

文章编号: 1000-4734(2022)02-0247-10

海相磷块岩中钇富集过程探讨： 以织金 ZK819 和 ZK2704 孔为例

龚兴祥^{1,2,3,4}, 夏勇^{1*}, 吴盛炜^{1,2}, 谢卓君¹, 何珊^{1,2}, 谭亲平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;
3. 贵州省土地矿产资源储备局, 贵州 贵阳 550018; 4. 自然资源部基岩区创新中心, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 本文对织金地区海相磷块岩中钇的富集过程进行研究, 探讨沉积速率、富集的空间、力度要素(如富集段次、富集厚度、水动力条件、富集作用强烈作用)、吸附作用和替代作用等因素对钇的富集过程的影响。结果表明: 1) 沉积速率越快, 可能不利于钇的富集, 沉积速率越慢, 可能更有利于钇的富集; 2) 经历的富集段次越多, 富集程度越强, 越有利于 Y 富集, 经历的富集段次越少, 富集程度越弱, 越不利于 Y 富集; 3) 经历的富集厚度越厚, 越有利于 Y 富集, 经历的富集厚度越薄, 越不利于 Y 富集; 4) 水体越浅, 水动力条件越强, 越有利于 Y 富集, 水体越深, 水动力条件越弱, 越不利于 Y 富集; 5) 经历更强的富集作用有利于 Y 富集, 较弱的富集作用则不利于 Y 富集; 6) 从吸附作用和替代作用看, 吸附作用可能是导致高钇含量的主要原因, 高钇含量可能是钇富集的晚期阶段富集作用更强烈、矿物颗粒更小、吸附作用更强的结果。

关键词: 磷块岩; 钇; 富集过程; 织金; 贵州省

中图分类号: P595; P611

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2022.42.023

第一作者: 龚兴祥, 男, 1974 年生, 高级工程师, 博士, 主要从事沉积地球化学、矿床地球化学研究. E-mail: 1084639684@qq.com

Discussion on yttrium enrichment process in marine phosphorites: take the boreholes of ZK819 and ZK2704 for examples in Zhijin area

GONG Xing-xiang^{1,2,3,4}, XIA Yong^{1*}, WU Sheng-wei^{1,2}, XIE Zhuo-jun¹, HE Shan^{1,2}, TAN Qin-ping¹

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Reserve Bureau of Land and Mineral Resources of Guizhou Province, Guiyang 550018, China; 4. Technology Innovation Center of Mineral Resources Explorations in Bedrock Zones, Ministry of Natural Resources, Guiyang 550081, China)

Abstract: The purpose of this article is to attempt the study of yttrium enrichment in marine phosphorites in Zhijin area. The method is to explore the deposition rate, enrichment space, strength elements (e.g. enrichment section time, enrichment thickness, hydrodynamic conditions, extents of enrichment effect), adsorption and substitution factors and so on which give rise to an impact on yttrium enrichment process. The study shows that (1) the faster the deposition rate is, the more uncondusive to yttrium enrichment; the slower the deposition rate is, the more uncondusive to yttrium enrichment. (2) The more enrichment sections experienced, the stronger the enrichment degree, the more conducive to Y enrichment; otherwise, the less the enrichment sections experienced, the weaker the enrichment degree, the more uncondusive to the enrichment of Y. (3) The thicker the enrichment thickness experienced, the more conducive to the Y enrichment; the thinner the enrichment thickness experienced, the more unfavorable to the Y enrichment. (4) The shallower the water body along with the stronger the hydrodynamic conditions, the more favorable the enrichment of Y;

收稿日期: 2021-07-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: U1812402); 贵州省公益性基础性项目(编号: 2016-09-1)

* 通讯作者, E-mail: xiayong@vip.skleg.cn

the deeper the water body along with the weaker the hydrodynamic conditions, the more un conducive to the enrichment of Y. (5) Experienced stronger enrichment is conducive to Y enrichment; weaker enrichment is not conducive to Y enrichment. (6) In terms of the adsorption and substitution, adsorption may be the main cause of the high yttrium content, which may be the result of the late stage of yttrium enrichment.

Keywords: phosphorites; yttrium; enrichment process; Zhijin; Guizhou Province

矿物、矿床的形成是成矿物质、成矿元素由分散到逐步浓集、逐步富集的过程，可能经历一次至多期次的富集历程。对于不同的矿床类型，其成矿过程具有不同的特征。海洋环境中形成的矿产形成过程受多种因素的制约，沉积速率、富集的空间、力度要素（如富集段次、富集厚度、水动力条件、富集作用强烈作用）、吸附作用和替代作用等因素都可能对富集过程起重要作用。

贵州织金地区海相磷块岩以钇（Yttrium，以下简称 Y）富集而著称^[1-12]，Y 在织金地区磷块岩稀土元素中特别富集，其潜在资源量可达到超大规模钇矿床规模^[13]，经济价值明显，但其富集过程不清楚。

为更好地弄清织金海相磷块岩中 Y 的富集过程及富集机制，本研究从沉积速率、富集的空间、力度要素（如富集段次、富集厚度、水动力条件、富集作用强烈作用）、吸附作用和替代作用等方面尝试对织金地区海相磷块岩中钇的富集过程进行探讨和研究。

1 地质背景

研究区构造单元分区的一、二、三、四级分区分别为羌塘—扬子—华南板块、扬子陆块、上扬子陆块和黔北隆起区，五级构造分区属于织金穹盆构造变形区^[14]。受穹盆构造变形区影响，区内构造线主要呈北东向展布，构造变形以北东向、近东西向断裂为主，褶皱变形相对较弱，未经历明显的岩浆岩活动和火山活动^[10]。

区内出露地层有震旦系、寒武系、奥陶系、泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系、白垩系及第四系，志留系区内全部缺失。中、上寒武系、奥陶系、泥盆系地层仅见于五指山背斜核部南西段，其它地段全部缺失^[15]。

前人^[10-11]研究表明，含钇磷块岩沉积与古地理环境密切相关。早寒武世时期，研究区古地理环境位于上扬子古陆的西南端（图 1），可分为后滨至前滨相、滨岸相至陆棚相、陆棚边缘至外陆棚相、深

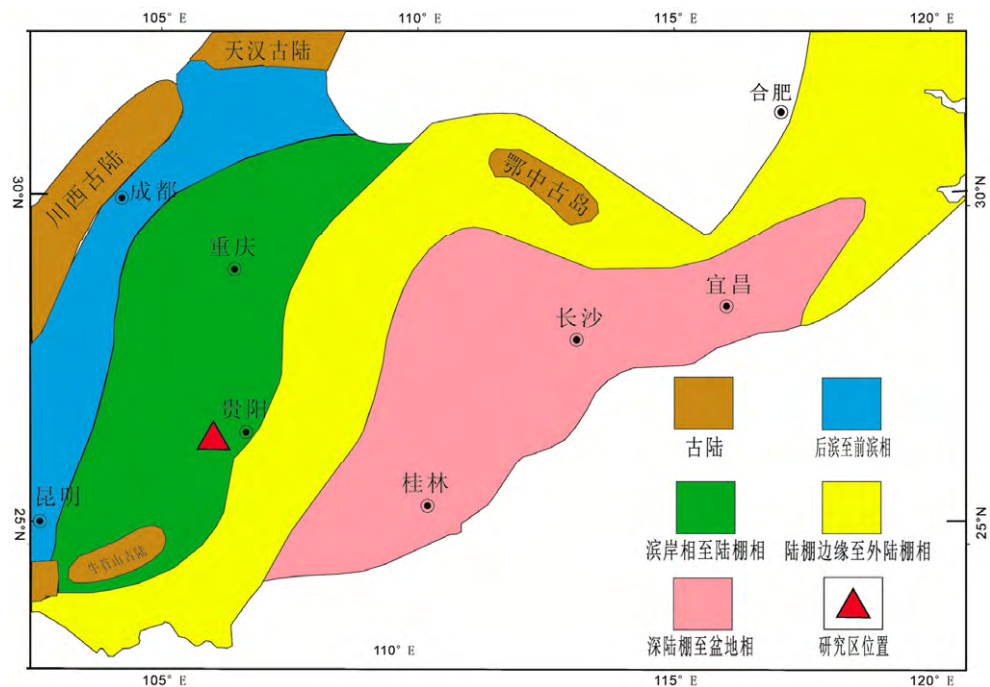


图 1 研究区古地理位置图（据文献[16]，有修改）

Fig. 1. Paleogeographic map of the study area.

陆棚至盆地相。在前滨相、后滨相、陆棚相和外陆棚相之间,常常出现一些古陆、古岛(图1)。研究区处于滨面相至陆棚相之间,并靠近牛首山古陆,受古陆、古岛的影响和制约,总体为水体较浅的古地理环境(图1)。这种古地理环境,使研究区一方面接受陆源物质供给,一方面又有海相物质来源,使在该环境中沉积的矿物兼具陆源物质和海洋沉积的特征。

2 矿床地质特征

Y 主要赋存于寒武系戈仲武组(C_{1gz})地层的磷块岩中^[14],该地层为一套含磷、炭的硅质岩及碳酸盐岩沉积,含丰富的小壳动物化石,岩性为灰、灰黑色薄至中厚层白云质生物碎屑、砂屑含稀土磷块岩及白云质、硅质含稀土磷块岩,发育斜层理、粒序层理,是区内主要的含磷(稀土)层位^[14]。该地层底部为灯影组(Z_2dy^2)地层,顶板为牛蹄塘组(C_{1n})含磷(稀土)层,厚 $0\sim 33.73\text{ m}$ ^[17]。

戈仲伍组(C_{1gz})含磷(稀土)层可分下矿层(也称A矿层)和上矿层(也称B矿层)。一般下矿层为条带状,磷矿层厚,磷含量高;上矿层常为磷质白云岩,磷矿层薄,磷含量低。在A矿层(下矿层)底部常有1层磷含量非常高的砂屑磷块岩^[15]。

钇主要赋存于磷块岩中,含 REY 的磷块岩主要呈浅灰、灰色、灰黑色、黑色、棕黄色等。矿石结构主要为砂屑结构。矿石构造有块状构造、条带状构造、纹层状构造、角砾状构造、碎块状构造及泥状构造(图2),在显微镜和扫描电镜下,矿石中常可见白云石、石英、黄铁矿、重晶石、碳酸锰等矿物。一般而言,矿层的下部钇、磷和稀土含量较高,矿层的上部钇、磷和稀土含量较低。

3 Y 的富集特征及影响因素

3.1 Y 的富集特征

从平面上看,钇的富集特征是北西高,南东低,在北西矿带内戈仲武矿段的 Y 含量高于高山矿段和打麻厂矿段的 Y 含量。不同钻孔之间 Y 和 P 富集和变化趋势不一致,这可能反映了它们的物源和形成机制的差异。

从剖面上看,一般当 Y 含量较低($w(Y) < 500 \times 10^{-6}$)时,随着 Y 含量从低到高, Y 的相对富集程度呈减弱的趋势^[12];但是当 Y 含量较高($w(Y) > 500 \times 10^{-6}$,下同)时,随着 Y 含量从低到高, Y 的相对富集程度呈增强的趋势^[17]。Y 在剖面上则表现出一段、二段至三段的富集,在剖面上的富集规律一般是上部 Y 不富集,中部较富集,下部最为富集^[17]。

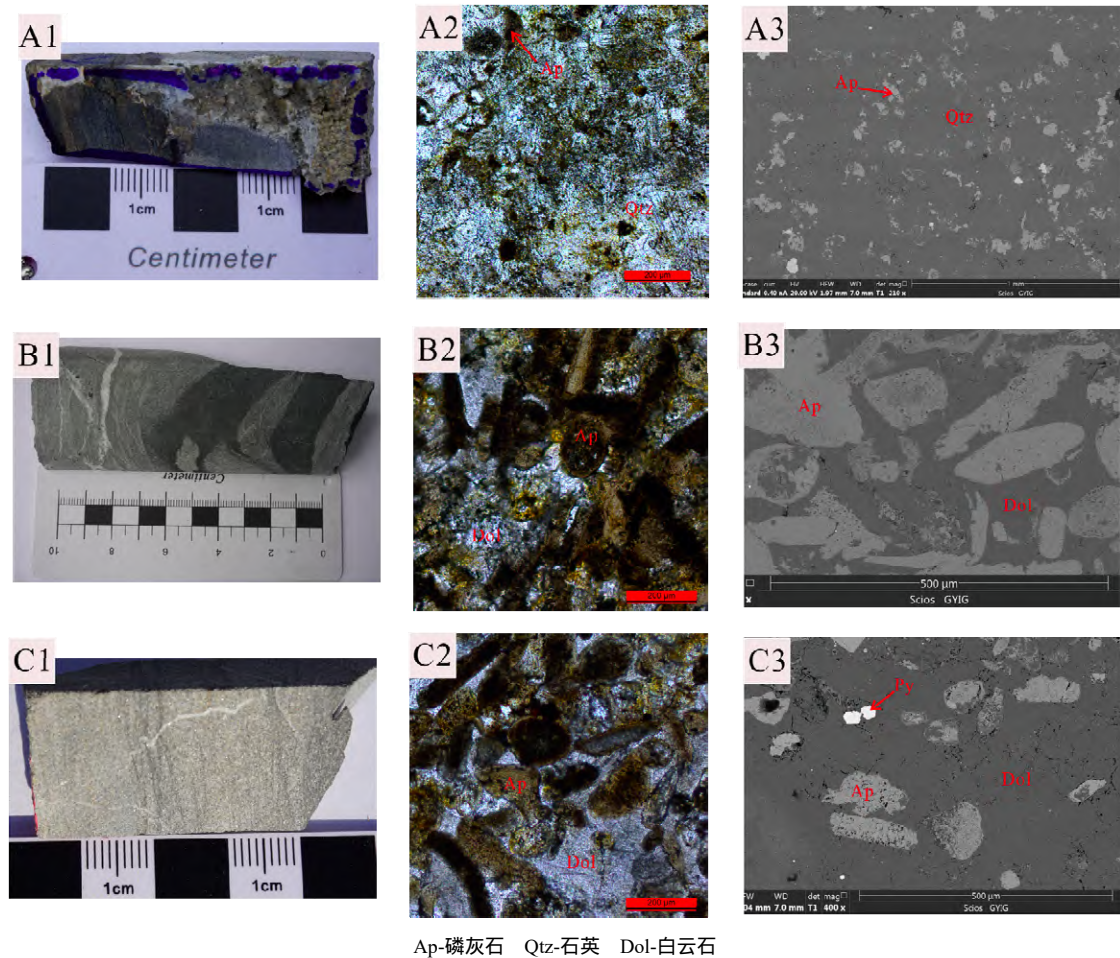
前人研究表明,当 Y 含量较低时, Y 与 P、Y 与 REE 和 REE 与 P 三者之间均表现出较强的相关性, Y、REE、P 之间的富集行为较为一致^[18];当 Y 含量较高时, Y 与 P、Y 与 REE 和 REE 与 P 的相关性降低,三者之间的富集行为发生了分异^[17]。这可能表明,当 Y 含量较低时, Y、REE 可能以类质同象的方式进入磷灰石;当 Y 含量较高时, Y、REE 可能并未完全以类质同象进入磷块岩, Y 富集可能存在另外的富集叠加作用。

3.2 钇的富集影响因素

影响 Y 富集的因素主要有物源、古地理条件、氧化还原条件、海水条件、古气候条件等^[17]。

3.2.1 物源

物源是影响 Y 富集的主要因素之一。磷块岩具有原生沉积的特征, Y 主要来源于海水,但有陆源物质的加入。Y 是一种陆源与海相来源物质的混合来源^[17]。更重要的是,海相来源物质的 Y 可能是来自深海底水洋流上升带来的物质^[19]。



A. 硅质磷块岩; B. 条带状磷块岩; C. 白云质纹层状磷块岩 (1-手标本; 2-显微镜像特征; 3-扫描电镜特征)

图2 织金地区磷块岩矿石地质特征图

Fig. 2. Ore characteristics of phosphorite deposits in Zhijin area.

3.2.2 古地理条件

古地理条件主要是指离岸距离、水体深度等。表示离岸距离的参数有 $REE_N^{[20]}$ 、 Mn/Ti 值^[21]等,表示水体深度的参数有 $LREE/HREE$ 、 MnO_2 含量等。前人研究认为^[17],从 REE_N 、 Mn/Ti 等参数看,离岸距离越大,越不利于 Y 富集;离岸距离越小,越有利于 Y 富集。反过来,高 Y 含量是近物源的滨岸沉积物的沉积特征,低 Y 含量是远物源的离岸沉积物的沉积特征。从 $LREE/HREE$ 表示的水体深度指标看,织金磷块岩的沉积环境水体深度与 Y 富集的关系是:水深越深, Y 不富集;水体越浅, Y 越富集^[17]。

3.2.3 氧化还原条件

前人用 Ni/Co 、U 含量研究表明, Y 富集于环境较氧化的环境,环境越氧化,对 Y 富集越有利;环境越还原,对 Y 富集越不利^[17]。

3.2.4 海水条件

海水条件通常包括海水的古盐度、pH 值等,通常表示古盐度的指标有 Sr/Ba 、 Ba/Ca 等。不管是从 Sr/Ba 看,还是从 Ba/Ca 看,织金地区 ZK819 和 ZK2704 钻孔的磷块岩都形成于一种相对稳定的盐度条

件下, 总体盐度条件属于海洋环境, 但盐度较低^[17]。生物具有聚磷^[23]的作用, 前人研究认为, 浅海环境形成的磷块岩的 REE 含量较高^[24]。从生物的生存环境看, 一定类型的生物要求有合适的古地理环境和氧化还原条件, 海水也应维持在一定的古盐度和 pH 值条件下。在适宜的条件下, 才有利于生物大量生长。从磷灰石显微结构的观察中可以看出, 磷灰石基本是小壳动物化石, 这说明, 当时的海水条件可能对生物的生长特别适宜, 因此生物多, 磷含量就高, REE 和 Y 含量也高。

反映海水中 pH 值的参数可以用 Sr/Ca 比。由于 Sr 和 Ca 在不同的 pH 值环境中表现出性质上的差异, 从而表现出不同的 Sr/Ca 比, 因此 Sr/Ca 比对环境参数是敏感的, 可以用来反映环境条件。Keul 等^[25]认为, Sr/Ca 可以反映水体的 pH 值, 浮游生物区 (浅水区) 的 Sr/Ca 随 pH 值的增加而增加。研究表明, 织金磷块岩沉积环境的 pH 值对 Y 富集具有较大的影响: pH 值越大, Y 越富集; pH 值越小, Y 不富集。但在不同的 Y 含量区间, pH 值对 Y 富集影响是不一样的。当 $w(Y) < 500 \times 10^{-6}$ 时, 沉积环境的 pH 对 Y 富集具有较明显的正向影响, Y 含量随 pH 值的增大而增大; 当 $w(Y) \geq 500 \times 10^{-6}$ 时, 沉积环境的 pH 值维持在一个相对稳定的范围内, 沉积环境的 pH 对 Y 富集影响较弱, Y 富集行为为非 pH 值依赖型^[17] (图 3)。

4 富集过程探讨

成矿过程中的矿物及成矿元素富集过程非常复杂, 对于不同的矿床, 反映成矿过程的参数也炯然各异, 具有各自的特征。通过对本区的研究, 我们发现反映钇富集过程的主要要素包括 Y 富集过程中的沉积速率、富集的时空、力度要素、吸附作用和替代作用等方面的内容。

4.1 沉积速率

一般用 La_N/Yb_N 来表征沉积物的 REE 的 PAAS 标准化配分模式的曲线斜率。该值越大, 表明 REE 的 PAAS 标准化配分模式的曲线斜率越大, LREE、HREE 分异明显; 该值越小, 表明 REE 的 PAAS 标准化配分模式的曲线斜率越小, LREE、HREE 分异不明显。

由于 REE 大部分结合碎屑矿物或以悬浮物输入进海洋, 碎屑或碎屑颗粒在海水中停留时间的差异是造成 LREE、HREE 分异程度不同的主要原因。当沉积速率快时, 悬浮物在海水中停留时间较短, 沉积物中的 REE 就会快速沉积下来, 与海水交换的机会较少, 产生较弱的分异, 导致沉积物的 REE 的 PAAS 标准化配分模式较平缓, 曲线斜率 (La_N/Yb_N) 近于 1, Ce 正常或弱负异常; 而沉积速率慢时, 悬浮物在海水中停留时间较长, 沉积物中的 REE 沉积缓慢, 与海水交换的机会较多, 产生较强的分异, 导致沉积物的 REE 的 PAAS 标准化配分模式较陡峭, 曲线斜率 La_N/Yb_N 偏离 1, Ce 明显负或正异常^[23]。因此, La_N/Yb_N 也可以表示沉积速率, La_N/Yb_N 越大, 表明沉积速率越慢, 沉积物的 LREE、HREE 分异一般较强; La_N/Yb_N 越小, 表明沉积速率越快, 沉积物的 LREE、HREE 分异一般较弱。

织金磷块岩的 La_N/Yb_N 在 0.49 ~ 1.91 之间, 平均值为 1.47。但在不同的 Y 含量区间, La_N/Yb_N 是

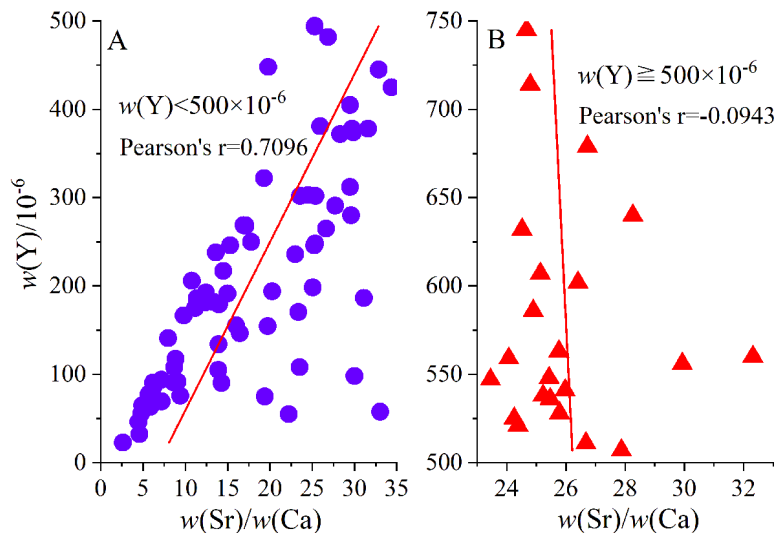


图3 织金磷块岩的 Y-Sr/Ca 图 (据文献[17])

Fig. 3. The plots of Y vs. Sr/Ca of the Zhijin phosphorites.

不同的。当 Y 含量较高时, La_N/Yb_N 在 1.40 ~ 1.91 之间, 平均值为 1.73; Y 含量较低时, La_N/Yb_N 在 0.49 ~ 1.85 之间, 平均值为 1.39(图 4)。这可能表明, 当 Y 含量较高时, 沉积速率较慢; 当 Y 含量较低时, 沉积速率较快(图 4)。因此, 本区 Y 富集可能是沉积速率较慢的结果。

从沉积速率指标 La_N/Yb_N 与 Y 的相关性看, 当 Y 含量较低时, 沉积速率较快, La_N/Yb_N 与 Y 的相关性较明显; 当 Y 含量较高时,

沉积速率较慢, 但 La_N/Yb_N 与 Y 的相关性不明显。这可能表明, Y 含量较低时, 由于沉积速率总体较快, 沉积速率对 Y 富集的影响作用较明显; 但 Y 含量较高时, 由于沉积速率总体较慢, 沉积速率对 Y 富集作用影响和制约可能已不明显(图 4)。反过来说, 沉积速率越快, 可能不利于钇的富集; 沉积速率越慢, 可能更有利于钇的富集。

4.2 富集空间、力度要素

本区 Y 富集维度主要涉及富集段次、富集厚度、水动力条件及富集作用强烈程度等。富集段次、富集厚度属于富集的空间要素, 水动力条件和富集作用强烈程度属于富集作用力度要素。

4.2.1 保留的富集段次

富集段次是影响 Y 富集的。理论上, 富集段次越多, Y 越富集; 富集段次越少, Y 不富集。总体上, 本区钇的富集应在一个大的成矿期(即早寒武世), 但是对于不同的钻孔, 得以保留下来的次一级的富集段次是不同的。以 ZK819 和 ZK2704 的 Y 富集情况为例, 图 5 为 ZK819 和 ZK2704 的 Y 富集剖面图。从图可以看出, ZK819 钻孔的 Y 经历了至少 3 段的富集, 即钻孔深度 307 ~ 300 m、296 ~ 292 m 和 291 ~ 287.5 m 位置。其中最下段次(钻孔深度 307 ~ 300 m 处) Y 最富集; 中间段次(钻孔深度 296 ~ 292 m 处) 富集程度次之; 最上段次(钻孔深度 291 ~ 287.5 m 处) 富集程度较低。钻孔 ZK819 经历的 3 段 Y 富集过程中, 从下到上, Y 富集程度逐渐由强到弱。

相对于而言, ZK2704 钻孔没有经历钻孔 ZK819 三段的 Y 富集, 但仍表现出与 ZK819 钻孔相同的富集规律: 从下部到上部, Y 富集程度逐渐由强到弱。

由于沉积过程的不均匀性及沉积过程保存的完整程度不同, 会使得元素在沉积岩的不同部位出现不同的富集情况, 对于一些具体元素, 常常会在沉积岩中的某些部位出现富集, 在某些部位则不富集, 从而形成不同的富集段次。

Y 含量与富集段次存在较好的相关性。从 ZK819 和 ZK2704 的 Y 含量看, ZK819 的 $w(Y)$ 在 $32.30 \times 10^{-6} \sim 679.00 \times 10^{-6}$ 之间, 平均 297.48×10^{-6} ; ZK2704 的 $w(Y)$ 在 $22.80 \times 10^{-6} \sim 745.00 \times 10^{-6}$ 之间, 平均 264.60×10^{-6} 。对钻孔 Y 含量的数据比较可以发现, 由于经历了 3 个段次的 Y 富集, 富集段次多, 富

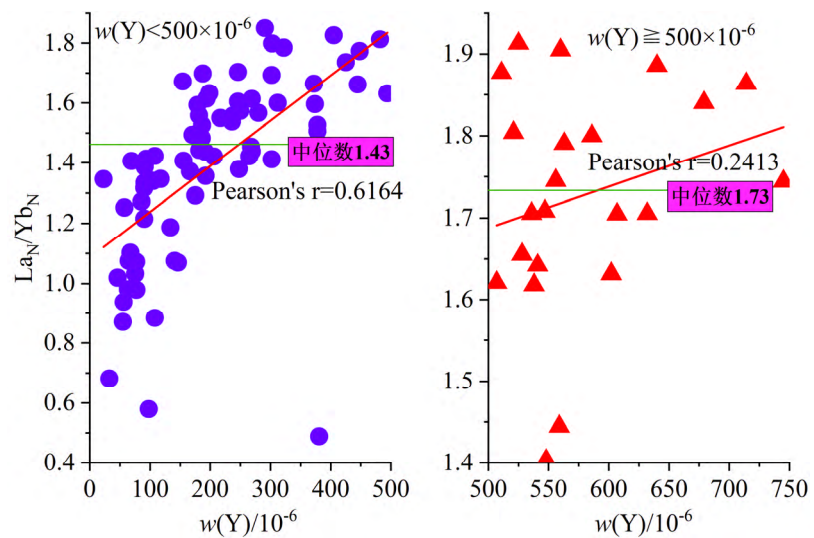


图 4 织金磷块岩的 Y- La_N/Yb_N 图

Fig. 4. The plots of Y vs. La_N/Yb_N for samples of the Zhijin phosphorites.

集程度较强。ZK819 钻孔的 $w(Y)$ 较为均匀, 弥散性小, Y 含量的平均值大于 ZK2704 钻孔的相应值; 而 ZK2704 经历的富集段次较少, 富集作用不强烈, 因而 Y 含量值较发散, Y 含量的平均值均小于 ZK819 钻孔相应值。这说明经历的富集段次越多, 富集程度越强, 越有利于 Y 富集; 反之不利于 Y 富集。

4.2.2 富集厚度

如果不考虑地层遭受抬升剥蚀等因素的影响, 可以以 Y 出现富集所跨越的地层厚度来作为 Y 富集程度的一个度量尺度。从图 5 也可以看出, ZK819 钻孔的 Y 经历的 3 段富集过程中, 从其富集的深度看, 最下段次 (钻孔深度 307~300 m 处) Y 富集厚度最厚; 中间段次 (钻孔深度 296~292 m 处) Y 富集厚度次之, 最上段次 (钻孔深度 291~287.5 m 处) Y 富集厚度最薄。从下到上, Y 富集厚度由厚到薄。

Y 富集程度与富集厚度也表现出了良好的相关性, 从 ZK819 钻孔的 Y 富集剖面图看, 富集厚度最厚的最下段次, Y 富集程度最高; 富集厚度居中的中间段次, Y 富集程度也居中; 富集厚度最薄的最上段次, Y 富集程度最低。因此从 ZK819 钻孔可以得出结论: 经历的富集厚度越厚, 越有利于 Y 富集 (图 5)。

ZK2704 钻孔也表现出类似的情况。从图 5B 可以看出, 由于 ZK2704 钻孔只出现一个段次的 Y 的富集, 且富集厚度很薄 (仅样品深度为 254.3~255.3 m 处约 1 m 的富集厚度) 因此 Y 含量总体较低, 而在钻孔的最上段、最下段因不属于 Y 的富集部位, 因此 Y 含量特别低。从 ZK819 钻孔和 ZK2704 钻孔的情况, 我们发现 Y 富集程度与富集厚度的关系: 富集厚度越厚, Y 越富集; 反之 Y 不富集。因此, 经历的富集厚度越厚, 越有利于 Y 富集; 反之, 经历的富集厚度越薄, 越不利于 Y 富集。

4.2.3 水动力条件

以 ZK819 和 ZK2704 钻孔为例, 钻孔下部的磷块岩的结构一般是碎屑结构、砂屑结构, 中间逐渐演化为泥质、白云质与砂屑互层结构, 上部则变为碳质、泥质结构。这表明钻孔下部的沉积环境很浅, 主要为潮间高能环境; 中间也为潮间高能环境, 但是由于出现了泥质结构, 表明潮间高能环境有向潮下泻湖等深水环境转化的趋势; 上部碳质、泥质结构表明沉积环境已转化为潮下泻湖等深水环境。因此钻孔的富集与沉积环境密切相关: 下部的浅水高能环境 Y 最富集; 上部的深水低能环境 Y 不富集; 钻孔中部的水深和水体能量则介于以上二者之间, Y 富集程度也介于二者之间。这表明水体越浅, 水动力条件越强, Y 越富集; 水体越深, 水动力条件越弱, Y 不富集。

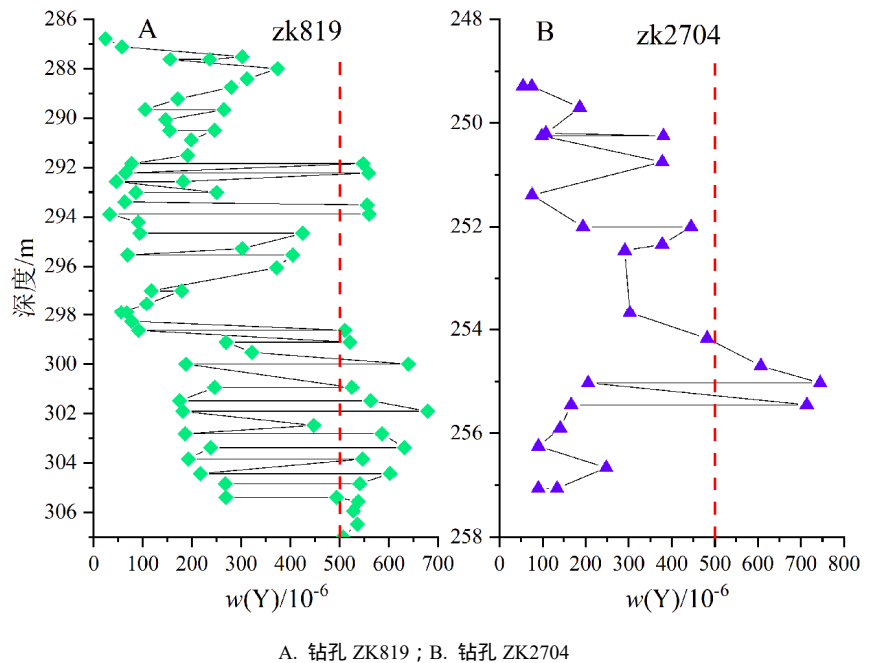


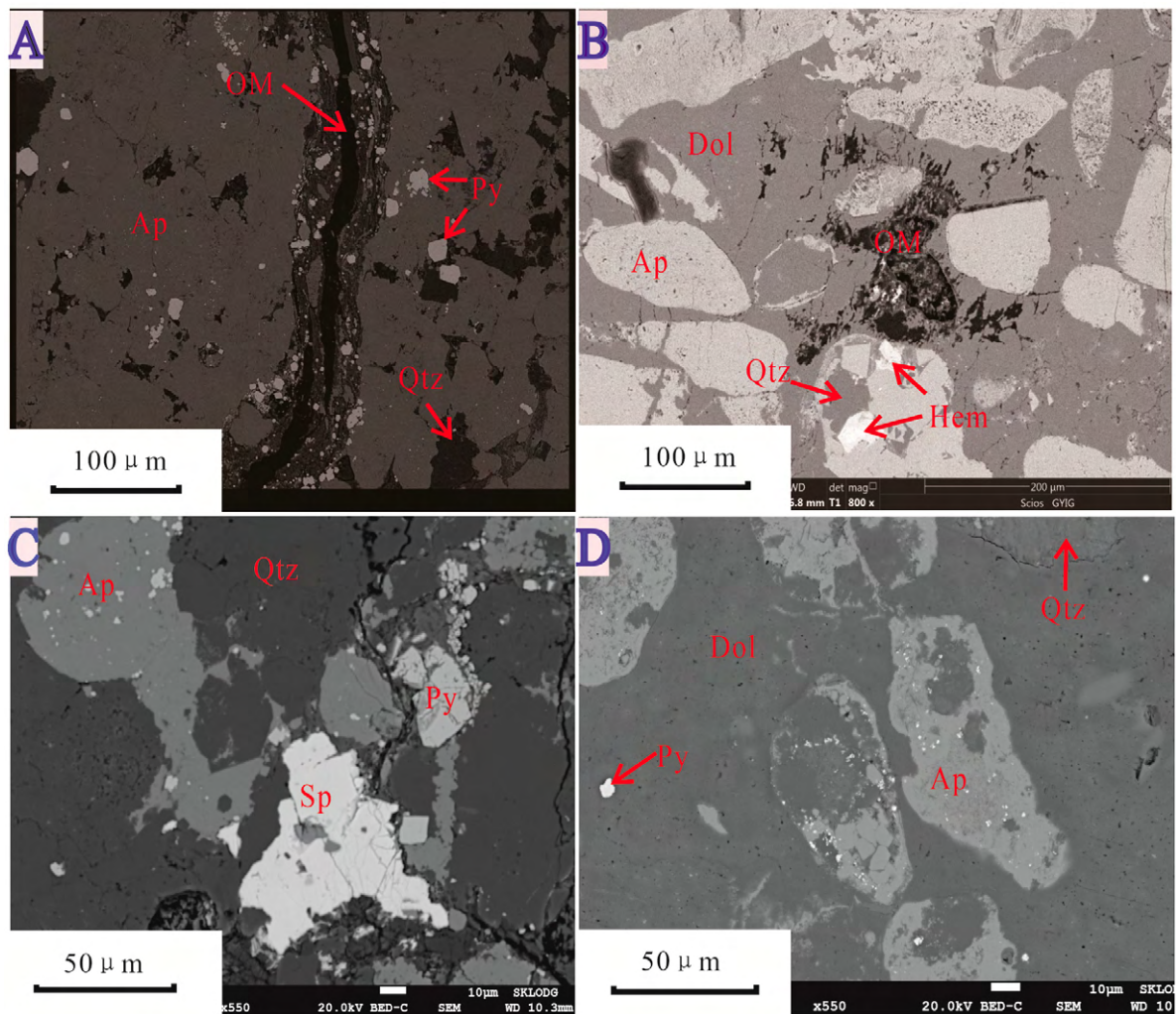
图 5 织金磷块岩的钻孔 ZK819 和 ZK2704 的 Y 富集剖面图

Fig. 5. The Y enrichment profiles of the ZK819 and ZK2704 boreholes in the Zhijin phosphorites.

4.2.4 富集作用强烈程度

富集作用强烈程度可以通过磷灰石粒径来反映。前人认为,粘土的微粒粒径为 $2\ \mu\text{m}$ 以下,细粒泥沙的微粒粒径为 $2\sim 6.5\ \mu\text{m}$,中粒泥沙的微粒粒径为 $6.5\sim 20\ \mu\text{m}$,粗粒泥沙的微粒粒径为 $20\sim 65\ \mu\text{m}$,砂的微粒粒径为 $65\sim 1000\ \mu\text{m}$ ^[26]。

图 6 为不同 Y 含量的织金磷块岩的 SEM 图。从该图可以看出,当 Y 含量较高(图 6A)时,磷块岩表现为纯度高,连续性好,磷含量高,磷块岩颗粒极细,主要为淤泥及土级颗粒,表明可能经历了多次分选、簸选和富集成矿,黄铁矿的出现则表明环境条件相对还原或是相对静止或封闭的水体环境(图 6A)。随着 Y 含量逐渐降低到中等 Y 含量,磷块岩颗粒增大,一般达到砂级颗粒,但脉石矿物比例增加,磷灰石的连续性降低,磷质“纯度”降低,磷含量逐渐减少,且脉石矿物多出现还原环境产物,表明沉积环境可能为封闭还原环境。虽然环境均相同,但是磷灰石的连续性降低及脉石矿物对稀土和钇的消蚀作用可能使得 Y 的含量被降低(图 6B)。Y 含量继续降低(图 6C、图 6D),磷灰石



OM-有机质 Ap-磷灰石 Py-黄铁矿 Qtz-石英 Sp-闪锌矿 Dol-白云石 Hem-赤铁矿

A. ZK2704-255.45 ($w(\text{Y})$ 为 714×10^{-6}) ; B. ZK819-299.52 ($w(\text{Y})$ 为 322×10^{-6}) ;

C. ZK819-294.22 ($w(\text{Y})$ 为 90.9×10^{-6}) ; D. Zk2704-256.25 ($w(\text{Y})$ 为 90.5×10^{-6})

图 6 不同 Y 含量的织金磷块岩的 SEM 图

Fig. 6. The SEM images of the Zhijin phosphorites with different Y contents.

颗粒相对较大, 一般为砂级颗粒级别, 但是颗粒的连续性因受到了更多脉石矿物的破坏而连续性极低, 同时磷灰石颗粒明显被冲蚀、破坏, 而脉石矿物占比极高。磷灰石被冲蚀、充填的现象说明, 磷块岩在沉积过程中经历了较强烈的水动力作用, 致使磷质被冲蚀, 而石英、白云石本身对稀土和钇具有的消蚀作用使得 Y 含量很低。

磷灰石粒径对稀土和钇含量的影响问题, 实际上可能是富集作用 (主要是筛选作用) 强烈程度对 Y 富集程度影响的问题。尽管一般认为, 沉积物的颗粒较大是水动力条件强烈的标志。但是不可否认, 较小的矿物颗粒需要强的水动力条件反复作用、反复改造、反复筛选才能形成。磷灰石颗粒较小时可能是成矿物质经历了更强的富集作用 (如更强烈的筛选作用) 的结果, 而较大的磷灰石颗粒则可能是成矿物质经历了更弱的富集作用 (如更弱的筛选作用) 的结果。粒径较小的磷灰石颗粒可能是经历更强的富集作用 (主要是筛选作用) 的结果, 由于经历了更强的富集作用 (主要是筛选作用), 使磷灰石颗粒的粒径一般较小 (多为淤泥及土级), 磷灰石连续性高, 磷灰石的含量一般较高, 磷灰石的“纯度”较高, Y 含量也较高。粒径较大的磷灰石颗粒可能是经历更弱的富集作用 (主要是筛选作用) 的结果, 经历更弱的富集作用使得磷灰石颗粒的粒径较大 (多为砂级颗粒), 连续性较低, 磷灰石的含量一般较低, 磷灰石的“纯度”较低。从这一成矿过程而言, 经历更强的富集作用 (如更强烈的筛选作用) 有利于 Y 富集; 较弱的富集作用 (主要是筛选作用) 则不利于 Y 富集。

4.3 吸附作用和替代作用

海洋环境中形成的矿物的 REY 分异主要受吸附作用和替代作用制约。其中吸附作用主要受表面晶体-化学特点 (即面作用) 所控制, 体现在 $(La/Yb)_N$ 值上; 替代作用主要受体晶体-化学特点 (即体作用) 所控制, 体现在 $(La/Sm)_N$ 值上^[27], 它们共同作用决定 Y 的分异。

织金磷块岩不同 Y 含量的吸附作用与替代作用图 (图 7) 表明, 当 Y 含量较低时, 吸附作用和替代作用同时起作用 (图 7A); 当 Y 含量较高时, 主要是吸附作用起作用 (图 7B), 原因可能在于 Y 含量高时, 磷灰石颗粒极细, 矿物颗粒比表面积大, 具有较大的吸附能力。因此, Y 含量从低到高, Y 富集作用转化趋势是从吸附作用和替代作用同时起作用向以吸附作用为主的趋势转化。因此, 吸附作用可能是导致高钇含量的主要原因, 高钇含量可能是钇富集的晚期阶段、富集作用更强烈、矿物颗粒更小、吸附作用更强的结果。这也与前人的“Y 富集可能是由于 Y 相对于其他镧系的优先吸收所致”的结论^[28]相互印证。

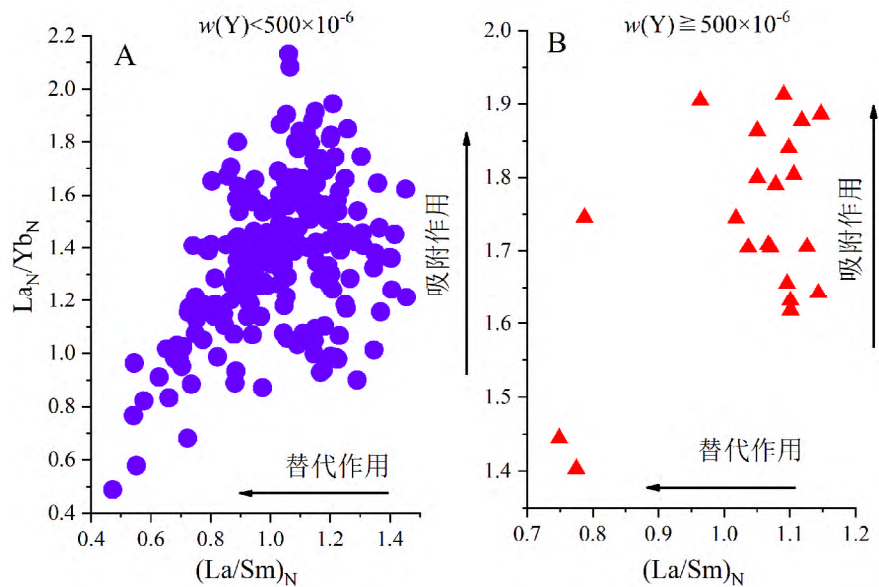


图 7 织金磷块岩不同 REY 的吸附作用与替代作用图 (据文献[27])

Fig. 7. The plots of adsorption vs. substitution for different Y contents in the Zhijin phosphorites proposed by reference[27].

5 结 论

- 1) 沉积速率越快,可能不利于钇富集;沉积速率越慢,可能越有利于钇富集。
- 2) 经历的富集段次越多,富集程度越强,越有利于 Y 富集;反之,经历的富集段次越少,富集程度越弱,越不利于 Y 富集。
- 3) 经历的富集厚度越厚,越有利于 Y 富集;经历的富集厚度越薄,越不利于 Y 富集。
- 4) 水体越浅,水动力条件越强,越有利于 Y 富集;水体越深,水动力条件越弱,越不利于 Y 富集。
- 5) 经历更强的富集作用有利于 Y 富集;较弱的富集作用则不利于 Y 富集。
- 6) 从吸附作用和替代作用看,吸附作用可能是导致高钇含量的主要原因,高钇含量可能是钇富集的晚期阶段、富集作用更强烈、矿物颗粒更小、吸附作用更强的结果。

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] 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, (3): 35-38.
- [3] 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研究[J]. 地质与勘探, 2004, (1): 41-44.
- [4] 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.
- [5] 张杰, 孙传敏, 龚美菱, 等. 贵州织金含稀土生物屑磷块岩稀土元素赋存状态研究[J]. 稀土, 2007, (1): 75-79.
- [6] 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, (4): 71-75.
- [7] 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, (2): 169-174.
- [8] 王安琪, 陈文祥, 张杰, 等. 贵州织金含稀土磷矿石矿物学与稀土元素特征[J]. 化工矿物与加工, 2018, 47(9): 9-11+14.
- [9] 吴盛炜. 贵州织金磷块岩型稀土矿稀土富集特征与矿产勘查经济指标研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2019.
- [10] 夏勇, 谢卓君, 张 辉, 等. 贵州省织金磷块岩型稀土矿成矿规律和矿床勘查技术经济指标研究课题成果报告[R]. 中国科学院地球化学研究所, 2019.
- [11] 许建斌. 贵州省织金磷块岩型稀土矿稀土元素富集规律及古地理环境制约研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2019.
- [12] Gong X X, Wu S W, Xia Y, et al. Enrichment characteristics and sources of the critical metal yttrium in Zhijin rare earth-containing phosphorites, Guizhou Province, China [J]. Acta Geochimica, 2021, 40(3): 441-465.
- [13] 胡瑞忠, 温汉捷, 叶霖, 等. 扬子地块西南部关键金属元素成矿作用[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3700-3714.
- [14] 贵州省地质调查院. 中国区域地质志·贵州志[M]. 北京: 地质出版社, 2014.
- [15] 孟庆田, 王仕远, 兰安平, 等. 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 104 地质大队, 2016.
- [16] Chao C, Hu WX, Wang XL, et al. Carbon isotope stratigraphy of the lower to middle Cambrian on the eastern Yangtze Platform, South China[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2017, 479: 90-101.
- [17] 龚兴祥. 织金地区磷块岩中钇的富集规律及富集机制[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2021.
- [18] 杨瑞东, 高慧, 王强, 等. 贵州织金三甲寒武系戈仲伍组含磷岩系稀土富集规律研究[J]. 中国稀土学报, 2005 (6): 742-748.
- [19] 周克林. 贵州寒武纪早期含磷岩系稀土富集特征[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
- [20] Sadaqah RM, Abed AM, Grimm KA, et al. The Geochemistry of Rare Earth Elements (REE), Yttrium (Y) and Scandium (Sc) in Some Upper Cretaceous Jordanian phosphorites[J]. Dirasat, Pure Sciences, 2005, 32(1): 32-47.
- [21] 拜文华, 王强, 孙莎莎, 等. 五峰组—龙马溪组页岩地化特征及沉积环境——以四川盆地西南缘为例[J]. 中国矿业大学学报, 2019, 48(6): 1276-1289.
- [22] 东野脉兴. 海洋中磷的循环与沉积作用[J]. 化工矿产地质, 1996, 18(3): 191-195.
- [23] 田景春, 张翔. 沉积地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2016: 44-45.
- [24] 张伟. 贵州瓮安灯影组叠层石磷块岩特征及形成机制研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2016.
- [25] Keul N, Langer G, Thoms S, et al. Exploring foraminiferal Sr/Ca as a new carbonate system proxy[J]. Geochemica et Cosmochimica Acta, 2017, 202: 374-386.
- [26] Burdanowitz N, Gaye B, Hilbig L, et al. Holocene monsoon and sea level-related changes of sedimentation in the northeastern Arabian Sea[J]. Deep-Sea Research Part II, 2019, 166: 6-18.
- [27] Reynard B, Lecuyer C, Grandjean P. Crystal-chemical controls on rare earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions[J]. Chem. Geol. 1999, 155: 233-241.
- [28] 许建斌, 肖加飞, 杨海英, 等. 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[J]. 矿物学报, 2019, 39(4): 371-379.