四纪 (统计样品数为 3, ΣREE 品位为 $38.23 \times 10^{-6} \sim 381.34 \times 10^{-6}$, 中值 112.33×10^{-6})^[11]。

与国外相比, 国内磷矿基本产自震旦纪、早寒武世梅树村期和中泥盆世时期。主要分布于早震旦世陡山沱期 (统计样品数为 25, ΣREE 品位为 $11.89 \times 10^{-6} \sim 399.49 \times 10^{-6}$, 中值 87.05×10^{-6}) 晚震旦世灯影期 (统计样品数为 10, ΣREE 品位为 $8.96 \times 10^{-6} \sim 112.4 \times 10^{-6}$, 中值 29.325×10^{-6}) 早寒武世梅树村期 (统计样品数为 23, ΣREE 品位为 $86.51 \times 10^{-6} \sim 1059.60 \times 10^{-6}$, 中值 515.33×10^{-6}) 和中泥盆世 (统计样品数为 6, ΣREE 品位为 $115 \times 10^{-6} \sim 5143.56 \times 10^{-6}$, 中值 921.46×10^{-6})^[3,25-27]。

国内磷矿伴生稀土虽没有国外明显, 但梅树村期和中泥盆世时期形成的磷矿中伴生稀土资源量也是相当可观。尤其是梅树村期时期磷矿资源极其丰富, 其伴生稀土资源是近年国内研究的热点。

分析统计数据 (图 1g、f), 每次冰期之后几乎都对一个成磷高峰期。主要冰期有前寒武纪晚期大冰期、石炭—二叠纪大冰期和第四纪大冰期。冰期时期大量陆源风化的磷被搬运到海里逐渐累积, 当冰期逐渐退去, 气候变暖, 海平面上升, 洋流作用不断加强, 深部海水中磷被上涌洋流搬运到浅海区域, 在适宜环境发生沉淀、富集和成矿。

1.2 空间分布特征

世界磷矿资源在全球空间上分布相对较为集中且储量不均衡, 大型-超大型磷矿矿床有 15 个, 磷矿资源 80%以上主要分部在摩洛哥和西撒哈拉、中国南方、南非、俄罗斯、约旦、美国和澳大利亚等地区 (图 2)^[21,32-34]。世界上广泛分布的磷矿床主要是生物作用成因形成的海相沉积磷块岩矿床, 主要产于中国南方地区、蒙古国、非洲北部、中东和美国。其次是火成磷酸盐岩矿床, 分部在巴西、加拿大、俄罗斯和南非地区; 还有少量的鸟粪磷矿床, 主要发现于岛屿上^[21,32-34]。

世界上大型-超大型磷矿主要集中在北美成矿区、欧洲成矿区、乌拉尔—蒙古成矿带、西伯利亚成矿区、中朝成矿区、地中海成矿带、喜马拉雅成矿带、中南半岛成矿带、北科迪勒拉成矿带、非洲—阿拉伯成矿区、印度成矿区和澳大利亚成矿区^[32]。

著名矿床有摩洛哥乌拉德—阿卜墩磷矿床、甘图尔磷矿床、梅斯卡拉磷矿床和蒙古库苏古尔磷矿床、中国昆阳磷矿床、澳大利亚达切斯—旺纳拉磷矿床、哈萨克斯坦克拉套磷矿床等^[32]。

1.3 海相磷块岩 REE 地球化学特征、富集机制及可能成因

1.3.1 磷块岩中稀土模式特征

据统计数据表明, 同一地质时期形成的磷块岩中 REE 含量具有一致性, 但不同地质时期形成磷块岩中 REE 含量则显著不同, 可能变化于 2~4 个数量级。不同地质时代的海相沉积磷块岩经澳大利亚后太古代平均页岩 (PAAS) 标准化后平均值的稀土配分模式图 (图 3), 具有如下的特征:

1) 新元古代陡山沱期 PAAS 标准化稀土元素配分模式图显示中稀土富集, 呈轻微的“帽型”; 而灯影期稀土配分模式图显示轻稀土亏损, 呈明显左倾型。

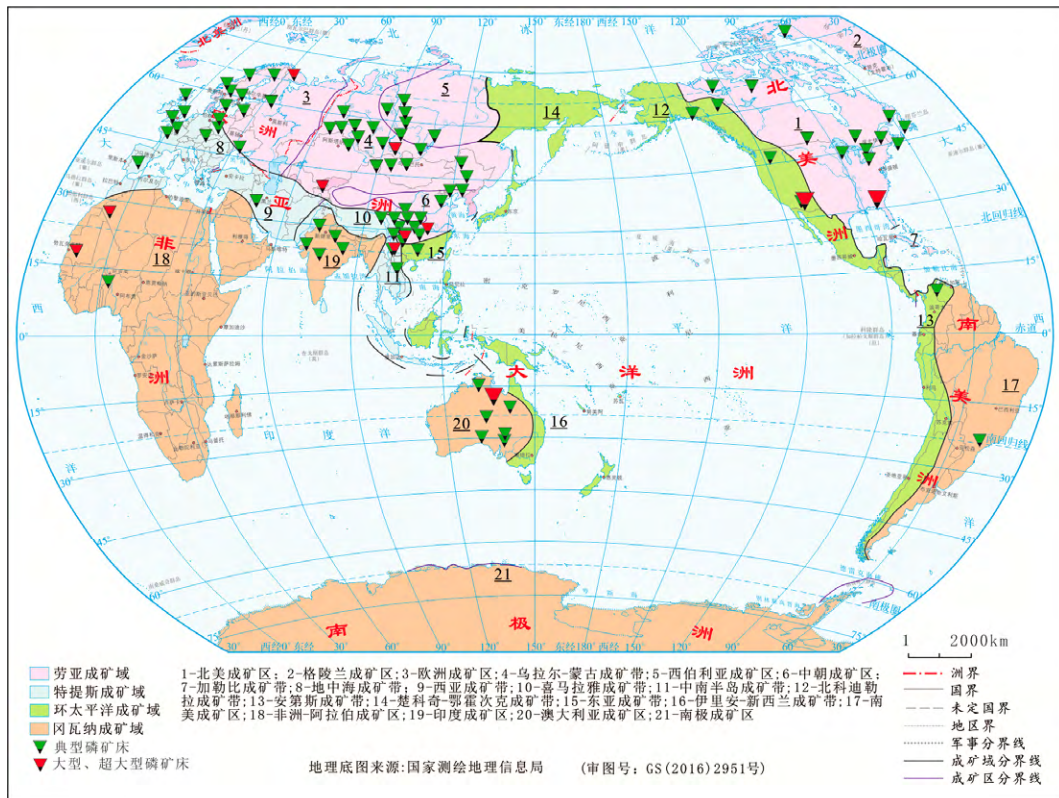


图 2 全球磷矿资源典型分布图 (数据整理自文献[32-33])

Fig. 2. A map showing the global distribution of typical phosphorus resources (data from literatures [32-33]).

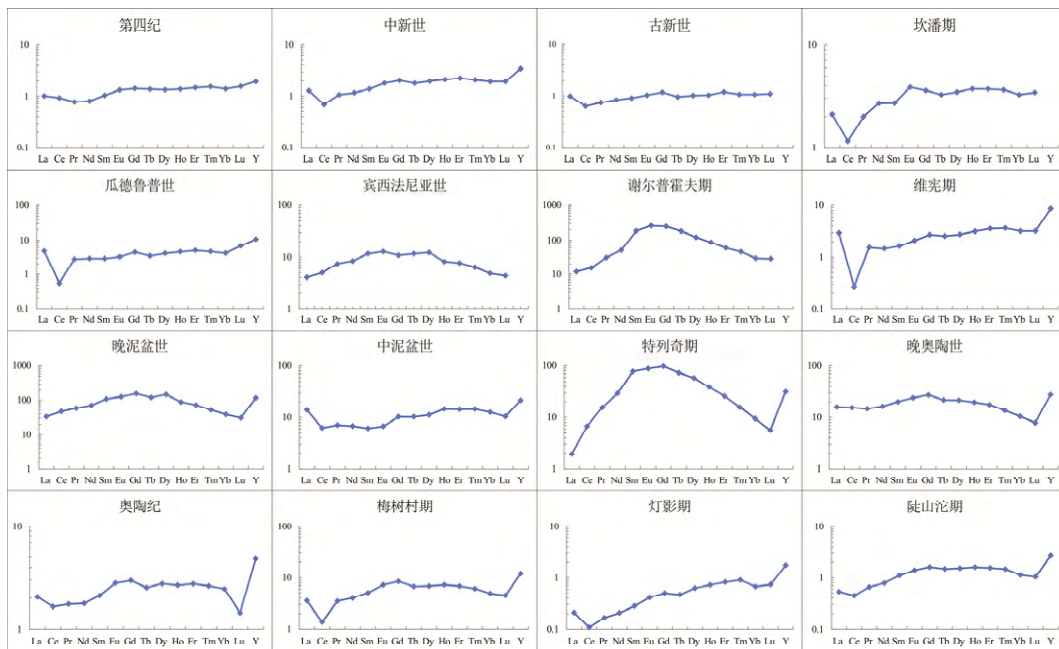


图 3 各时代磷块岩稀土配分模式图 (数据整理自文献[3,11,22,25,27,30])

Fig. 3. The REE distribution patterns for phosphorites of different ages (data from literatures [3,11,22,25,27,30]).

2) 古生代磷块岩中的 REE 丰度与新生代和中生代显著不同, 稀土配分模式图波幅明显, 差值最高达到 2 个数量级, 指示在成岩过程中发生对轻、中、重稀土元素的选择性分异作用^[5,35]。但是在二叠纪瓜德鲁普世、奥陶纪和早寒武世梅树村期磷矿成矿时期的稀土配分图相似。瓜德鲁普世、石炭纪

维宪期和梅树村期有 Ce 负异常。石炭纪宾夕法尼亚世、石炭纪谢尔普霍夫期、晚泥盆世和志留纪特列奇期均出现明显的“帽型”模式,轻稀土和重稀土偏亏损、中稀土偏富集,这种模式被认为是原生沉积特征^[36]。

3) 中生代坎潘期稀土配分模式图显示轻稀土相对亏损,有明显 Ce 负异常现象。

4) 新生代第四纪、中新世和古新世稀土分配模式图几乎接近水平,与现今海水 REE 分配模式相当,表明在成岩过程中 REE 只经历了非常弱的稀土分异现象^[37-40]。

不同时代磷块岩稀土含量和配分模式不同,主要是在不同时期稀土元素的来源、成岩环境和后期成岩脱水作用的影响,主要为:一种是对稀土总量的影响;一种是对稀土选择性再分配作用^[35]。稀土在水体中搬运主要为悬浮物和可溶性化合物两种形式。在河水和滨海地带,受大量固相的径流作用,稀土主要呈悬浮状,而在远海则是以可溶性稀土占优势。粘土质的物质吸附力强,可以从海水中吸附部分稀土,使海洋边缘悬浮物中富集中稀土。尤其是 Ce 元素,在氧化条件下,海水中 Ce 元素很容易被氧化成 4 价状态,水解能力强,极易与其他元素发生分离,造成 Ce 负异常。海洋中心地带有明显的 Ce 负异常,而富重稀土和钇,稀土总浓度也显著降低。所以从海洋边缘到海洋中心地带,稀土组成由中稀土或轻稀土富集变化到重稀土占优势,配分模式图为由右倾型或“帽型”向左倾型变化,Ce 发生选择性分异^[35]。

1.3.2 磷块岩中稀土的来源及富集过程

对于磷块岩中 REE 富集机理,存在许多争议。已有研究认为 REE 配分模式和当今海水的特征类似,则表明为原始沉积特征^[35-42];如果偏离了现在海水的特征,则反映了后生沉积改造作用,也就是说,磷酸盐固体与空隙水在成岩过程中,碎屑和原生矿物的 REEs 发生了再分配^[43-47]。通过分析和归纳所收集国内外 16 个地层的磷块岩中 REE 地球化学特征,认为磷块岩中稀土含量及其配分模式主要受矿体埋藏深度、埋藏时间、沉积环境及围岩成分等因素的控制。

1) 磷矿中伴生稀土含量与 P_2O_5 关系:磷块岩中 P_2O_5 的富集作用对 REE 的富集有一定的促进作用(图 1e,f),REE 离子与磷块岩中碳氟磷灰石的 Ca 离子半径相近,且其晶体具有“开放型”的六方柱状结构,REE 元素能以类质同象方式进入矿物晶格中导致 REE 富集^[16,48-49]。这一结果与许多学者的研究相吻合,如贵州铜仁坝黄磷块岩中 ΣREE 与 P_2O_5 含量成正相关,相关系数等于 0.807,并推测稀土元素主要赋存于碳氟磷灰石中^[50];贵州早寒武纪梅树村期磷块岩中 ΣREE 品位与 P_2O_5 含量也呈正相关关系,相关系数为 0.905^[49]。

2) 磷矿中伴生稀土含量与时代关系:在地质历史发展过程中,磷块岩中 ΣREE 含量在古生代时期较为富集(图 1e)。奥陶纪、志留纪、泥盆纪、石炭纪磷块岩中 ΣREE 含量有非常明显的富集特征(奥陶纪 ΣREE 中值为 308.83×10^{-6} ;晚奥陶世 ΣREE 中值为 2610.37×10^{-6} ;志留纪特列奇期 ΣREE 中值为 3230.24×10^{-6} ;晚泥盆世 ΣREE 中值为 11163.49×10^{-6} ;石炭纪谢尔普霍夫期 ΣREE 中值为 4656.9×10^{-6} ,石炭纪宾夕法尼亚世 ΣREE 中值为 882.4×10^{-6})。其次为早寒武纪梅树村期和二叠纪瓜德鲁普世比上述四个时代略低(梅树村期 ΣREE 中值为 515.33×10^{-6} ;二叠纪瓜德鲁普世 ΣREE 中值为 253.88×10^{-6})。

然而,与古生代相比,较古老时代的震旦纪的陡山沱期、灯影期和相对较新时代的白垩纪、新生代 ΣREE 含量明显偏低。

3) MREE/ ΣREE 比值:数据分析,MREE/ ΣREE 比值平均数趋势线总体基本保持平稳(图 1b),志留纪、晚泥盆世和石炭纪谢尔普霍夫期偏高(平均值分别为 0.80、0.64 和 0.79),表示这几个时代磷块岩成岩过程中相对富集中稀土元素,古地理处于海洋边缘地带。其余时代波动范围在 0.41~0.58 之间,变化范围较小,指示中稀土的正常富集。

4) MREE/LREE 比值:MREE/LREE 比值趋势线较为平稳(图 1a),基本保持在 2.01~3.63 之间变化,其中志留纪特列奇期和石炭纪谢尔普霍夫期相对偏高(平均值分别为 8.13 和 10.21)。其波动趋

势和 MREE/ Σ REE 的变化趋势相似, 均在志留纪特列奇期和石炭纪谢尔普霍夫期出现明显波峰, 说明在这两个时期内(美国地区)磷块岩相对富集中稀土而贫轻稀土。

5) δ Ce 特征: Ce 的地球化学行为表明造成磷块岩中 Ce 异常的原因主要可能有 2 种: 一是当稀土元素从陆相输入到海相的量本来就较低, 迁移过程中再发生 Ce^{3+} 离子易被氧化成 Ce^{4+} 离子, 形成 CeO_2 沉淀, 从而使海水中亏损 Ce 元素^[35,51-53]; 另一种原因是磷块岩形成环境为氧化状态 Ce 成 4 价态存在, 由于 Ce^{4+} 离子半径较小, 难以取代 Ca 进入磷灰石晶格, 结果使磷块岩出现 Ce 的负异常^[25,35]。所以 Ce 的负异常通常被用来指示成岩环境的古海水氧化还原特征, 沉积磷灰石中 Ce 负异常直接反应海水的氧化还原环境^[43]。在现代的有氧海洋中, 浅海水体 (<200 m) 具有明显的铈负异常; 而在缺氧海水中, Ce 负异常不像在氧化的海水中那样明显^[54-56]。

分析从陡山沱期到第四纪共收集的 16 个时代磷块岩中 δ Ce 的变化趋势(图 1d), 总体均值趋势线基本在 0.47 ~ 1.06 之间波动, 但是期间存在 3 个明显的负异常时期, 分别为早寒武世梅树村期(平均 δ Ce 值为 0.41), 石炭纪维宪期达最低值(平均 δ Ce 值为 0.11)和二叠纪瓜德鲁普世(平均 δ Ce 值为 0.15)。

δ Ce 从早震旦世陡山沱期(平均值为 0.73)降到早寒武世梅树村期(平均值为 0.41), 表示古海水中氧浓度逐渐增高, 表明该时期的磷块岩形成于相对比较氧化的环境, 与震旦纪大冰期过后的寒武纪生命大爆发相吻合。这种氧化条件有利于藻类生物的繁殖, 通过大量藻类的吸收海水中的磷, 然后死亡堆积并发生磷的富集, 再经过后期的成矿作用, 在全球各地形成较大型的磷矿; 志留纪特列奇期 δ Ce 逐渐回升(平均值为 0.78), 中泥盆世则为下降趋势(δ Ce 平均值为 0.47), 表明此时期较为氧化; 到晚泥盆世 δ Ce 平均值为 1.03, 分析为这一时期磷块岩沉积和环境相对较为还原环境; 石炭纪维宪期为 δ Ce 最低(平均值为 0.11), 海水呈极其氧化状态; 随后在石炭纪谢尔普霍夫期和宾夕法尼亚世 δ Ce 发生相对迅速回升(平均值分别为 0.72 和 0.86); 二叠纪瓜德鲁普世 δ Ce 又回落到相当低的值(平均值为 0.15), 指示古海水为氧化环境; 在晚白垩世坎潘期、古新世和中新世回升到相对平稳(δ Ce 平均在 0.61 ~ 0.68 之间), 指示古海水为弱氧化环境; 第四纪磷块岩中的 δ Ce 平均为 1.06, 指示该时期磷块岩沉积环境基本为正常海水。

由于冰期生物不活泼, 海水中含氧量降低, 冰期过后生物复苏导致海水环境变化, 氧含量上升。所以每一次 δ Ce 的负异常都几乎发生在冰期之后。

6) δ Eu 特征: 磷灰石可容纳 La - Lu 以及 Y 各个 3 价态的稀土元素, 对 15 个稀土元素而言, 它没有明显的选择性, 是一个任意分配型的含稀土矿物^[55]。

Eu 是稀土元素中除 Ce 以外比较反应灵敏的可变价元素, Eu^{3+} 可在一定条件下(如强还原和偏碱性)还原为 Eu^{2+} , 在正常海水中, Eu 只能以 Eu^{3+} 存在。因此, 正常海水沉积物一般无明显的 Eu 异常, 或具微弱的 Eu 负异常^[55]。海相沉积物中出现明显的 Eu 正异常一般有 2 种可能: 在沉积过程中有富含 Ca 长石类矿物的火山岩碎屑加入, 因为富 Ca 长石多呈明显的 Eu 正异常; 沉积过程中有较高温和强还原性的热液加入, 其中的 Eu^{2+} 可稳定存在^[57]。

Eu 正异常是太古界含铁硅质岩建造的一个显著特征, 并且 Eu 异常被认为是强还原的热液流体注入或大洋玄武岩经受海底蚀变而继承了源区的特征, Eu 正异常指示有热液活动参与成矿作用^[58-60]。

分析所收集资料中各时代磷块岩中 δ Eu 变化趋势(图 1c), 早震旦世灯影期、奥陶纪、石炭纪谢尔普霍夫期、晚白垩世坎潘期和第四纪都具有 δ Eu 平均值呈正异常现象, 指示这些时代磷矿岩的形成均有热液作用的参与。

1.3.3 磷块岩中稀土的成因分析

通过对现今环境的分析, REE 在成岩初期进入细晶磷灰石中, 因此忠实记录了沉积时海水的 REE 组分特征^[35,38-40,42]。磷块岩的形成主要为海相生物-化学沉积过程, 同时可能伴有海相热水沉积, 在沉积成岩过程中生物残骸对 REE 的摄取和富集是形成富 REE 磷块岩的主要机制^[19,61]。

海洋中各种来源的溶解态磷和 REE 进入海底沉积物的主要机制是氧化水体中溶解状态的磷和 REE 可以高效地被海水中的 (FeOOH) 吸附, 形成铁磷复合物 (FeOOH·PO₄) 而沉积在海底^[62]。

当海水变成还原状态时, 铁磷复合物 (FeOOH·PO₄) 被还原并释放所吸附的磷和 REE, 随上升洋流迁移到海水上部, 并在地台边缘大陆斜坡带较浅的氧化区域发生沉淀富集^[63-65]。穿过陆隆区, 在大陆斜坡带, 由于水体变浅, 压力降低, 氧浓度增加, Eh、pH 值发生变化, 释放出来的磷和 REE 便发生沉积。

洋流进一步上升进入台地后, 水体进一步变浅、压力再次降低, 上升洋流带来丰富的营养物质, 使之在接近古陆边缘或古陆、古岛间的海湾泻湖体系中磷质微生物 (主要是菌藻类) 发育十分繁盛, 它们通过直接或间接的吸收、贮存使磷质发生大量堆积, 从而形成大型至超大型的层状磷矿床^[66]。

以上研究分析, 富 REE 的磷块岩和海底泥中的 REE 主要赋存于由生物成因的磷灰石中。事实上, 活体生物体中的 REE 含量通常是很低的, 但生物死亡后, 其骨骼和牙齿 (主要由非化学计量的含羟基-碳酸根磷灰石组成) 会在外部环境因素影响下经历晶体-化学的转变, 处于热力学亚稳态含羟基-碳酸根的磷灰石会通过溶解和再沉淀过程转变成热力学稳定的 (碳氟) 磷灰石^[67-70]。

2 中国磷矿及伴生稀土分布特征

中国是磷矿资源大国, 国内磷矿查明资源储量逐年增加。根据《2018 中国矿产资源报告》, 截至 2017 年底累计探明中国磷矿资源储量约 252.84 亿吨 (图 4)^[71], 储量仅次于摩洛哥和西撒哈拉, 位居世界第二^[72]。

2.1 时代分布特征

中国磷矿资源储量大但分布不均; 富矿少、贫矿多; 易选矿少、难选矿多; 主要以沉积型磷矿为主^[25]。按照已探明资源储量计算, 沉积磷块岩约占 75.5%^[73]。中国重要的工业磷矿床主要是沉积磷块岩矿床, 变质型磷灰岩矿床和岩浆型磷灰石矿床居次要地位, 世界上磷的主要来源是海相磷块岩^[74]。

研究发现国内磷矿的成矿时代从元古代到第四纪几乎每个时代都有产出, 总计超过 24 个含有磷酸盐化的层位, 其中具有重大工业价值和经济意义的时代主要是陡山沱期和梅树村期, 其次是中泥盆世、第三纪和第四纪风化矿与鸟粪型^[75]。在沉积磷块岩的总储量中, 震旦纪占 51%, 寒武纪占 44%, 泥盆纪占 4.9%, 其它时代仅有 0.1%^[76]。

2.2 空间分布特征

中国沉积型磷矿资源在空间上分布不均匀 (图 5), 主要集中于南方的云南、贵州、湖南、湖北和四川五省, 在大地构造位置上属于扬子地台东部和东南缘, 占全国累计探明资源量的 74%^[73]。扬子地块东南缘鄂西-黔中沉积磷矿成矿亚带有特大、大、中、小型磷矿床 20 多处, 其中特大型有 8 处, 富矿主要集中在云南 (滇池) 和贵州 (开阳、瓮福) 以及湖北的宜昌, 品位在 28%~33% 之间, 明显高于全国的磷矿石平均品位 17%^[77]。

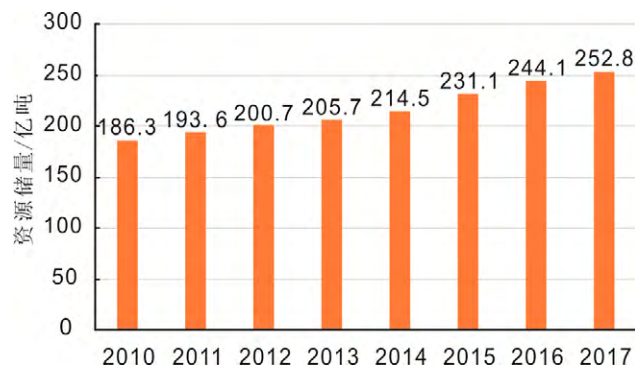


图 4 中国磷矿查明资源储量图 (数据来源: 中华人民共和国自然资源部)

Fig. 4. A diagram for the verified phosphorus in China (data source: Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China).

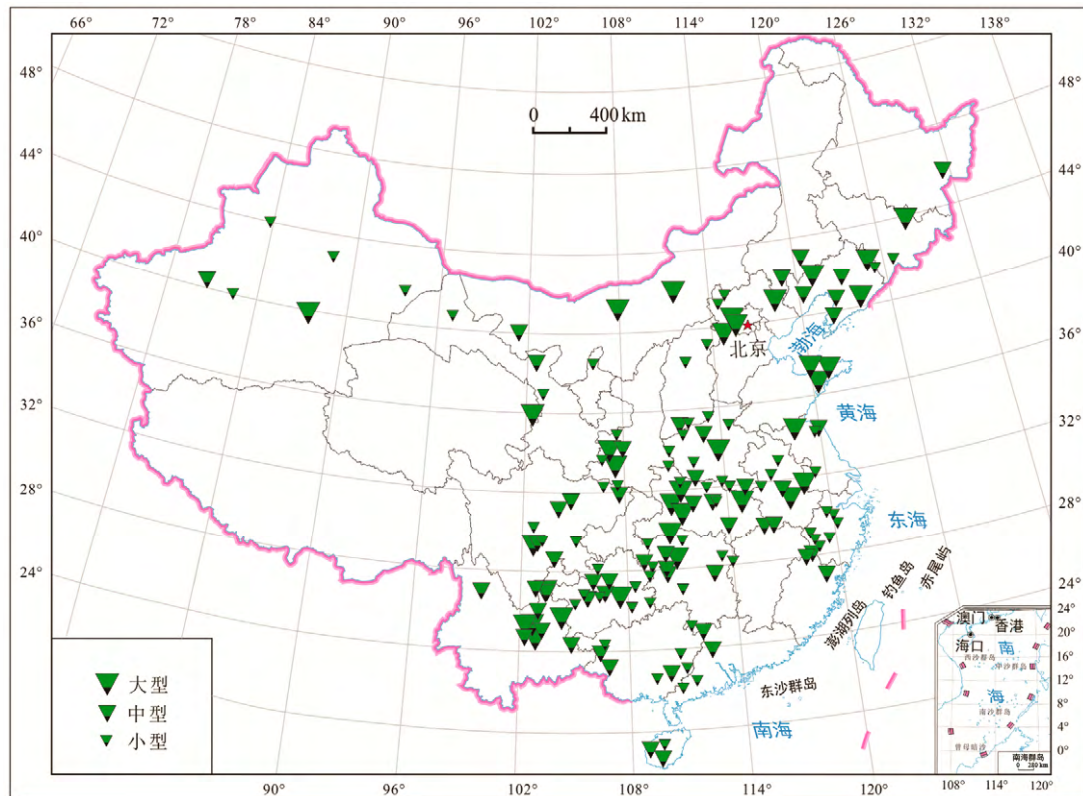


图5 中国磷矿资源分布示意图(数据来源:全国矿产数据库)

Fig. 5. A map showing the distribution of phosphorus resources in China (data source: the national mineral database of China).

2.3 典型海相磷块岩磷矿床中伴生稀土资源

细晶磷灰石具有富集 REE (REE 替代 Ca 离子进入细晶磷灰石晶格) 的特征, 富磷酸盐岩石中的 REE 几乎全部赋存于细晶磷灰石里^[11,37]。由此在磷矿的加工过程中提取副产物 REE 具有可行性。

中国地区含稀土磷矿主要产于陡山沱期、灯影期、梅树村期和中泥盆世时期, 其中以梅树村期和中泥盆世磷块岩中稀土较为富集。

2.3.1 陡山沱期—贵州开阳式磷矿、湖北荆襄式磷矿

1) 贵州开阳式磷矿(含碘磷矿)以量大质优, 富含碘为特征。矿体一般厚 3.52~7.14m^[75]。P₂O₅ 含量为 26.66%~41.00%之间, 平均为 34.28%, 磷矿平均品位在国内最高^[15,78]。区内磷块岩主要以砂屑磷块岩为主, 含磷岩系主要由灰绿色泥质石英砂岩或白云质石英砂岩、含海绿石砂砾屑磷块岩、泥质砂屑磷块岩、球粒磷块岩及叠层石、层纹石磷块岩等组成; 含锰白云岩、硅质条带白云岩等, 下伏地层为南沱冰碛砾岩, 上伏地层为黑色页岩、硅质页岩^[78]。

磷块岩中稀土含量(ΣREE)在 42.95×10^{-6} ~ 399.49×10^{-6} 之间, 7 个样品的中值 217.65×10^{-6} , 略高于地壳平均丰度 (178.0×10^{-6}), 远高于碳酸盐岩的平均含量 (28.74×10^{-6})^[15]。

开阳地区处于黔中隆起斜坡及其周围边缘地带, 古地理环境为海水深度适中的滨岸至近岸浅海环境, 为台地相沉积。陡山沱期扬子古陆的气候在南沱冰期后开始回暖, 冰川融化导致海侵, 上涌洋流带来大量磷酸盐, 并在浅水区域发生沉积。后期遭受台地边缘浅水水流的冲蚀、淋滤、暴露以及在沉积成岩作用导致 P₂O₅ 品位升高^[79-82]。

2) 湖北荆襄式磷矿, 矿石矿物为胶磷矿, 分布稳定, 厚度变化不大, 矿体一般厚 2~10 m, P₂O₅ 质量分数约为 19.83%~25.20%, 平均为 24.14%^[75]。磷矿为具有双层结构的工业磷块岩矿层的普遍规

律,一般以“含锰白云岩、白云质底砾岩”为下层标志,顶界一般以“含竹叶状磷块岩砾屑、卵形白云质砾屑及硅质、磷质核形石和硅质条带或团块泥质白云岩”的稳定标志层为界^[36,83]。

稀土总含量在 $27.73 \times 10^{-6} \sim 157.97 \times 10^{-6}$ 之间,7 个样品的 ΣREE 中值为 72.70×10^{-6} ,其稀土含量明显低于开阳磷块岩中稀土含量 (217.65×10^{-6})^[25]。

陡山沱期属于海相生物化学沉积型磷矿床,该时期和早寒武世均为全球磷矿的主要成矿时期,也是我国主要成矿期之一。主要分布在扬子地台的东南缘,且主要形成于浅水陆架环境,矿床一般大而富,具有重大工业价值。

2.3.2 灯影期—贵州瓮安岗关磷矿

瓮安岗关磷矿主要为叠层石磷块岩,矿石主要由浅灰色厚层含藻粉晶白云岩和白色胶磷矿组成,呈层状产出^[84]。上部为浅灰色厚层含藻粉晶白云岩,近顶部夹灰白色厚层柱状叠层石白云质磷块岩(矿体),厚 1.48~11.51 m, P_2O_5 平均为 17.21%^[26]。中部为浅灰色中至厚层粉晶白云岩;下部灰色薄至中厚层条带状藻粉晶白云岩,含丰富的叠层石、核形石及藻球粒、藻凝块等。层纹状白云岩中见有较多交错、水平层理,说明磷矿产于川滇黔台地浅海陆棚地区潮间带沉积环境中^[26]。

稀土含量在 $8.96 \times 10^{-6} \sim 82.89 \times 10^{-6}$ 之间,7 个样品 ΣREE 中值为 23.51×10^{-6} ^[26]。与碳酸盐岩的平均含量 (28.74×10^{-6}) 相近,远低于开阳陡山沱期磷块岩中稀土含量 (217.65×10^{-6})^[25]。

矿床沉积环境主要为开阔海台地隆起边缘的半局限盆地环境,属低能、静水环境。繁盛的藻类生物产生的生物作用是使海水中磷质发生沉淀的主要因素^[85]。

2.3.3 梅树村期—云南昆阳式磷矿、贵州织金新华式磷矿(含稀土磷矿)

1) 云南昆阳式磷矿,主要由白云岩和磷块岩组成,厚 20.16 m,其中磷块岩厚 10.06 m,磷矿分上、下 2 层,上矿层厚 1.97~14.85 m;下矿层厚 0~6.87 m^[27]。全区 P_2O_5 平均质量分数为 26.24%,地表氧化矿石品位较富,含 P_2O_5 在 30%以上^[27]。顶板为下寒武统筇竹寺组暗绿色页岩、白云质粉砂岩、黑色粉砂岩;底板为下寒武统小歪头山组硅质条带白云岩和紫、灰绿色砂页岩^[27]。矿石类型主要为蓝灰色的富磷块岩和浅灰的白云质磷块岩^[27,75]。

稀土含量在 $32.11 \times 10^{-6} \sim 275.21 \times 10^{-6}$ 之间,6 个样品 ΣREE 中值为 153.07×10^{-6} ,远远高于碳酸盐岩的平均含量 (28.74×10^{-6}),与泥质岩平均含量 (144.90×10^{-6}) 相当,比地壳中的平均丰度 (178.00×10^{-6}) 略低^[27,50]。

含磷岩系主要形成于滨海潮汐带,分为潮上-潮间和潮下浅海环境,因此主要是稳定台缘或者浅水大陆架环境沉积^[27]。

2) 贵州织金新华磷矿,该区自上而下分为 A、B 两个矿层。A 矿层位于早寒武世梅树村期戈仲伍组含磷(稀土)岩层,矿层一般厚度 1.49~18.32m,平均厚度 8.74m,矿体延伸较稳定,倾向一般为 $290^\circ \sim 340^\circ$,倾角一般为 $10^\circ \sim 15^\circ$,矿层 P_2O_5 品位 15.04%~24.53%,平均品位 17.62%^[86];B 矿层位于早寒武世梅树村期戈仲伍组含磷(稀土)岩系层上部,矿层一般厚度 0.93~9.12m,平均厚度 3.14m,矿层 P_2O_5 品位 15.16%~25.51%,平均品位 18.67%^[86]。

梅树村期含稀土白云质磷块岩呈灰黑色、深灰-浅灰、灰蓝及灰黄色,薄-中厚层,深色磷质及浅色白云质为主构成条带状构造^[15,86]。磷块岩按矿物成分可分为硅质磷块岩与白云质含生物碎屑磷块岩,磷酸盐矿物主要为碳氟磷灰石,多以非晶质、隐晶质及胶磷矿等替代构成生物碎屑和内碎屑^[87]。底部是灯影组白云岩,顶部为牛蹄塘组黑色碳质页岩^[86]。

织金新华磷矿中稀土含量相当高, ΣREE 变化于 $242.94 \times 10^{-6} \sim 1059.60 \times 10^{-6}$ 之间,样品数为 12,中值为 573.10×10^{-6} ^[15],远远高于地壳平均丰度 (178.00×10^{-6})、开阳磷矿的稀土含量 (ΣREE 中值为 217.65×10^{-6}) 和瓮安磷矿中稀土含量 (ΣREE 中值为 23.51×10^{-6})。

织金胶磷矿中稀土含量很高,生物碎屑和白云石稀土含量较低,因为未发现稀土独立矿物,推测含稀土磷矿床稀土元素赋存状态是以类质同象的形式存在于胶磷矿中;利用稀土元素化学物相分析研究同样表明只有少量的稀土元素被磷块岩中粘土矿物所吸附,大量的稀土元素以类质同相形式存在于胶磷矿中^[16-17]。织金磷块岩中的稀土含量品位(特别是重稀土)已经超出目前开采的稀土矿的工业品位要求,具有良好的开采价值^[16]。

织金磷块岩的成岩作用主要是由于微生物藻类、生物体吸附大量磷元素,死亡后发生腐烂分解、搬运埋藏作用形成磷块岩^[18]。沉积环境和岩相特征显示:磷矿主要分布于扬子区内生物碎屑滩区,而位于生物碎屑滩区的新华磷矿以潮汐沉积作用为主^[19]。

2.3.4 中泥盆世—四川什邡式磷矿

四川什邡式磷矿,产于一套巨厚的碳酸盐建造中,分为下部的磷块岩和上部的硫磷铝锶矿透镜状矿体两部分^[3]。磷矿岩主要呈角砾状构造,局部含砾致密状构造,主要为胶磷矿、硫磷铝锶矿,矿石品位较高, P_2O_5 平均为25.33%^[3]。上伏地层为上泥盆统沙窝子组白云岩,底部为黑色石英砂岩;下伏地层为上震旦统灯影组灰至灰白色块状富藻白云岩。该磷矿床呈东西向带状分部在川中什邡、绵竹等地,长约50 km^[3]。

什邡式磷矿中稀土含量变化于 $114.95 \times 10^{-6} \sim 5144.30 \times 10^{-6}$ 的较大范围,6个样品 ΣREE 中值 921.46×10^{-6} ,对比织金梅树村期磷块岩(ΣREE 中值 515.33×10^{-6})和开阳陡山沱期磷块岩(ΣREE 中值 217.65×10^{-6}),什邡磷块岩具有整体明显富含稀土元素的特征^[3,15]。

关于泥盆纪什邡式磷矿的成因,长期无法确定其具体P的来源^[88]。研究认为什邡式磷矿含磷层并非简单的浅海化学沉积,而是在震旦系的古风化面上经过长期剥蚀、淋滤而成的富含磷的滨浅海碎屑沉积及部分化学沉积^[3,76,89]。

2.3.5 中国磷块岩中稀土潜在资源储量

中国含稀土磷矿资源丰富、储量大,具有十分丰富的潜在稀土资源量待研究开发。仅贵州织金梅树村期戈仲伍组磷块岩型稀土矿中查明稀土氧化物(RE_2O_3)资源量约为 350×10^7 kg,其中重稀土氧化钇占稀土总量的35.33%,相当于超大型稀土矿床^[86]。

典型磷矿床对比研究表明,相同时期形成的磷块岩由于在古地理、古环境以及成岩作用的差异,导致不同磷矿床中磷块岩的特征有所差异,磷块岩中稀土含量和赋存特征也不同。目前开采的典型磷矿床,磷块岩中稀土含量明显高于地壳平均丰度(ΣREE 平均值为 178.0×10^{-6})的主要有贵州开阳磷矿床(ΣREE 中值 217.65×10^{-6})、贵州织金新华磷矿床(ΣREE 中值为 573.01×10^{-6})和四川什邡磷矿床(ΣREE 中值 921.46×10^{-6})。

3 磷块岩中的稀土的提取方法

稀土元素相关的技术日益广泛地支撑着各工业部门。根据化学和物理性质相似性,稀土元素包括15个镧系元素和钇(Y)^[35]。

稀土元素的离子半径(0.084~0.106 nm)与 Ca^{2+} 半径(0.100 nm)相近, REE^{3+} 置换磷灰石晶体中的 Ca^{2+} ,而Ca在磷灰石晶格中占据2个位置,较大的9次配位,被9个O环绕,较小的7次配位,被6个O和1个OH(F,Cl)环绕,3价态的稀土元素正适合置换处在这种位置上的Ca^[55]。故伴生稀土磷矿中的稀土多以类质同象形式赋存于胶磷矿中,且两者之间呈正相关关系,稀土含量随 P_2O_5 品位的提高而增大^[68]。目前常用的富集方法主要有浮选法和酸溶沉淀法^[90]。

根据稀土在磷矿中赋存特点,可采用药剂对其进行浮选富集,主要的捕收剂有脂肪酸衍生物及其改性产物捕收剂、复合捕收剂、混合捕收剂、磷酸酯及有机膦酸、两性捕收剂、聚-复型类以及高分子酯类捕收剂等^[91-93]。

织金含稀土磷矿进行浮选, 稀土品位从 0.0937% 富集到 0.1370%, 回收率为 94.17%^[94]。在织金含稀土磷矿石反浮选实验研究中根据矿石性质, 采用自制的白云石类脉石矿物高效捕收剂 AB 对织金含稀土磷矿石进行粗精反浮选实验, REO 质量分数提升为 0.133%、回收率为 92.98%^[96]。对新华含稀土磷矿采用反浮选工艺进行浮选实验研究, 稀土回收率为 87.09%^[91,95-96]。

目前磷矿中的稀土常采用酸将其浸出, 再从浸出液中将其提取。根据用酸种类不同, 浸出可采用硝酸、硫酸、磷酸和混酸等^[97-100], 从浸出液中提取稀土可采用萃取法和吸附法^[91,101]。

硝酸法对磷矿中伴生轻、重稀土进行分离研究, 浸出 1.5~2 h, 轻重稀土浸出率均达 99% 以上^[91,100,102]。

以豫南磷矿(含 RE₂O₃ 0.15%)为原料, 在罗马尼亚的工艺基础上采用盐酸分解-石灰乳中和-草酸沉淀两步富集的工艺流程, 可进一步将原矿稀土富集到 94%左右, 总回收率在 70%~79%^[103]。但是盐酸法存在工艺复杂, 副产物氯化钙难以分离回收等经济问题, 未能得到广泛应用^[90]。

湿法磷酸工艺中的返回酸(硫磷混酸)浸出磷矿中伴生稀土, 稀土与磷以磷酸二氢盐的形式进入溶液, 浸出时间 8 h, 稀土浸出率达 90.4%, 磷浸出率达 98.7%^[104]。

相比于盐酸法、硫酸法, 利用硝酸分解磷矿的优点是副产物硝酸钙可作为一种氮肥而加以利用, 实现了对硝酸的双重利用, 表现出较好的经济技术优势^[105]。用酸浸取磷矿得到含稀土的酸浸液, 通常可采用有机溶剂进行萃取, 也可采用树脂吸附提取^[106]。

4 结 论

我国磷矿中稀土储量大、分布广、富矿较为集中, 部分磷矿中稀土含量高, 具有良好的稀土资源前景。仅贵州织金梅树村期戈仲伍组磷块岩型稀土矿中查明稀土氧化物(RE₂O₃)资源量约为 350 万吨, 相当于超大型稀土矿床。

随着对磷块岩中稀土高效、环保的提取技术不断成熟和推广, 对开发利用磷块岩中伴生稀土资源具有良好的可行性。磷矿中伴生稀土资源回收利用, 不仅提高资源综合利用率, 可以获得很好的经济效益和社会价值, 而且有效缓解我国南方离子吸附型稀土开采带来的环境污染、生态破坏, 为日益枯竭稀土资源提供了新的资源途径。

参 考 文 献:

- [1] 蒋训雄. 磷矿中伴生稀土资源综合利用[C]//中国可持续发展研究会. 2011 中国可持续发展论坛 2011 年专刊(一). 2011: 201-205.
- [2] 陈健, 吴楠. 世界稀土资源现状分析与我国稀土资源可持续发展对策[J]. 农业现代化研究, 2012, 33(1): 74-77.
- [3] 张跃跃. 泥盆纪什那式磷矿稀土元素特征及综合利用研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- [4] US Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2017[R]. Reston, Virginia: US Geological Survey, 2017
- [5] 袁忠信, 李建康, 王登红, 等. 中国稀土矿成矿规律[M]. 北京: 地质出版社, 2012.
- [6] Smith M P, Campbell L S, Kynicky J. A review of the genesis of the world class Bayan Obo Fe-REE-Nb deposits, Inner Mongolia, China: Multistage processes and outstanding questions[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 64(1): 459-476.
- [7] 肖燕飞, 黄小卫, 冯宗玉, 等. 离子吸附型稀土矿绿色提取技术研究进展[J]. 稀土, 2015, 36(3): 109-115.
- [8] Humphries M. Rare earth elements: the global supply chain [J]. *CRS Report for Congress*, 2010, 27.
- [9] Kynicky J, Smith M P, Xu C. Diversity of rare earth deposits: the key example of China[J]. *Elements*, 2012, 8(5): 361-367.
- [10] Verplanck P L, Van Gosen B S, Seal R R, McCafferty A E. A deposit model for carbonatite and peralkaline intrusion-related rare earth element deposits [R]. *Geo-logical Survey Scientific Investigations Report*, 2014, 58:2010-5070.
- [11] Emsbo P, McLaughlin P I, Breit G N, et al. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis?[J]. *Gondwana Research*, 2015, 27(2):776-785.
- [12] Wu C, Yuan Z, Bai G. Rare earth deposits in China[G]//Jones A P, Wall, Frances, Williams C T. Rare earth minerals-chemistry, origin and ore deposits. *The Mineralogical Society Series*. New York: Chapman and Hall, 1996: 281-310.
- [13] Bao Z, Zhao Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2008, 33(3): 519-535.
- [14] Kato Y, Fujinaga K, Nakamura K, et al. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4: 535-539.
- [15] 施春华. 磷矿的形成与 Rodinia 超大陆裂解、生物爆发的关系[D]. 北京: 中国科学院研究生院(地球化学研究所), 2005.

- [16] 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.
- [17] 郭海燕, 夏勇, 何珊, 等. 贵州织金磷块岩型稀土矿地球化学特征[J]. 矿物学报, 2017, 37(6): 755-763.
- [18] 张杰, 朱雷, 张覃. 贵州织金含稀土磷块岩矿床生物成矿基本特征[J]. 稀土, 2006(1): 93-94.
- [19] 杨捷, 何天元. 贵州省织金县新华含稀土磷矿床地质特征及成因探讨[J]. 化工矿产地质, 2013, 35(1): 27-33.
- [20] 贵州省国土厅. 贵州省国土资源公告[R]. 贵阳: 贵州省国土厅, 2013.
- [21] 常苏娟, 朱杰勇, 刘益, 等. 世界磷矿资源形势分析[J]. 化工矿物与加工, 2010, 39(9): 1-5.
- [22] 韩豫川, 熊先孝, 薛天星, 等. 中国磷矿成矿规律[M]. 北京: 地质出版社, 2012.
- [23] 韩吟文, 马振东. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003.
- [24] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[J]. *Reviews in Mineralogy*, 1989, 21(8): 169-200.
- [25] 罗迪柯. 湖北荆襄磷矿地球化学特征及其矿床成因研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2011.
- [26] 丁亚龙, 谢宏. 贵州瓮安岚关灯影组磷块岩元素地球化学特征[J]. 中国矿业, 2015, 24(8): 84-88.
- [27] 杨帆, 肖荣阁, 夏学惠. 昆阳磷矿沉积环境与矿床地球化学[J]. 地质与勘探, 2011, 47(2): 294-303.
- [28] Glenn C R, Föllmi K B, Riggs S R, et al. Phosphorus and phosphorites: sedimentology and environments of formation[J]. *Eclogae Geologicae Helveticae*, 1994, 87: 747-788.
- [29] Reddy S M, Evans D A D. Palaeoproterozoic supercontinents and global evolution: correlations from core to atmosphere[J]. *Geological Society*, 2009, 323: 1-26.
- [30] Papineau D. Global biogeochemical changes at both ends of the proterozoic: insights from phosphorites[J]. *Astrobiology*, 2010, 10(2): 165-181.
- [31] Rao V P, Michard A, Naqvi S W A, et al. Quaternary phosphorites off the southeast coast of India[J]. *Chemical Geology*, 2002, 182(2): 483-502.
- [32] 中国地质科学院矿产资源研究所. 1:25000000 世界大型超大型矿床成矿图及说明书[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- [33] 张亮, 杨卉凡, 冯安生, 等. 全球磷矿资源开发利用现状及市场分析[J]. 矿产保护与利用, 2017(5): 105-112.
- [34] 鲍荣华. 世界磷矿供需格局及其变化[J]. 国土资源情报, 2015(5): 48-51.
- [35] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 1-276.
- [36] 解启来, 陈多福, 漆亮, 等. 贵州瓮安陡山沱组磷块岩稀土元素地球化学特征与沉积期后变化[J]. 沉积学报, 2003, 21(4): 627-633.
- [37] Jarvis I, Burnett W C, Nathan Y, et al. Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns [J]. *Eclogae Geologicae Helveticae (Journal of the Swiss Geological Society)*, 1994, 87: 643-700.
- [38] Elderfield H, Pagett R. Rare earth elements in ichthyoliths: Variations with redox conditions and depositional environment[J]. *Science of the Total Environment*, 1986, 49(86): 175-197.
- [39] 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.
- [40] Lécuyer C, Reynard B, Grandjean P. Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(1): 63-102.
- [41] Piper D Z, Baedeker P A, Crock J G, et al. Rare earth elements in the phosphatic-enriched sediment of the Peru shelf[J]. *Marine Geology*, 1988, 80: 269-285.
- [42] Martin E E, Scher H D. Preservation of seawater Sr and Nd isotopes in fossil fish teeth: bad news and good news[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 220: 25-39.
- [43] McArthur J M, Walsh J N. Rare-earth geochemistry of phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 1984, 47: 191-220.
- [44] Ilyin A V. Rare-earth geochemistry of 'old' phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate[J]. *Chemical Geology*, 1998, 144: 243-256.
- [45] Shields G A, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 2001, 175: 29-48.
- [46] Shields G A, Webb G E. Has the REE composition of seawater changed over geological time?[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204: 103-107.
- [47] Bright C A, Cruse A M, Lyons T W, et al. Sea-water rare-earth element patterns preserved in apatite of Pennsylvanian conodonts?[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: 1609-1624.
- [48] Kon Y, Hoshino M, Sanematsu K, et al. Geochemical Characteristics of Apatite in Heavy REE-rich Deep-Sea Mud from Minami-Torishima Area, Southeastern Japan[J]. *Resource Geology*, 2014, 64(1): 47-57.
- [49] 谢宏, 朱立军. 贵州早寒武世早期磷块岩稀土元素赋存状态及分布规律研究[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(5): 620-627.
- [50] 孙善济, 谢宏. 贵州某黄磷矿稀土元素地球化学特征[J]. 地质装备, 2013, 14(4): 29-32.
- [51] 杨卫东, 肖金凯, 陈丰. 滇黔磷块岩沉积学、地球化学与可持续发展战略[M]. 北京: 地质出版社, 1997.
- [52] 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.
- [53] 张杰, 张覃, 龚美菱, 等. 贵州寒武纪早期磷块岩稀土元素特征[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [54] Moffett J W. A radiotracer study of cerium and manganese uptake on to suspended particles[J]. *Geochim Cosmochim acta*, 1994, 58: 695-703.
- [55] 朱笑青, 王中刚, 黄艳, 等. 磷灰石的稀土组成及其示踪意义[J]. 稀土, 2004(5): 41-45+63.
- [56] 李胜荣, 高振敏. 湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征——兼论海相热水沉积岩稀土模式[J]. 矿物学报, 1995(2): 225-229.
- [57] 王敏, 孙晓明, 马名扬. 黔西新华大型磷矿磷块岩稀土元素地球化学及其成因意义[J]. 矿床地质, 2004(4): 484-493.
- [58] 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(4): 131-137.
- [59] Graf J L. Rare earth elements, iron formations and sea water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(12): 1845-1850.

- [60] Fryer B J. Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41(3): 361-367.
- [61] 张杰, 张覃, 陈代良. 贵州织金新华含稀土磷矿床地球化学及生物成矿基本特征[J]. *矿床地质*, 2002, 21(S1): 930-933.
- [62] Shen Y N, Schidlowski M, Chu X L. Biogeochemical approach to understanding phosphogenic events of the terminal Proterozoic to Cambrian[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 2000, 158(1/2): 99-108.
- [63] Nelson G J, Pufahl P K, Hiatt E E. Paleooceanographic constraints on Precambrian phosphorite accumulation[J]. *Sedimentary Geology*, 2010, 226: 9-21.
- [64] She Z B, Strother P, McMahon G, et al. Terminal Proterozoic cyanobacterial blooms and phosphogenesis documented by the Doushantuo granular phosphorites I: In situ micro-analysis of textures and composition[J]. *Precambrian Research*, 2013, 235: 20-35.
- [65] She Z B, Strother P, Papineau D. Terminal Proterozoic cyanobacterial blooms and phosphogenesis documented by the Doushantuo granular phosphorites II: Microbial diversity and C isotopes[J]. *Precambrian Research*, 2014, 251: 62-79.
- [66] 姜月华, 岳文浙, 业治铮. 中国南部早寒武世磷矿类型和成因探讨[J]. *矿物岩石地球化学通讯*, 1993(3): 159-160.
- [67] Pasteris J D, Ding D Y. Experimental fluoridation of nanocrystalline apatite[J]. *American Mineralogist*, 2015, 94(1): 53-63.
- [68] Suarez C A, Macpherson G L, Luis A. González, et al. Heterogeneous rare earth element(REE) patterns and concentrations in a fossil bone: Implications for the use of REE in vertebrate taphonomy and fossilization history[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(10): 2970-2988.
- [69] Herwartz D, Thomas Tütken, Carsten Münker, et al. Timescales and mechanisms of REE and Hf uptake in fossil bones[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(1):82-105.
- [70] 许成, 宋文磊, 何晨, 等. 外生稀土矿床的分布、类型和成因概述[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(2): 234-241.
- [71] 中华人民共和国国土资源部. 2018 中国矿产资源报告[R]. 北京:地质出版社, 2018: 1-49.
- [72] U.S. Geological Survey. Phosphate rock statistics and information [EB/OL]. <http://minerals.usgs.gov/美国地质调查局>.
- [73] 薛天星, 熊先孝, 田升平. 中国磷矿主要矿集区及其资源潜力探讨[J]. *化工矿产地质*, 2011(1): 9-20.
- [74] 叶连俊, 陈其英. 沉积矿床多因素多阶段成矿论[J]. *地质科学*, 1989(2): 109-128+209-213.
- [75] 夏学惠, 袁俊宏, 杜家海, 等. 中国沉积磷矿床分布特征及资源潜力[J]. *武汉工程大学学报*, 2011, 33(2): 6-11.
- [76] 夏学惠, 郝尔宏. 中国磷矿床成因分类[J]. *化工矿产地质*, 2012, 34(1): 1-14.
- [77] 金会心, 王华, 李军旗. 磷矿资源及从磷矿中提取稀土的研究现状[J]. *湿法冶金*, 2007(4): 179-183.
- [78] 张亚冠, 杜远生, 陈国勇, 等. 黔中开阳地区震旦纪陡山沱期富磷矿沉积特征与成矿模式[J]. *古地理学报*, 2016(4): 581-594.
- [79] 戴玉皇, 余大龙. 开阳磷矿沉积特征与沉积模式研究[J]. *地下水*, 2012, 34(5): 140-142.
- [80] 赵东旭. 震旦纪陡山沱组的碎屑磷块岩[J]. *岩石学报*, 1986(3): 66-75+100.
- [81] 王泽鹏, 张亚冠, 杜远生, 等. 黔中开阳磷矿沉积区震旦纪陡山沱期定量岩相古地理重建[J]. *古地理学报*, 2016, 18(3): 399-410.
- [82] Cui H, Xiao S H, Zhou C, et al. Phosphogenesis associated with the Shuram Excursion: Petro-graphic and geochemical observations from the Ediacaran Doushantuo formation of South China[J]. *Sedimentary Geology*, 2016, 341: 134-146.
- [83] 田升平. 中国磷矿基本特征及分布规律[J]. *化工矿产地质*, 2000, 22(1): 11-16.
- [84] 杨瑞东, 毛铁, 毛家仁, 等. 贵州瓮福磷矿区灯影期成磷新层位及叠层石磷块岩的发现[J]. *地质论评*, 2013, 59(6): 1045-1046.
- [85] 张伟, 杨瑞东, 任海利, 等. 贵州瓮安震旦系灯影组磷矿沉积特征[J]. *地质与勘探*, 2015, 51(2): 238-245.
- [86] 孟庆田, 兰安平, 叶春, 等. 贵州省织金地区磷(稀土)矿整装勘查报告[R]. 都匀: 贵州省地质矿产勘查开发局一〇四地质大队, 2015.
- [87] 肖朝益, 张正伟, 何承真, 等. 华南埃迪卡拉纪磷矿的沉积环境[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2018, 37(1): 121-138.
- [88] 叶连俊, 陈其英, 赵东旭. 中国磷块岩[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [89] 王士涛, 李学仁. 论四川龙门山什邡式磷矿的时代及其沉积环境[J]. *地层古生物论文集*, 1988(4): 1-8.
- [90] 高文龙, 张建刚, 陈学航, 等. 磷矿伴生稀土提取研究进展[J]. *无机盐工业*, 2017, 49(9): 5-8.
- [91] 赵新菊, 秦令, 李沪萍, 等. 磷矿中伴生稀土元素的浸出与提取综述[J]. *化工科技*, 2014, 22(2): 65-69.
- [92] Jorjani E, Shahbazi M. The production of rare Earth elements group via tributyl phosphate extraction and Precipitation stripping using oxalic acid[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, 4(2): 1-8.
- [93] Kumar B N, Radhika S, Reddy B R. Solid-liquid extraction of heavy rare-earths from phosphoric acid solutions using tulsion CH-96 and T-PAR resins[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 160: 138-144.
- [94] 路坊海. 织金含稀土磷矿石浮选及浸出工艺的研究[D]. 贵州大学, 2006.
- [95] 金会心, 王华, 李军旗, 等. 新华含稀土磷矿浮选实验研究[J]. *过程工程学报*, 2008(3): 453-459.
- [96] 刘安荣, 聂登攀, 赵伟毅, 等. 织金含稀土磷矿石反浮选试验研究[J]. *金属矿山*, 2012(4): 83-85.
- [97] 汪胜东, 蒋开喜, 蒋训雄, 等. 硝酸法生产磷酸过程中稀土的浸出研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2011(8): 25-27.
- [98] 汪胜东, 蒋开喜, 蒋训雄, 等. 磷矿中稀土浸出的动力学研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2011(9): 24-27.
- [99] 龙志奇, 王良士, 黄小卫, 等. 一种从硫酸处理磷矿过程中提取稀土的工艺[P]. 中国专利: CN101824536A, 2010-09-08.
- [100] 冯林永, 蒋训雄, 汪胜东, 等. 磷矿中伴生重稀土的提取[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2012(2): 34-36.
- [101] Radhika S, Kumar B N, Kantam M L, et al. Solvent extraction and separation of rare-earths from phosphoric acid solutions with TOPS 99[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 110(1): 50-55.
- [102] 冯林永, 蒋训雄, 汪胜东, 等. 从磷矿中分离轻稀土的研究[J]. *矿冶工程*, 2012, 32(3): 89-91.
- [103] 王光宙, 牛新书, 赵春霞, 等. 以豫南磷矿富集稀土并制钨钙的研究[J]. *无机盐工业*, 1997(4): 8-11+3.
- [104] 汪胜东, 蒋开喜, 蒋训雄, 等. 返酸浸出磷矿中的稀土[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2012(11): 33-36.
- [105] 匡敬忠, 肖坤明, 曾军龙. 从铝土矿、磷矿及铈钼矿中综合回收稀土的研究进展[J]. *稀土*, 2012, 33(1): 81-85.
- [106] 姜伦武, 张伟, 卓知杰. 磷酸分解伴生稀土磷矿综合回收稀土研究进展[J]. *化肥工业*, 2018, 45(4): 20-22.