

文章编号: 1000-4734(2019)04-0371-09

贵州织金磷块岩稀土元素富集特征与制约因素： 以摩天冲矿段 2204 号钻孔为例

许建斌^{1,2}, 肖加飞^{1*}, 杨海英^{1,2}, 夏勇¹, 吴盛炜^{1,2}, 谢卓君¹

(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)

摘要: 织金磷矿区摩天冲矿段戈仲伍组稀土元素含量高, 磷块岩的 REE 和 Y 含量平均分别约为 650×10^{-6} 和 200×10^{-6} 。岩石学、矿物学及微量元素地球化学分析表明, 稀土元素的富集特征及制约因素为: 1) 稀土元素在剖面上含量变化受岩石类型影响大, 由白云岩 含磷白云岩 白云质磷块岩 磷块岩 黑色(碳质)磷块岩, REE 和 Y 含量依次增加; 2) REE 和 Y 含量与岩石的 P_2O_5 含量均呈正相关, 反映出 REE 和 Y 含量可能与岩石中 P 的化学成分和矿物成分密切相关; 3) 戈仲伍组中下段胶磷矿主要为砂屑结构, 矿物颗粒以柱状、条状为主, 并含有一定数量的生物碎屑, 戈仲伍组上段主要为粉屑结构, 矿物颗粒以椭圆形、圆形粒状为主, P_2O_5 含量与稀土元素含量在中下段较高, 而在上段相对较低, 推测稀土元素的富集可能与矿物结构和生物活动有关, 生物有利于稀土元素尤其是轻稀土的富集; 4) 磷块岩稀土元素后太古代澳大利亚页岩(PAAS)标准化配分图显示中稀土富集的“帽型”配分模式, Ce 明显负异常, LREE/HREE 比值约大于 5, 反映轻稀土富集; 戈仲伍组磷块岩的 Ce/Ce^* 均 < -0.1 , 反映磷块岩沉积时环境为氧化状态, 氧化的沉积环境可能有利于磷和稀土的富集, 通过 Ce/Ce^* 与 La_N/Nd_N 负相关关系, 说明轻稀土的富集可能与古海水的氧化还原条件有关, 在越氧化的条件下, 轻稀土越富集。

关键词: 稀土富集; 制约因素; 磷矿; 戈仲伍组; 织金

中图分类号: P612

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2019.39.046

作者简介: 许建斌, 男, 1991 年, 硕士研究生, 地质工程专业. E-mail: xujianbin@mail.gyig.ac.cn

The REE enrichment characteristics and constraints of the phosphorite in Zhijin, Guizhou: A case study of No. 2204 drilling cores in the Motianchong ore block

XU Jian-bin^{1,2}, XIAO Jia-fei^{1*}, YANG Hai-ying^{1,2}, XIA Yong¹, WU Sheng-wei^{1,2}, XIE Zhuo-jun¹

(1. State Key Laboratory of Ore Deposits Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The REE contents of phosphorites in the Gezhongwu Formation of the Motianchong ore block in the Zhijin phosphorite-type REE deposit are high with average $\sum REE$ and Y contents of approximately 650×10^{-6} and 200×10^{-6} , respectively. Through petrological, mineralogical and major and trace elements geochemical studies of phosphorites, it is believed that the REE enrichment characteristics and constraints of phosphorites are given below. 1) The variation of REE contents along the profile section is greatly affected by rock types, with the subsequently gradual increase of REE and Y contents in the following order from dolomite, phosphorous-bearing dolomite, dolomitic phosphorite, phosphorites, to black (carbonaceous) phosphorites. 2) The contents of $\sum REE$ and Y are positively correlated with P_2O_5 contents of various rocks and phosphorites, reflecting that $\sum REE$ and Y contents may be closely related to phosphorus chemical compositions and mineral components of rocks. 3) The phosphorites of middle and lower parts of 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(2016-09-1); 贵州省科技计划项目(黔科合基础[2017]1194)

*通讯作者, E-mail: xiaojiafei5@163.com

Gezhongwu Formation have mainly sandy structure with columnar and strip-shaped mineral grains and a certain amount of biological debris. The phosphorites of upper section of the Gezhongwu Formation have mainly silty structure with elliptical or round mineral grains. P_2O_5 and REE contents of rocks in the middle and lower sections are relatively high but those of rocks in the upper section are relatively low. Therefore, it is inferred that the REE enrichment of those rocks may be related to the mineral structure and biological activity, and biological bodies are helpful to the enrichment of REE, especially LREE. 4) The Post-Archean Australian Shale (PAAS) standardized REE patterns of the phosphorites show a "hat type" distribution mode with the MREE enrichment, and obviously negative Ce anomalies. The LREE/HREE ratios are greater than 5, showing the enrichment of LREE. The Ce/Ce^* ratios of phosphorites in the Gezhongwu Formation are all lower than -0.1, indicating an oxidized environment during their deposition time. The oxidized depositional environment may be in favor of the enrichment of phosphorus and REE. The negative correlation between Ce/Ce^* and La_N/Nd_N values indicates that the enrichment of LREE may be related to the redox condition of ancient seawater. The more oxidation of redox condition is the more enrichment of LREE.

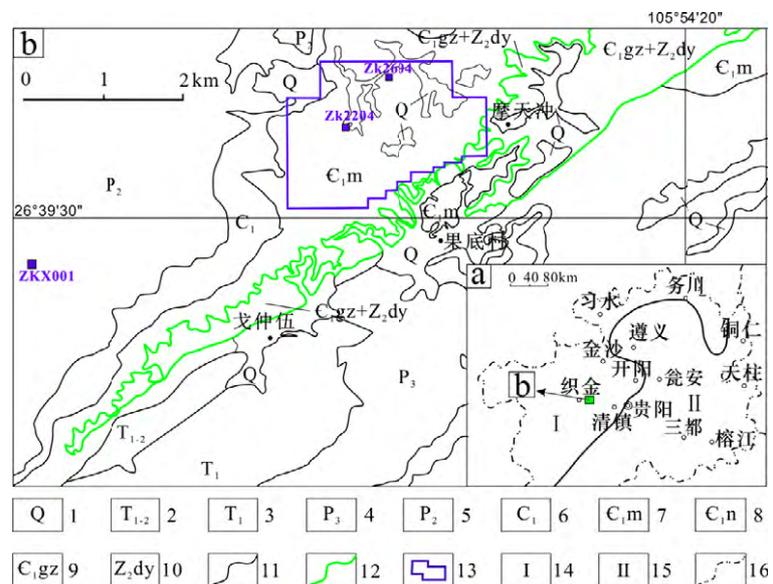
Keywords: REE enrichment; constraints; phosphorus deposit; Gezhongwu Formation; Zhijin

扬子地台早寒武世梅树村期和早震旦世陡山沱期是我国重要的成磷期，其中，贵州梅树村期含磷岩系以含高稀土为特点^[1-2]。梅树村期海相沉积的磷块岩广泛分布于华南地区，织金磷矿区是梅树村期成磷的典型代表。织金新华磷矿是一个超大型富稀土矿床，探明矿石储量 $13.48 \times 10^8 t$ ，稀土氧化物储量 $144.6 \times 10^7 kg$ ，以富集稀土元素钇为主要特征^[3]。由于其成磷的重要性以及富稀土特征，前人对该磷矿做了大量的研究，解释了磷矿的控矿因素或成因，认为矿床严格受地层、岩相古地理的控制^[4-7]，磷块岩厚度变化受到灯影组顶部的古喀斯特面控制^[8]，提出戈仲伍组磷块岩具有正常海相沉积伴有热水沉积混合成因的特征^[9-11]。关于稀土元素在磷矿中的赋存状态，认为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象的形式存在于胶磷矿中^[1,12-15]，但是并没有系统的说明稀土元素在不同岩石类型，矿物类型中的富集问题，只有少部分学者进行过矿物学和岩石学方面的初步研究^[16]。本文从岩石学、矿物学及地球化学角度试图总结出新华磷矿摩天冲矿段磷块岩中稀土元素富集特征及制约因素，为进一步的富集规律和勘查研究工作提供支持。

1 地质背景

1.1 区域地质概况

研究区大地构造位置处于扬子陆块内部^[17]，“黔中隆起”^[18]西南端。贵州早寒武世早期古地理总体上为西（北）浅，东（南）深的格局（图 1a）^[16]，



1.第四系；2.中下三叠统；3.下三叠统；4.上二叠统；5.中二叠统；6.下石炭统；7.下寒武统明心寺组；8.下寒武统牛蹄塘组；9.下寒武统戈仲伍组；10.上震旦统灯影组；11.地质界线；12.含矿层地质界线；13.矿区；14.淹没台地；15.陆棚；16.省界

图 1 贵州织金磷矿区摩天冲矿段区域地质简图

Fig. 1. Regional geological sketch for the Motianchong ore block in the Zhijin phosphorus deposit, Guizhou Province, China.

研究区位于淹没台地内。据沉积特征, 其属扬子地层分区^[19]。含矿岩系-戈仲伍组主要出露于织金果化戈仲伍背斜, 区内构造线方向主要呈北东向。主要出露地层由老到新依次是上震旦统灯影组、下寒武统戈仲伍组、牛蹄塘组、明心寺组、下石炭统、中上二叠统、中下三叠统及第四系(图 1b)^[20]。

1.2 矿区含磷岩系序列

矿区含磷岩系为下寒武统戈仲伍组(图 2), 其层序特征由下到上为:

1) 底板岩层: 矿层直接底板为上震旦统灯影组灰-灰白色中厚层块状微-细晶白云岩。

2) 含磷岩系: 自下至上大致可分为 4 部分:

下部(图 2、) : 黑色白云质磷块岩与灰白色含磷白云岩互层或灰白色含磷白云岩夹有黑色白云质磷块岩透镜体及条带, 平均厚度 7m 左右;

中部(图 2、 、) : 以条带状砂屑磷块岩为主, 可见波浪状深灰色条带分布于浅灰色磷块岩中, 平均厚度 8 m 左右;

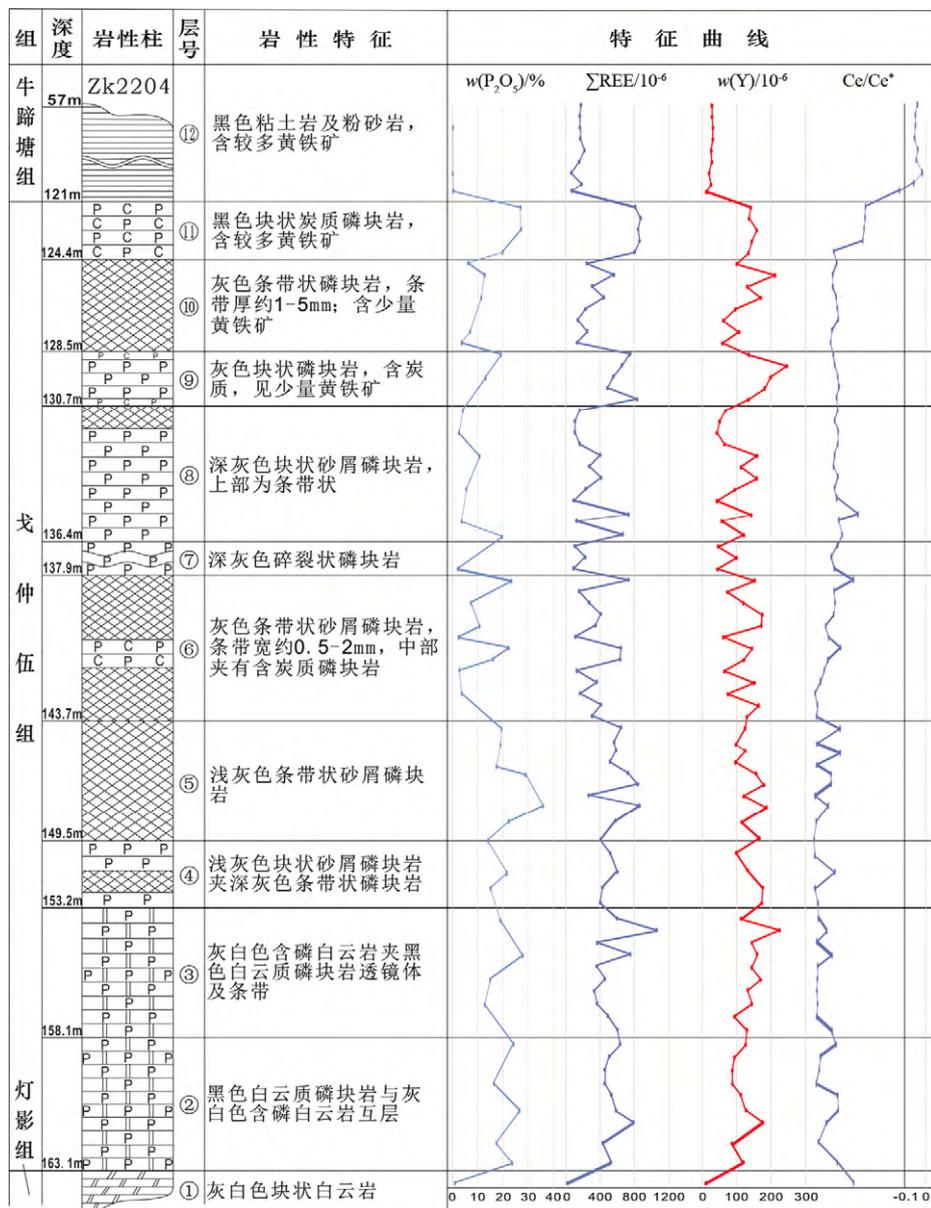


图 2 钻孔 ZK2204 柱状剖面图及相关元素和参数的变化趋势

Fig. 2. The columnar section of No.2204 drill hole and the variation trend of related elements and parameters.

上部(图2、)、)、):以块状砂屑磷块岩为主,下段夹有条纹状磷块岩;上段分布条带状砂屑磷块岩。平均厚度8m左右。

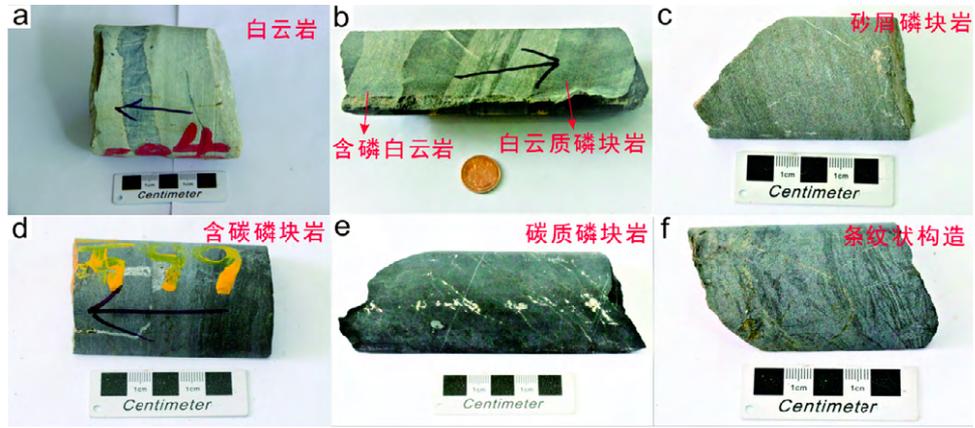
顶部(图2):黑色块状碳质磷块岩,含较多黄铁矿,见细纹层构造,平均厚度2m左右;

3)顶板岩层:为下寒武统牛蹄塘组黑色、灰黑色粘土岩、黑色炭质粘土岩等,厚15~60m。

2 岩矿特征

2.1 岩石类型

根据岩石的组成成分,将岩石分为:白云岩(图3a)、含磷白云岩(图3b)、白云质磷块岩(图3b)、含炭磷块岩(图3d)和炭质磷块岩(图3e)等类型。



a-灯影组白云岩; b-含磷白云岩与白云质磷块岩 c-砂屑磷块岩; d-含炭磷块岩; e-碳质磷块岩; f-条纹状构造

2.2 岩石构造

磷矿石构造主要有块状构造(图3c)、纹层状构造(图3f)、条带状构造(图3b)以及少量碎裂状构造。

2.3 矿石结构

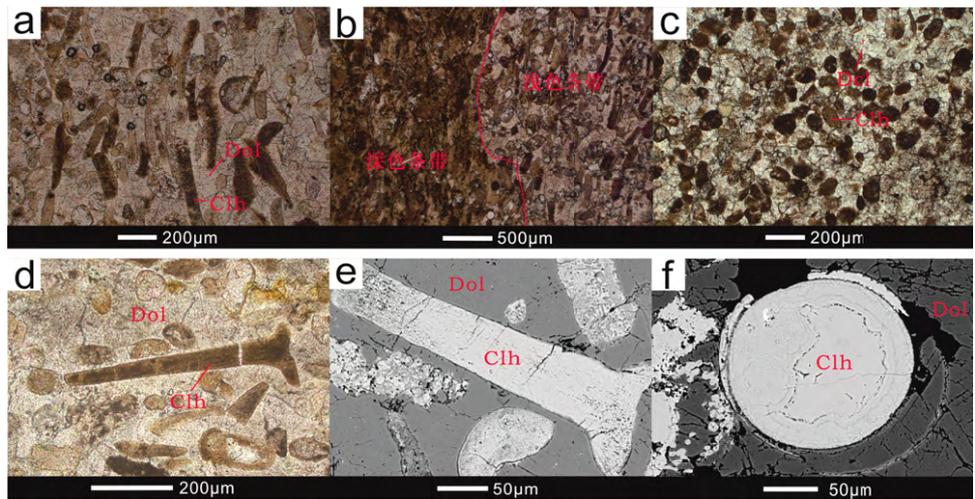
磷矿石主要为碎屑结构,磷灰石粒度一般为0.05~0.5mm。

1)根据碎屑颗粒大小可以分为砂屑结构(图4a、b)和粉屑结构(图4c)。

2)根据碎屑颗粒形状可以分为柱状结构(图4a、b),粒状结构(图4c),生物碎屑结构(图4d、e)和鲕粒结构(图4f)。

图3 摩天冲矿段钻孔ZK2204手标本

Fig. 3. Hand specimen of cores from the No.2204 drill hole in the Motianchong ore block.



a、b-砂屑结构(柱状结构); c-粉屑结构(粒状结构); d、e-生物碎屑结构; f-鲕粒结构

图4 钻孔ZK2204磷块岩样品光学显微镜及扫描电镜下矿物形态

Fig. 4. Mineral morphologies for phosphorites from cores of the No.2204 drill hole. under optical microscope and scanning electron microscope.

3 采样与分析方法

样品主要采集于织金磷矿区摩天冲矿段的2204号钻孔(图2)。

岩矿鉴定与扫描电镜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的岩矿鉴定实验室与场发射扫描电镜实验室进行,扫描电镜分析仪器为JSM-7800F型热场发射扫描电子显微镜。

主量元素分析由澳实分析检测(广州)有限公司岩矿分析实验室完成,分析方法为X射线荧光光谱分析。稀土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,分析方法为ICP-MS,分析仪器为PerkinElmer公司制造的ELANDRC-e型四级杆型电感耦合等离子体质谱(Q-ICP-MS)。

4 分析结果

主量元素分析结果见表1。从表中可以看出,戈仲伍组 P_2O_5 含量为2.21%~35.9%,平均为16.55%;CaO含量为25.2%~52.1%,平均为36.03%;F含量为0.2%~3.6%,平均为1.69%;MgO含量为0.33%~17.9%,平均为8.83%。整体上CaO的含量由剖面下部到上部有减小的趋势,与 SiO_2 、 TFe_2O_3 、MgO的变化趋势正好相反,而与 P_2O_5 以及F的变化趋势相近。 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 的含量很少,平均分别仅为1.07%、0.44%、0.06%。

表1 2204钻孔磷矿石与围岩主量元素分析结果($w_B/\%$)

Table 1. Analyses of major elements of phosphorites and wallrocks from cores of the No. 2204 drill hole(%)

样品	组	岩性	Al_2O_3	CaO	F	TFe_2O_3	K_2O	MgO	MnO_2	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	LOI
ZK22-45	牛蹄塘组	黑色页岩	6.79	5.00	0.20	4.55	1.91	0.75	0.06	0.05	0.31	68.20	5.51
ZK22-43		黑色磷块岩	0.23	37.10	2.70	1.90	2.14	0.81	0.01	0.10	27.20	17.10	3.86
ZK22-42			1.92	30.20	1.90	1.41	0.60	0.33	0.03	0.05	19.95	37.90	4.64
ZK22-40		条带状磷块岩	1.37	26.30	1.30	3.54	0.45	5.08	0.11	0.02	12.75	33.80	14.93
ZK22-37			0.57	27.00	0.60	0.63	0.20	15.90	0.21	<0.01	3.66	17.20	34.54
ZK22-36		灰黑色磷块岩	3.40	26.40	1.80	1.69	1.08	0.68	0.02	0.06	19.30	42.50	3.48
ZK22-35			2.54	36.60	1.40	4.80	0.80	6.36	0.08	0.02	13.15	10.50	23.18
ZK22-33			1.00	26.80	0.20	0.42	0.33	16.55	0.24	<0.01	2.61	14.00	37.00
ZK22-32		块状砂屑磷块岩	1.70	32.50	1.10	0.63	0.59	11.40	0.19	0.03	10.80	14.15	27.09
ZK22-30	戈		1.34	25.20	0.40	0.71	0.43	14.30	0.20	<0.01	3.67	20.20	32.33
ZK22-29		碎裂状磷块岩	1.93	38.50	2.10	1.46	0.63	7.14	0.11	0.07	19.70	11.60	17.57
ZK22-28	仲		0.57	28.30	0.20	0.60	0.19	17.90	0.30	<0.01	2.21	9.77	39.36
ZK22-25			1.44	32.00	1.20	2.33	0.50	11.50	0.19	0.04	10.75	12.00	25.39
ZK22-22	伍	条带状磷块岩夹	2.07	34.20	1.70	2.12	0.67	8.17	0.10	0.04	16.10	14.20	20.17
ZK22-16		有黑色磷块岩	0.47	47.00	2.90	0.83	0.15	4.81	0.04	0.11	29.10	2.37	12.07
ZK22-15	组		0.34	52.10	3.60	0.73	0.13	1.52	0.01	0.13	35.90	1.43	5.07
ZK22-14			0.43	43.00	2.20	0.81	0.15	8.42	0.06	0.10	22.40	3.30	19.63
ZK22-13		块状磷块岩	0.28	39.00	1.50	0.80	0.10	13.40	0.10	0.03	14.15	1.50	30.28
ZK22-11			0.21	39.00	1.50	0.57	0.07	12.60	0.08	0.03	15.10	2.15	28.86
ZK22-10			0.38	41.40	1.90	0.66	0.13	10.60	0.06	0.05	19.00	1.79	24.45
ZK22-9		白云质磷块岩与	0.35	47.30	2.90	0.68	0.11	6.11	0.04	0.13	27.90	1.12	14.48
ZK22-8		含磷白云岩互层	0.25	39.00	1.60	0.50	0.08	12.75	0.07	0.04	15.00	2.01	29.02
ZK22-2			0.83	43.80	2.40	1.02	0.28	7.99	0.06	0.09	23.70	2.03	18.41
ZK22-1	灯影组	白云岩	0.23	19.05		0.65	0.06	12.50	0.10	0.01	1.06	38.43	27.61

稀土元素分析结果见表2。从表2与图2,可以看出磷块岩中 ΣREE 在整个钻孔上变化较大,第2~3层 ΣREE 相对较高,为 $334 \times 10^{-6} \sim 1057 \times 10^{-6}$,平均 543×10^{-6} ;第4层 ΣREE 为 $403 \times 10^{-6} \sim 601 \times 10^{-6}$,平均 488×10^{-6} ;第5~6层 ΣREE 为 $93 \times 10^{-6} \sim 857 \times 10^{-6}$,平均 449×10^{-6} ;第7层 ΣREE 为 $107 \times 10^{-6} \sim 663 \times 10^{-6}$,平均 333×10^{-6} ;第8层 ΣREE 为 $97 \times 10^{-6} \sim 731 \times 10^{-6}$,平均 257×10^{-6} ;第9层 ΣREE 含量升高,为 $489 \times 10^{-6} \sim 830 \times 10^{-6}$,平均 655×10^{-6} ;第10层 ΣREE 含量有所降低,为 $132 \times 10^{-6} \sim 561 \times 10^{-6}$,平均 290×10^{-6} ;第11层 ΣREE 含量突然增高,为 $803 \times 10^{-6} \sim 871 \times 10^{-6}$,平均 837×10^{-6} 。

综上,灰白色含磷白云岩与黑色白云质磷块岩中, ΣREE 平均 543×10^{-6} ;块状砂屑磷块岩 ΣREE 平均 488×10^{-6} ;条带状磷块岩 ΣREE 平均 290×10^{-6} ;碳质磷块岩 ΣREE 平均 746×10^{-6} 。

表 2 2204 钻孔磷矿石与围岩稀土元素分析结果 ($w_B/10^{-6}$)

Table 2. Analyses of REE of phosphorites and wallrocks from cores of the No.2204 drill hole

样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
ZK22-45	19.53	28.1	2.93	10.54	2.18	1.9	1.94	0.31	1.85
ZK22-43	161.48	208.61	49.76	218.72	41.27	12.22	49.26	7.61	42.22
ZK22-42	205.34	170.55	44.76	203.68	38.17	8.76	45.04	6.44	37.73
ZK22-40	153.22	121.14	30.46	135.37	25.45	5.85	30.63	4.38	24.9
ZK22-37	40.43	29.57	6.67	29.14	5.29	1.35	6.63	0.9	5.48
ZK22-36	194.11	158.63	41.35	185.73	35.67	8.61	41.16	6.08	36.55
ZK22-35	139.64	121.43	29.73	139.67	26.35	7.66	32.15	4.37	24.87
ZK22-33	30.4	25.01	5.55	25.14	4.28	1.2	5.49	0.85	4.54
ZK22-32	120.56	92.76	20.97	89.49	15.79	4.38	18.53	2.96	15.82
ZK22-30	35.09	29.61	6.48	30.72	5.57	1.6	6.38	0.93	5.12
ZK22-29	172.77	154.07	36.46	160.51	28.66	7.12	32.84	5.18	29.77
ZK22-28	27.8	21.34	4.58	20.65	3.57	0.95	3.99	0.65	3.62
ZK22-25	113.64	76.83	17.64	74.52	12.96	3.08	15.33	2.55	13.91
ZK22-22	189.43	137.17	34.5	146.92	24.21	6.19	30.69	4.72	26.4
ZK22-16	181.55	148.88	45.34	188.36	32.83	7.44	39.53	5.8	34.83
ZK22-15	218.04	171.33	52.82	220.35	39.39	8.76	46.13	7.45	41.56
ZK22-14	176.47	112.78	33.86	137.47	23.47	6.02	29.34	4.69	25.05
ZK22-13	129.63	79.13	22.94	92.66	16.15	3.85	19.75	3.19	16.68
ZK22-11	133.6	83.53	24.47	101.03	17.73	4	19.87	3.31	17.72
ZK22-10	185.74	119.87	32.79	137.75	25.61	5.83	28.77	4.51	26.23
ZK22-9	189.7	155.17	45.97	190.74	35.28	8.18	40.07	6.34	36
ZK22-8	141.76	90.04	24.98	103.2	19.09	4.2	23.52	3.44	20.28
ZK22-2	121.67	109.61	30.99	137.14	25.76	5.91	30.58	4.3	26.33
ZK22-1	5.92	5.8	1.15	4.97	1.06	0.22	1.13	0.16	1.04
样品	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Σ REE	Σ REE+Y	Ce/Ce*
ZK22-45	0.36	1.19	0.17	1.46	0.17	12.98	72.61	85.6	-0.13
ZK22-43	8.94	23.61	2.75	14.48	1.73	158.68	842.67	1001.35	-0.29
ZK22-42	7.78	20.6	2.22	10.89	1.22	135.01	803.17	938.18	-0.43
ZK22-40	5.17	13.83	1.57	7.95	0.94	211.27	560.86	772.13	-0.44
ZK22-37	1.17	3.12	0.38	2.13	0.25	59.4	132.51	191.91	-0.45
ZK22-36	7.55	20.3	2.18	10.12	1.19	135.24	749.23	884.47	-0.44
ZK22-35	5.05	13.39	1.47	7.35	0.85	199	553.97	752.97	-0.41
ZK22-33	0.98	2.67	0.31	1.9	0.22	43.33	108.55	151.88	-0.41
ZK22-32	3.78	9.71	1.12	5.8	0.62	159.6	402.3	561.9	-0.43
ZK22-30	1.15	3.46	0.41	2.17	0.29	56.88	128.98	185.86	-0.41
ZK22-29	6.31	17.43	1.8	9.39	1.07	121.58	663.37	784.95	-0.39
ZK22-28	0.91	2.57	0.3	2.05	0.24	44.96	93.22	138.18	-0.43
ZK22-25	3.38	8.61	1.02	5.44	0.6	171.77	349.51	521.28	-0.47
ZK22-22	5.56	16.37	1.91	8.32	1.07	121.29	633.45	754.74	-0.46
ZK22-16	6.61	20.63	2.29	10.41	1.38	156.84	725.88	882.71	-0.45
ZK22-15	8.6	24.89	2.67	13.56	1.64	186.98	857.19	1044.17	-0.46
ZK22-14	5.51	15.32	1.74	7.83	1.04	115.11	580.59	695.7	-0.52
ZK22-13	3.83	10.82	1.2	6.11	0.77	166.73	406.7	573.43	-0.53
ZK22-11	3.83	11.14	1.19	5.93	0.85	175.92	428.2	604.12	-0.52
ZK22-10	5.48	14.22	1.82	8.49	1.17	113.58	598.3	711.87	-0.51
ZK22-9	7.69	20.31	2.3	12.1	1.45	159.65	751.31	910.96	-0.44
ZK22-8	4.38	12.03	1.4	7.06	0.89	169.44	456.27	625.71	-0.51
ZK22-2	5.71	15.27	1.77	9.18	1.13	120.09	525.37	645.46	-0.42
ZK22-1	0.2	0.6	0.07	0.34	0.05	11.3	22.72	34.02	-0.34

在稀土元素分析中, Ce 异常计算公式为 $Ce/Ce^* = \lg(3Ce_N / (2La_N + Nd_N))^{[21]}$, 以北美页岩 (NASC) 为标准。从表中可以看出, 稀土总量 ($\Sigma REE+Y$) 在整个钻孔剖面上变化规律不是特别明显, 但是整体上下部要比上部富集, Y 尤其富集, 其含量基本为 ($\Sigma REE+Y$) 的三分之一, 与 ΣREE 有着相同的变化趋势。轻重稀土分异明显, LREE/HREE 值为 4.44 ~ 6.34, 平均为 5.33, 轻稀土富集。

5 讨论

5.1 岩石类型制约稀土元素富集

前人的研究表明稀土元素的含量随着磷含量增加而增加^[22], 而且稀土元素赋存状态是以类质同象的形式存在于胶磷矿中^[23]。

表 1、2 与图 2 反映戈仲伍组 ΣREE 和 Y 含量明显受岩石类型控制, 由白云岩→含磷白云岩→白云质磷块岩→磷块岩→黑色(碳质)磷块岩, 其含量依次增加。从表 1、2 与图 2 可以看出, ΣREE 和 Y 含量呈很好的正相关, 并且二者与岩石的 P_2O_5 含量均呈正相关, 这反映出 ΣREE 和 Y 含量与岩石中 P 的化学成分和矿物成分密切相关。

白云石的晶体结构紧密, 特别是分层排列的镁离子, 半径与稀土元素离子相差较大, 因此, 对稀土元素具有明显的排他性。组成磷块岩的磷酸盐矿物-碳氟磷灰石晶体具有“开放型”六方柱状结构, 其中的钙离子与稀土元素离子半径相近, 使稀土元素能以类质同象的方式进入晶格^[23], 这可能是磷块岩富集稀土元素的主要原因。

5.2 稀土元素富集与矿物结构、生物成矿作用有关

叶连俊等^[24]通过研究磷块岩粒度分布的形态特点, 发现在磷块岩的纵向序列上, 粒度分布随沉积环境或者水动力条件的变化有明显的变化, 反映一定沉积相环境区域的演化特点。戈仲伍组中下段主要为砂屑结构, 矿物颗粒以柱状, 条状为主; 戈仲伍组中上段主要为粉屑结构, 矿物颗粒以椭圆形、圆形粒状为主。反映了中下段沉积时的水动力强度低于中上段的水动力强度。

总体上, 戈仲伍组中下段的 REE 含量高于中上段, 反映了 REE 富集与矿物结构有关。通过对岩石中胶磷矿含量的观察, 发现相近的胶磷矿含量, 其结构不同, 会影响 REE 含量。含柱状、条状颗粒的岩石, 其 REE 和 P_2O_5 含量高于含圆状颗粒的岩石, 这反映了矿石结构对 REE 的含量变化可能有制约作用。

而戈仲伍组中下段含有一定数量的生物碎屑, 主要为小壳动物如海绵骨针, 还见藻类生物屑。镜下见生物碎屑堆积与胶磷矿、白云石组成纹层状、条带状构造。生物碎屑多见胶磷矿化。而通过稀土元素及主量元素化学分析(表 1、2, 图 2), 我们得出, P_2O_5 含量与稀土元素的含量在中下段比较富集, 而在中上段相对减少。因此, 生物可能对磷的成矿作用及稀土元素富集有影响。

Trudinger^[25]认为生物在生长过程中需要不断从周围环境中汲取化学元素以满足合成细胞物质和获得能量的需要。在这个过程中生物所汲取的化学元素发生高度的富集, 造成生物成矿重要的矿源物质。因此生物对稀土元素富集的制约可能就有 2 种方式: 1) 小壳动物等生物吸收大量的磷等元素, 形成富磷骨骼、壳体, 在物理化学条件变化下死亡, 经流水搬运分选, 于适宜的条件下埋藏形成磷块岩, 然后稀土元素以类质同象的方式进入晶格, 使得稀土元素得以富集; 2) 在磷块岩形成过程中伴随着沉积物沉积时, 生物活体和死亡残骸可能会直接吸收及摄取富集稀土元素, 生物死亡残骸发生腐烂分解作用, 使海水溶解磷的能力增加, 也导致了磷质以化学沉积的方式聚集、沉淀下来, 使伴随的 REE 也随之沉淀并富集。

Henderson^[26]在论述稀土元素在海水中的迁移时提到, “轻稀土相对于重稀土更容易进入生物成因的和富氢的矿物”。通过计算磷块岩样品稀土元素的 La_N/Yb_N 值, 得出平均值为 1.36, 而且绝大多数大于 1, 表明轻稀土富集。

通过生物碎屑和稀土元素的分布特征以及轻、重稀土的分异特征,可以推测,在织金磷矿区摩天冲矿段,生物有利于稀土元素尤其是轻稀土的富集。

5.3 稀土元素富集与氧化还原环境有关

由于 Ce^{3+} 在氧化条件下易氧化成不溶的 Ce^{4+} (CeO_2), 导致海水中 Ce 的负异常, 同时, Ce^{4+} (CeO_2) 又是不易沉淀的, 从而导致海水沉积物中 Ce 的负异常。因此, 沉积磷灰石中 Ce 负异常可以直接反应海水的氧化环境^[27], 所以 Ce 相对其他 REE 的异常被用作指示古海水氧化还原条件的标志^[21,28-31]。戈仲伍组磷块岩稀土元素 PAAS 标准化^[32] 配分图显示中稀土富集的“帽型”配分模式, Ce 明显负异常(图 5)。Ce 的负异常表明沉积环境为氧化状态。由表 2 和图 2 可知, 剖面上戈仲伍组磷块岩样品的 Ce/Ce^* 均 < -0.1 , 反映沉积时环境为氧化状态, 说明稀土元素的富集是处于氧化的环境。

由表 2 可以看出, Ce/Ce^* 与稀土元素之间基本没有相关性, 说明虽然稀土元素的富集是处于氧化的环境, 但是与氧化条件的强弱并不相关; La_N/Nd_N 可以用来表示轻稀土的亏损程度^[33], Ce/Ce^* 表示氧化还原环境, 通过图 6, 可以发现 Ce/Ce^* 与 La_N/Nd_N 近似呈线性的负相关关系, 说明轻稀土的富集可能与古海水的氧化还原条件有关, 在越氧化的条件下, 轻稀土越富集。

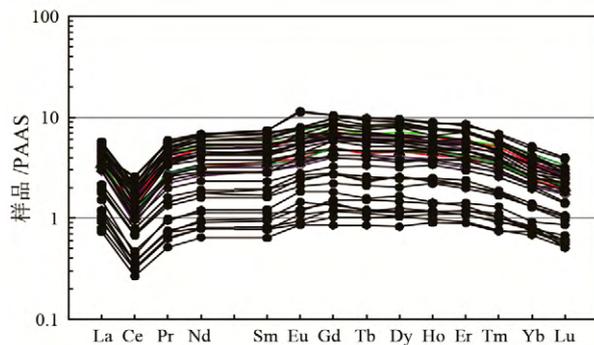


图 5 钻孔 ZK2204 戈仲伍组稀土元素 PAAS 标准化配分图
Fig. 5. The PAAS-normalized REE distribution patterns for rocks in the Gezhongwu Formation from cores of the No.2204 drill hole.

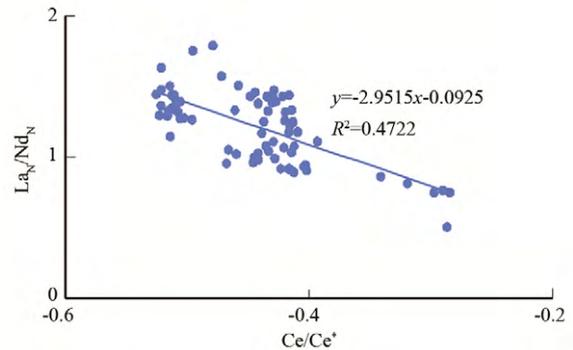


图 6 钻孔 ZK2204 戈仲伍组 Ce/Ce^* 和 La_N/Nd_N 相关图
Fig. 6. Correlation between Ce/Ce^* and La_N/Nd_N of rocks in the Gezhongwu Formation from cores of the No.2204 drill hole.

6 结 论

1) 岩石类型制约稀土元素富集。戈仲伍组 ΣREE 和 Y 含量明显受岩石类型控制, 由白云岩 \rightarrow 含磷白云岩 \rightarrow 白云质磷块岩 \rightarrow 磷块岩 \rightarrow 黑色(碳质)磷块岩, ΣREE 和 Y 含量依次增加。本质上是由岩石中胶磷矿、 P_2O_5 含量决定的。 ΣREE 和 Y 含量呈很好的正相关, 并且二者与岩石的 P_2O_5 含量均呈正相关, 这反映出 ΣREE 和 Y 含量可能与岩石中磷的化学成分和矿物成分密切相关。

2) 稀土元素富集与矿物结构、生物成矿作用有关。戈仲伍组中下段主要为砂屑结构, 矿物颗粒以柱状, 条状为主, 并分布有一定数量的生物碎屑; 戈仲伍组中上段主要为粉屑结构, 矿物颗粒以椭圆形、圆形粒状为主, 生物碎屑含量很少。稀土元素的含量在中下段比中上段相对富集, 表明稀土富集与矿物结构有关。通过生物碎屑和稀土元素的分布特征以及轻、重稀土的分异特征, 可以推测, 生物有利于稀土元素尤其是轻稀土的富集。

3) 稀土元素富集与氧化还原环境有关。剖面上戈仲伍组岩石的 Ce/Ce^* 均 < -0.1 , 反映沉积时环境为氧化状态。说明稀土元素的富集是处于氧化的环境; Ce/Ce^* 与 La_N/Nd_N 近似呈线性的负相关关系, 说明轻稀土的富集可能与古海水的氧化还原条件有关, 在越氧化的条件下, 轻稀土越富集。

参考文献:

- [1] 张杰, 孙传敏, 龚美菱, 等. 贵州织金含稀土生物碎屑磷块岩稀土元素赋存状态研究[J]. 稀土, 2007, 28(1): 75-79.
- [2] 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.
- [3] 刘家仁. 试谈织金磷矿的综合利用问题[J]. 贵州地质, 1999, 16(3): 253-258.
- [4] 杨捷, 何天元. 贵州省织金县新华含稀土磷矿矿床地质特征及成因探讨[J]. 化工矿产地质, 2013, 35(1): 27-33.
- [5] 游家贵, 薛旭东. 贵州省织金县新华磷矿果化矿段控矿因素及富集因素探讨[J]. 企业技术开发, 2015, 34(13): 63-65.
- [6] 左丹, 兰安平. 贵州织金果化矿区磷及稀土矿床地质特征及成因浅析[J]. 中国西部科技, 2014, 13(8): 15-17.
- [7] 宋普洪. 贵州织金新华磷矿矿床地质特征及矿床成因浅析[J]. 价值工程, 2014, 33(25): 314-315.
- [8] 毛铁, 杨瑞东, 高军波, 等. 贵州织金寒武系磷矿沉积特征及灯影组古喀斯特面控矿特征研究[J]. 地质学报, 2015, 89(12): 2374-2388.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [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]. 矿床地质, 2003, 23(3): 35-38.
- [12] 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.
- [13] 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, 27(1): 93-94.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 吴祥和. 贵州磷块岩[M]. 北京: 地质出版社, 1999.
- [17] 张国伟, 郭安林, 王岳军, 等. 中国华南大陆构造与问题[J]. 中国科学: 地球科学, 2013, 43(10): 1553-1582.
- [18] 何熙琦, 肖加飞, 王尚彦, 等. 黔中隆起研究[J]. 贵州地质, 2005, 22(2): 83-89.
- [19] 贵州省地质矿产局. 贵州省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1987.
- [20] 贵州省地质矿产勘查开发局104地质大队. 贵州省织金地区磷(稀土)矿整装勘查区区域地质图[Z]. 贵阳: 贵州省地质矿产勘查开发局, 2014.
- [21] Wright J, Schrader H, Holser W T. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51(3): 631-644.
- [22] Yang Ruidong, Wang Wei, Zhang Xiaodong, et al. A new type of rare elements deposit in weathering crust of Permian basalt in western Guizhou, NW China[J]. *Journal of Rare Earths*, 2008, 26(5): 753-759.
- [23] 杨卫东, 漆亮. 黔东南早寒武世含磷岩系稀土元素地球化学特征及成因[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1995, 14(4): 224-227.
- [24] 叶连俊, 陈其英, 刘魁梧. 工业磷块岩物理富集成矿说[J]. 沉积学报, 1986, 4(3): 1-22.
- [25] Trudinger P A. Microbiological processes in relation to ore genesis[J]. *Geochemical Studies*, 1976: 135-190.
- [26] Henderson P. Rare earth element geochemistry[M]. Amsterdam: Elsevier, 1984.
- [27] McArthur JM, Walsh J N. Rare-earth geochemistry of phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 1984, 47: 191-220.
- [28] Bertram C J, Elderfield H, Aldridge R J, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and REEs in Silurian phosphatic fossils[J]. *Earth Planetary Science Letter*, 1992, 113(1/2): 239-249.
- [29] Yang J, Sun W, Wang Z, et al. Variations in Sr and C isotopes and Ce anomalies in successions from China: evidence for the oxygenation of Neoproterozoic seawater? [J]. *Precambrian Research*, 1999, 93(2): 215-233.
- [30] Mazumdar A, Banerjee D M, Schidlowski M, et al. Rare-earth elements and stable isotope geochemistry of early Cambrian chert-phosphorite assemblages from the Lower Tal Formation of the Krol Belt (Lesser Himalaya, India)[J]. *Chemical Geology*, 1999, 156: 275-297.
- [31] Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 2001, 175(1): 29-48.
- [32] Taylor S R, McLennan S M. The Continental crust: Its composition and evolution[M]. Oxford: Blackwell Scientific Press, 1985.
- [33] 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.