

贵州瓮安玉华磷矿床稀土元素地球化学特征

蒋宗旭¹, 何明勤^{1,2}, 刘华德¹, 田欢欢^{1,3}

(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;

3. 四川省金属地质调查研究所, 四川 成都 610501)

摘要: 玉华磷矿床位于贵州省瓮安县, 其矿体赋存于埃迪卡拉系陡山沱组(Z_2ds)。为深入了解该磷矿床稀土元素的地球化学特征, 通过实地地质调查、光学显微镜观察、扫描电镜与能谱(SEM-EDS)、X射线荧光光谱(XRF)以及电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等进行系统研究。结果表明, a、b两个矿层磷矿石中, 包括Y在内的稀土元素主要是以吸附形式存在于胶磷矿中; Ce_{anom} -Nd关系图显示a矿层形成于还原环境, 而b矿层形成于氧化环境, 从a矿层到b矿层的形成环境经历了从还原环境到氧化环境的转变过程; b矿层稀土元素PAAS标准化配分模式曲线呈中稀土元素略富集的“帽型”形态, 表明b矿层的形成过程中明显有生物的参与。

关键词: 贵州瓮安; 玉华磷矿床; 稀土元素; 地球化学; 陡山沱组

中图分类号: P595

文献标志码: A

Geochemical characteristics of rare earth elements in

Yuhua phosphate deposit, Weng'an, Guizhou

JIANG Zongxu¹, HE Mingqin^{1,2}, LIU Huade¹, TIAN Huanhuan^{1,3}

(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;

3. Sichuan Institute of Metal Geological Survey, Chengdu 610501, China)

Abstract: Yuhua phosphate deposit is located in Weng'an County, Guizhou Province, and its ore body occurs in the Ediacaran Doushantuo Formation (Z_2ds). To better understand the geochemical characteristics of rare earth elements in this phosphate deposit, we conducted systematic studies using field geological survey, optical microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and inductively coupled plasma and mass spectrometry (ICP-MS). The result indicates that the rare earth elements, including Y, in phosphate orebeds a and b mainly exist in collophane in an adsorbed form. The Ce_{anom} -Nd relationship diagram indicates that bed a is formed in a reducing environment whereas bed b is formed in an oxidizing environment, and that the forming environment from bed a to bed b underwent a transition process from a reducing environment to an oxidizing environment. The PAAS-normalized distribution patterns of rare earth elements in bed b exhibit a "hat-shaped" feature with slight enrichment of middle rare earth elements, indicating an obvious involvement of organisms during the formation of bed b.

Key words: Weng'an, Guizhou; Yuhua phosphate deposit; rare earth elements; geochemistry; Doushantuo Formation

收稿日期: 2024-07-14

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

玉华磷矿床位于贵州省瓮安县,矿体赋存于陡山沱组,属于典型的沉积型磷矿床。20世纪80年代至今,诸多学者对该种沉积型磷矿床开展了研究工作,积累了有关矿床地质特征、稀土元素富集机制和稀土元素可利用性等方面的研究成果^[1]。然而,有关其形成时的氧化还原环境、矿石中稀土元素的赋存形式和生物成矿等问题仍存在不同认识。

随着地球化学理论的发展,研究者们对磷矿床的物质来源、沉积时周边水体的氧化还原环境以及气候变化等方面取得了新的认识。例如,①使用 La_N/Sm_N 与 La_N/Yb_N 图解来区分稀土元素进入胶磷矿的不同机制^[2];②通过 Ce_{anom} 是否小于 -0.1 来判断胶磷矿沉积时水体的氧化还原环境^[3];③通过稀土元素配分模式图的“帽型”特征来反映生物对成矿的贡献等^[4]。

贵州瓮安玉华磷矿床规模大、矿石质量高、品位好,开发利用条件优越,且目前正在开采,研究取样方便。但缺乏有关玉华磷矿床稀土元素地球化学方面的数据,对其赋存形式、形成环境和生物对成矿的贡献等问题尚缺少深入研究。为此,本研究对玉华磷矿床进行了详细地质调查,并对矿石样品进行了光学显微镜观察、扫描电镜与能谱(scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy, SEM-EDS)、X射线荧光光谱(X-ray fluorescence spectroscopy, XRF)以及电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)等实验分析,探讨玉华磷矿床形成时的氧化还原环境、矿石中稀土元素的分布及其赋存形式和生物对成矿的意义,可为磷矿床成因分析、资源评价及伴生元素综合回收利用提供新的依据。

1 地质背景

1.1 区域地质

玉华磷矿床在大地构造上位于扬子地块西南缘的白岩背斜,东邻华夏地块,中间为江南造山带(图1(a)),主要构造为褶皱构造,伴生多组不同方向的断裂构造(图1(b))。

区域地层出露情况如图1(b)所示,该区背斜核部出露拉伸系板溪群(Pt_3)凝灰岩、石英砂岩。背斜两翼从老到新依次为:新元古界埃迪卡拉系陡山沱组(Z_2ds)白云岩、页岩、磷块岩,灯影组(Z_2dy)白云岩夹杂核形石,并零星分布有寒武系下统牛蹄塘组(C_1n)页岩以及明心寺组(C_1m)页岩、粉砂岩^[5]。

1.2 矿床地质

玉华磷矿床矿体赋存于埃迪卡拉系陡山沱组(Z_2ds),可分为a矿层(下磷矿段)和b矿层(上磷矿段),其间为白云岩及硅质岩G夹层。矿体呈层状产出,且产状与地层产状一致。矿石的主要矿石矿物为胶磷矿,脉石矿物以白云石为主,次为黄铁矿、石英、炭质等。矿石的 P_2O_5 含量较高,平均含量为 27.43%,高于全国磷矿石的平均值 17%。

1.3 样品采集

本研究选取正在井下开采的玉华磷矿床小高寨区段进行样品采集和分析,采样位置如图2所示。本次采集的样品中,XGZ01~XGZ02 采自底板白云岩,XGZ03~XGZ11 采自a矿层,井下采样位置见图2(a);XGZ12~XGZ14 采自G夹层白云岩及硅质岩,XGZ15~XGZ27 采自b矿层,XGZ28 采自顶板白云岩,井下采样位置见图2(b)。

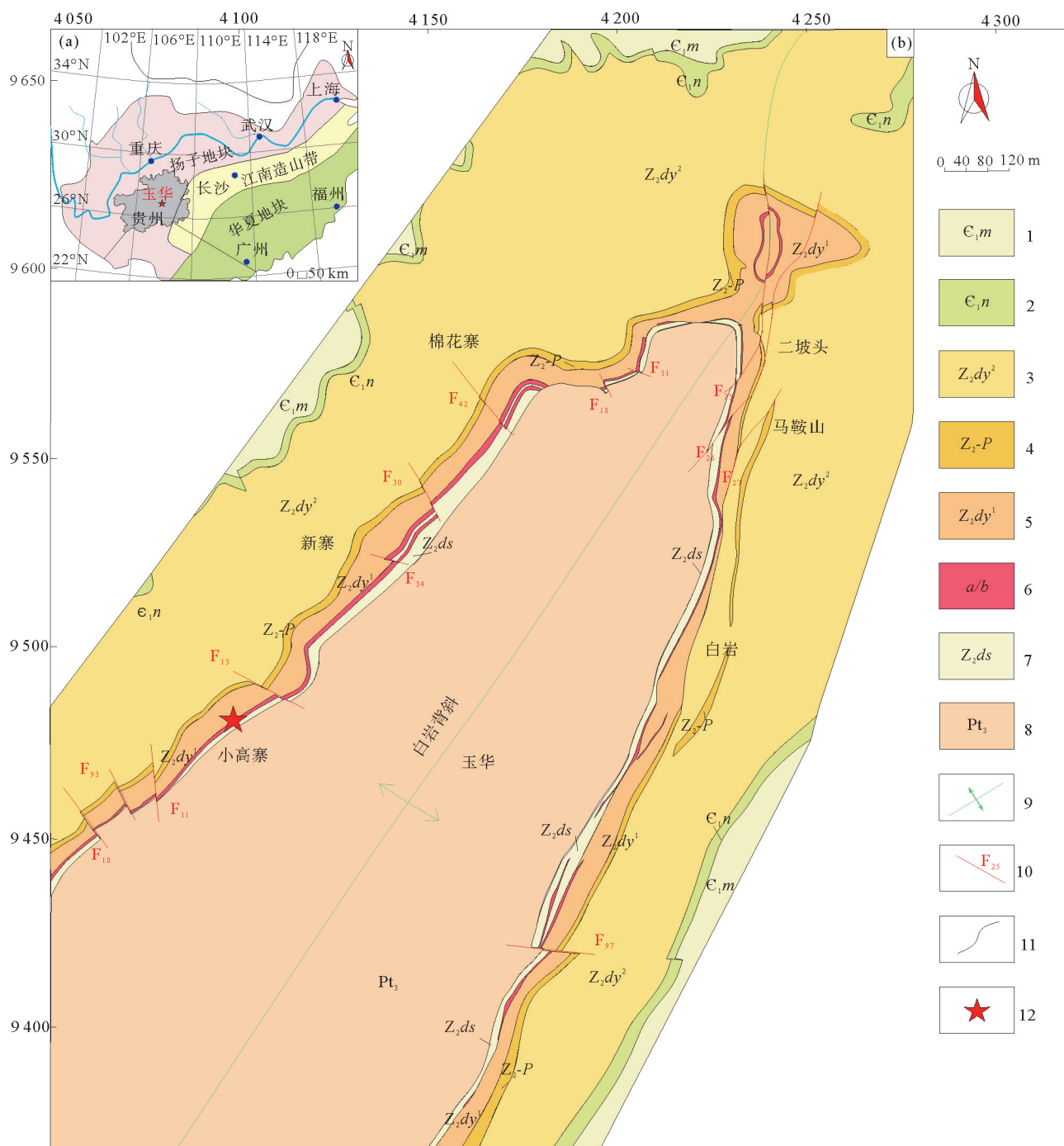
2 方法及矿石特征

2.1 分析方法

将井下采回的样品清洗、晾干,送至贵州科智达地质勘查技术服务有限公司制作光薄片,由贵州大学资源与环境工程学院采用光学显微镜进行岩矿鉴定,并利用韩国 COXEM EM-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。将岩矿石样品粉碎至 200 目(0.074 mm)以下,在 100 °C 进行烘干,送至澳实分析检测(广州)有限公司实验室,利用 X 射线荧光光谱(XRF)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分别对矿石中的 P_2O_5 和稀土元素含量进行分析。

具体步骤为:称取 10 g 处理好的样品,分为两份试样,一份试样煅烧后加入 $Li_2B_4O_7-LiBO_2$ 助熔物,充分混合后放置在自动熔炼仪中,在 1 050~1 100 °C 高温熔融,再将高温熔融物倒入铂金模子中,待冷却后形

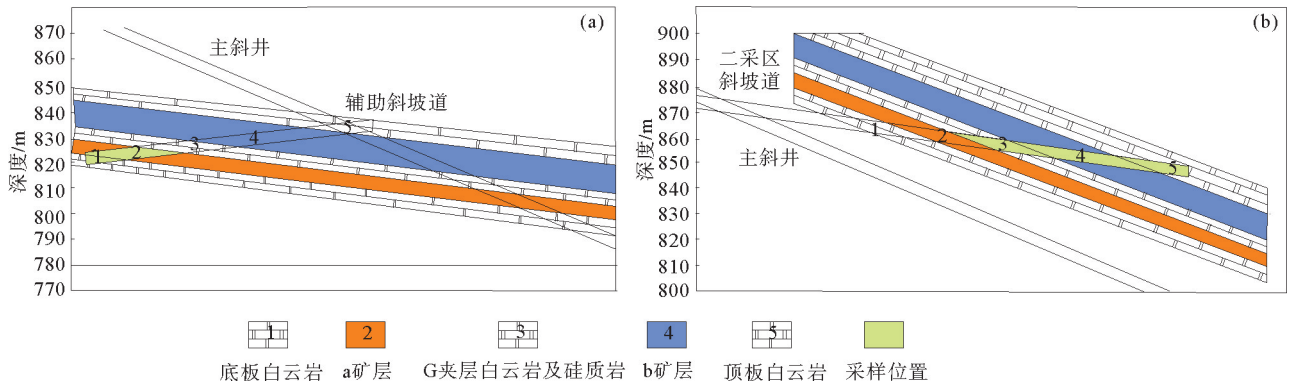
成扁平玻璃片,再用 XRF 荧光光谱仪分析 P_2O_5 含量;另一份试样加入 $LiBO_2$ 溶剂,混合均匀后在 $1\ 000\ ^\circ C$ 的熔炉中融化,冷却后用 HNO_3 、 HCl 和 HF 定容,采用 ICP-MS 分析稀土元素含量。



(a)玉华磷矿床大地构造图,修改自文献[6];(b)玉华磷矿床区域地质图,修改自文献[7];1—寒武系下统明心寺组;2—寒武系下统牛蹄塘组;3—埃迪卡拉系灯影组二段;4—埃迪卡拉系灯影组含磷标志层;5—埃迪卡拉系灯影组一段;6—a/b 矿层;7—埃迪卡拉系陡山沱组;8—拉伸系板溪群;9—背斜轴;10—断层及编号;11—地层界线;12—采样点

图 1 研究区大地构造及区域地质图

Fig. 1 Tectonic and regional geological map of the study area



(a) a 矿层及底板采样位置; (b) b 矿层、G 夹层及顶板采样位置

图 2 玉华磷矿床采样位置图

Fig. 2 Sampling locations of Yuhua phosphate deposit

2.2 矿石特征

2.2.1 矿石构造特征

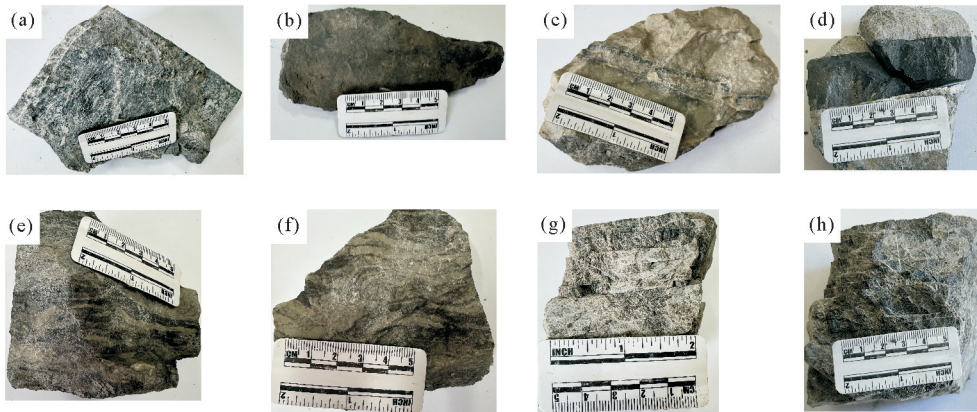
玉华磷矿床发育的矿石构造包括致密块状、条带状、条纹状和叶片状构造等。a 矿层以致密块状构造为主, b 矿层为致密块状和叶片状构造, 如图 3 所示。

1) 致密块状构造(图 3(a)、3(b)): 主要发育于 a 矿层中部及下部和 b 矿层中部及上部, 胶磷矿呈隐晶质凝胶状。

2) 条带状构造(图 3(c)、3(d)): 普遍发育于 a 矿层条带状白云质磷矿石中, 呈磷质与白云质矿物互层, 砂屑状磷酸盐颗粒紧密堆集成磷质条带, 呈不同的宽窄和疏密程度排列。

3) 条纹状构造(图 3(e)、3(f)): 与条带状构造相似, 呈条纹韵律出现, 原因是磷矿石砂砾屑粗细颗粒的韵律性变化, 胶结物的不同导致其在宏观上表现为不同颜色, 条纹宽约 1~2 mm。

4) 叶片状构造(图 3(g)、3(h)): 分布在 b 矿层下部的炭泥质磷矿石中, 是由粉砂级内碎屑呈层状排列形成的。



(a)~(b) 致密块状构造; (c)~(d) 条带状构造; (e)~(f) 条纹状构造; (g)~(h) 叶片状构造

图 3 玉华磷矿床矿石构造特征

Fig. 3 Structural characteristics of ores from Yuhua phosphate deposit

2.2.2 矿石结构特征

玉华磷矿床主要矿石结构包括凝胶结构、内碎屑结构、环边结构以及生物球粒结构。

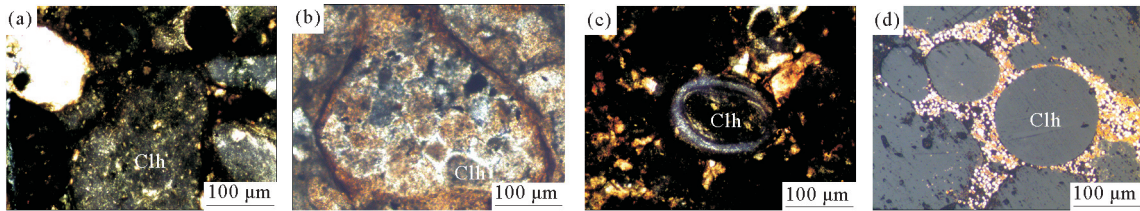
1) 凝胶结构(图 4(a)): 是由胶体物质聚集沉积和藻类的黏结作用形成的, 常出现在相对安静且能量较低的生物礁或滩地沉积环境中。凝胶结构的形成通常与生物化学成磷作用密切相关, 是在特定沉积环境下,

由生物活动与化学过程共同作用形成。

2) 内碎屑结构(图 4(b)):磷酸盐呈细砂级内碎屑结构被填充,内碎屑颗粒常具塑性变形特征,且磷酸盐矿物颗粒形成后经历了物理研磨和搬运过程,导致其表面变得光滑和圆润。

3) 环边结构(图 4(c)):磷质胶结物呈纤状晶体围绕磷质颗粒生长,纤晶干净明亮,垂直颗粒外壁,纤晶通常为 1 层,也有 2~3 层的,单层厚度比较均匀,多为数微米。包壳的形成可能与沉积环境中的化学变化或生物活动有关,说明沉积过程中经历了周期性事件、矿物质的化学沉积过程和早期成岩作用。

4) 生物球粒结构(图 4(d)):即磷酸盐化的生物化石,呈圆球状,粒径约 200~500 μm ,周围分布大量黄铁矿。



(a)凝胶结构;(b)内碎屑结构;(c)环边结构;(d)生物球粒结构;Clh—胶磷矿

图 4 玉华磷矿床矿石结构特征

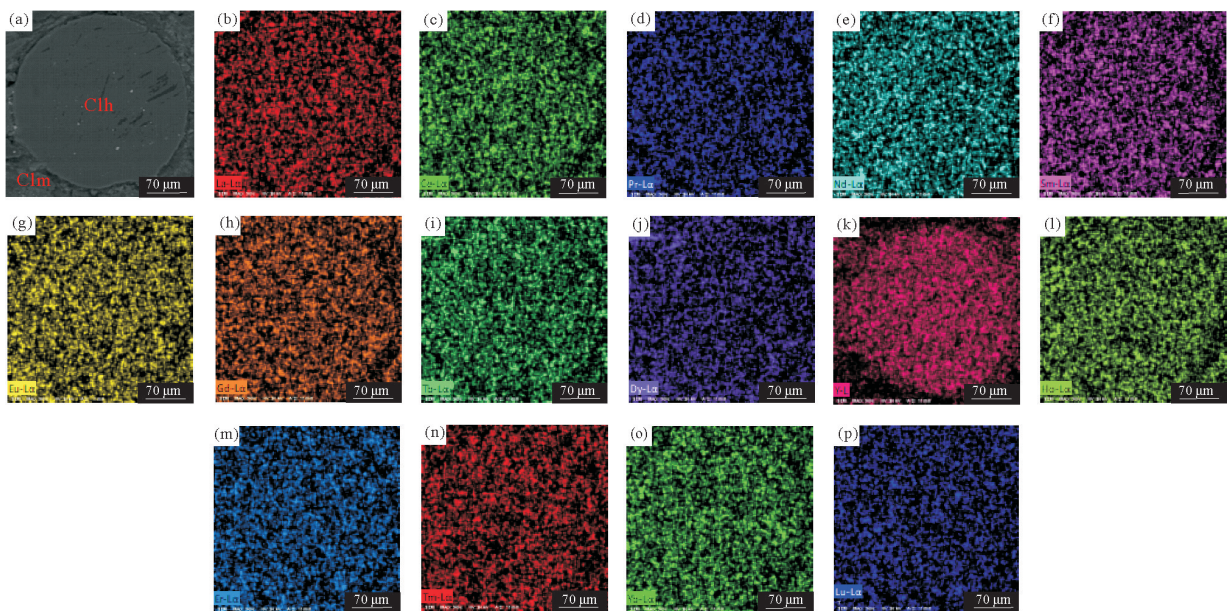
Fig. 4 Structural characteristics of phosphate ores from Yuhua phosphate deposit

3 分析测试结果

3.1 稀土元素分布特征

为深入分析玉华磷矿床的磷矿石中各矿物与稀土元素之间的关系,本研究采用扫描电镜-能谱(SEM-EDS),通过对磷矿石的主要矿石矿物胶磷矿、脉石矿物黄铁矿以及黏土矿物、白云石的面扫描进行稀土元素分析。

矿石中不同矿物的面扫描分析图的亮度越高说明元素越富集,但磷矿石中尚未见到独立的稀土元素矿物。所有稀土元素在磷矿石样品中均有分布(图 5~8),其中 Y 元素在胶磷矿中集中分布(图 5),但与黄铁矿、



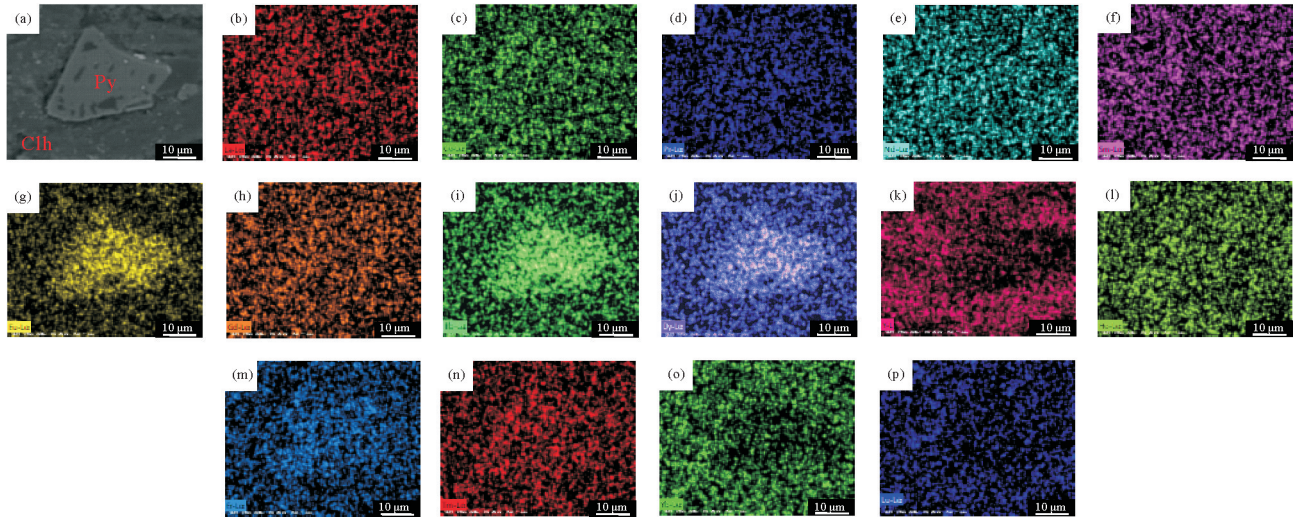
(a)磷矿石面扫描电镜照片;(b)~(p)磷矿石的 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、

Lu 元素 SEM-EDS 面扫描分析;Clh—胶磷矿;Clm—黏土矿物

图 5 玉华磷矿床磷矿石中胶磷矿和黏土矿物面扫描图

Fig. 5 Mapping images of collophane and clay minerals in phosphate ores from Yuhua phosphate deposit

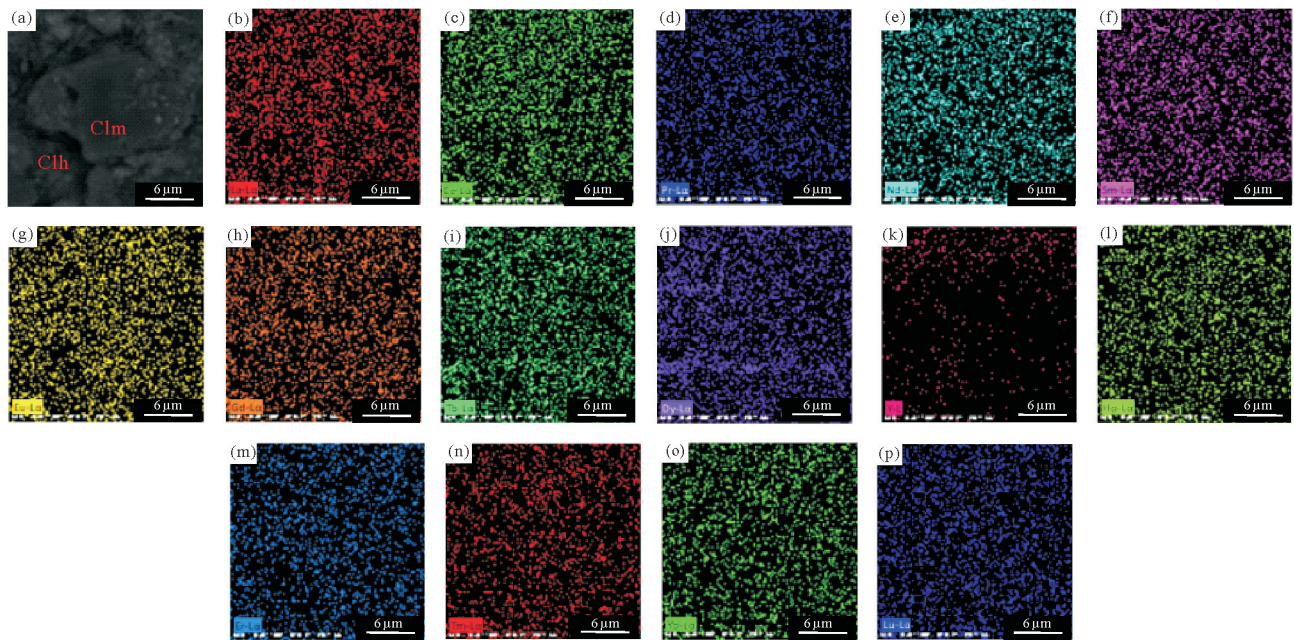
黏土矿物、白云石相关性不明显(图 6~8),原因是 Y 元素与矿石中磷矿物的关系更密切,但与白云石等矿物关系不密切。Eu、Tb、Dy、Er 及 Tm 等稀土元素在黄铁矿中更为富集(图 6),说明这些稀土元素与黄铁矿的相关性更强。



(a)磷矿石面扫描电镜照片;(b)~(p)磷矿石的 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 元素 SEM-EDS 面扫描分析;Py—黄铁矿;Clh—胶磷矿

图 6 玉华磷矿床磷矿石中黄铁矿和胶磷矿面扫描图

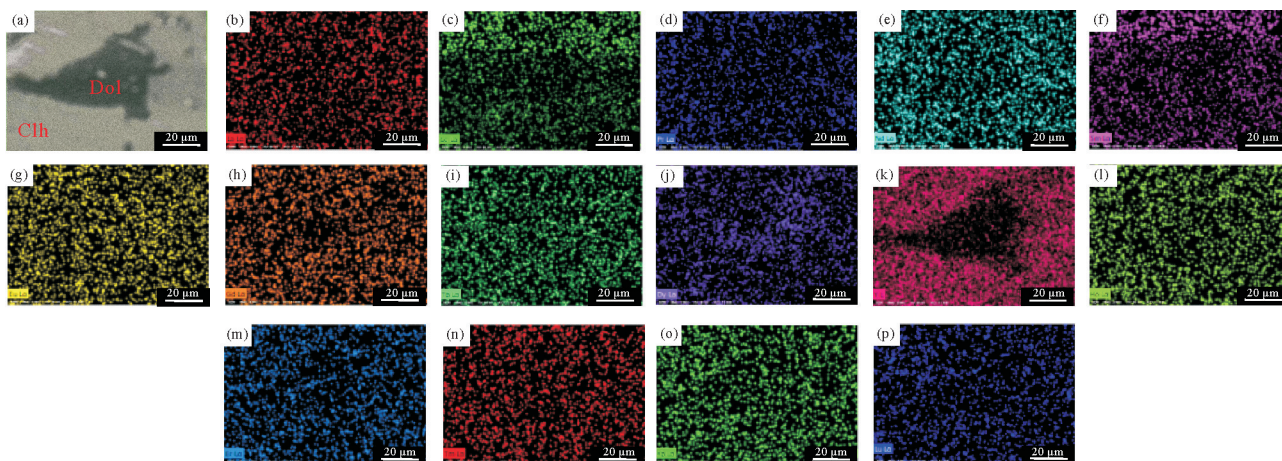
Fig. 6 Mapping images of pyrite and collophane in phosphate ores from Yuhua phosphate deposit



(a)磷矿石面扫描电镜照片;(b)~(p)磷矿石的 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 元素 SEM-EDS 面扫描分析;Clm—黏土矿物;Clh—胶磷矿

图 7 玉华磷矿床磷矿石中黏土矿物和胶磷矿面扫描图

Fig. 7 Mapping images of clay minerals and collophane in phosphate ores from Yuhua phosphate deposit



(a)磷矿石面扫描电镜照片;(b)~(p)磷矿石的 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 元素 SEM-EDS 面扫描分析;Dol—白云石;Clh—胶磷矿

图 8 玉华磷矿床磷矿石中白云石和胶磷矿面扫描图

Fig. 8 Mapping images of dolomite and collophane in phosphate ores from Yuhua phosphate deposit

3.2 稀土元素地球化学特征

稀土元素可作为地质活动的依据,通过其特征和参数,获取古海洋化学、沉积环境、氧化还原条件以及成矿过程的重要信息。例如,所有稀土元素和 Y 的总量(total rare earth elements and yttrium, ΣREY)反映了岩石或矿石中稀土元素的总含量; Ce_{anom} (Ce_{anom} 定义为 Ce 与其邻近的 La 和 Nb 之间的相对丰度变化,即 $Ce_{\text{anom}} = \lg[(3Ce_N)/(2La_N + Nd_N)]$)值可揭示古海洋水体中铈元素的相对富集或亏损状况。

经 XRF 和 ICP-MS 分析,岩矿石样品的 P_2O_5 、稀土元素含量及相关参数如附录表 1、表 2 所示:

1) a 矿层的 P_2O_5 含量为 12.95%~33.60%,平均 28.26%;b 矿层的 P_2O_5 含量为 12.25%~39.30%,平均 24.89%,可以看出 a 矿层的 P_2O_5 平均含量略高于 b 矿层。

2) 底板白云岩 ΣREY 为 $25.44 \times 10^{-6} \sim 135.32 \times 10^{-6}$,平均 80.38×10^{-6} ;a 矿层磷矿石 ΣREY 为 $100.74 \times 10^{-6} \sim 369.54 \times 10^{-6}$,平均 282.60×10^{-6} ;G 夹层白云岩及硅质岩 ΣREY 为 $1.71 \times 10^{-6} \sim 3.38 \times 10^{-6}$,平均 2.65×10^{-6} ;b 矿层磷矿石 ΣREY 为 $68.09 \times 10^{-6} \sim 378.69 \times 10^{-6}$,平均 175.71×10^{-6} ;顶板白云岩 ΣREY 为 26.22×10^{-6} 。

3) Y 元素在 ΣREY 中占的比重相对较高,Y/ ΣREY 值为 29%~39%。a 矿层中,致密块状构造磷矿石的 ΣREY 高于条带状构造和条纹状构造磷矿石;b 矿层中,叶片状磷矿石的 ΣREY 含量高于条带状磷矿石。

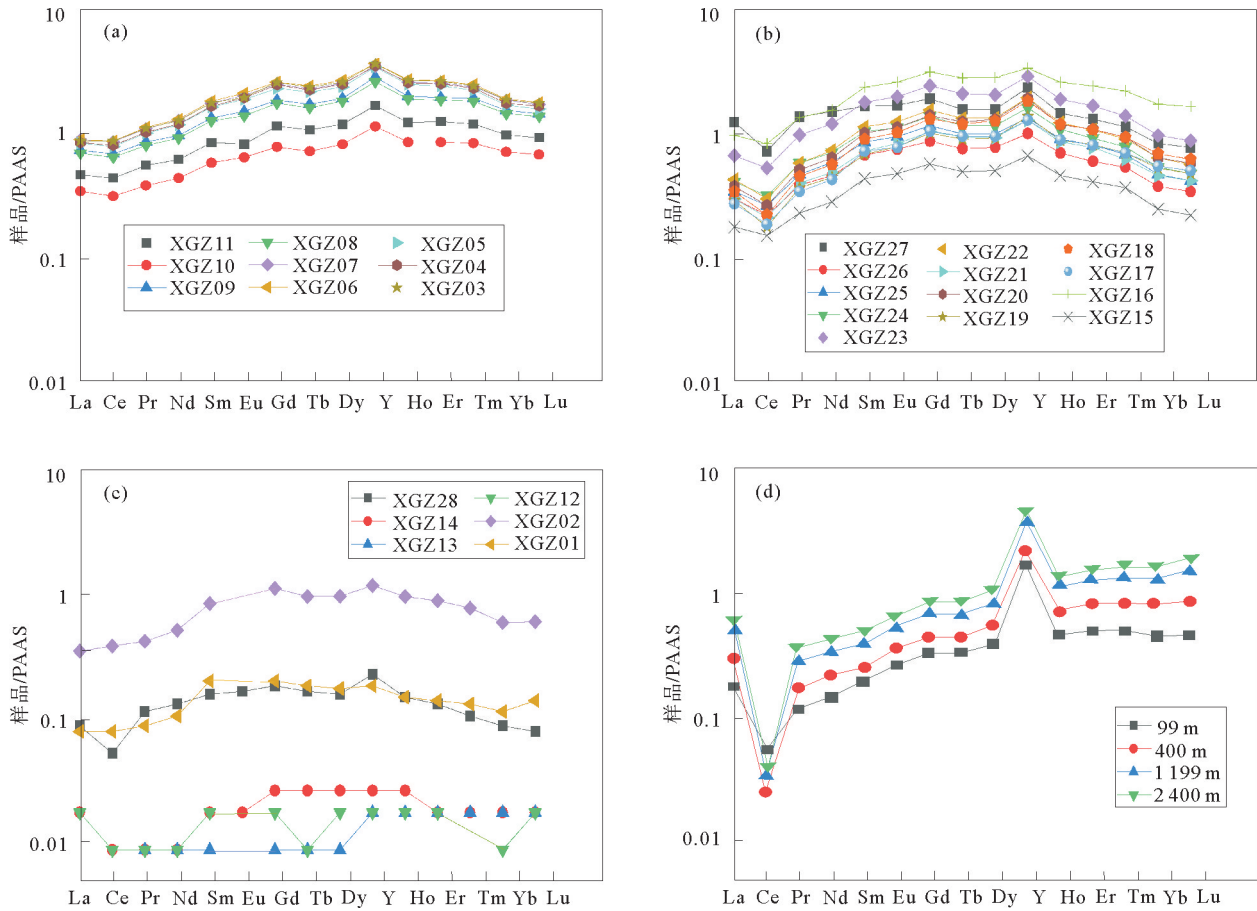
4) a 矿层磷矿石 Ce_{anom} 值为 $-0.10 \sim -0.07$;b 矿层磷矿石 Ce_{anom} 值较低,为 $-0.29 \sim -0.15$, Ce_{anom} 均小于 -0.10 。

5) a 矿层磷矿石的稀土元素配分模式图(图 9(a))中重稀土(heavy rare earth element, HREE)相对富集;b 矿层磷矿石的稀土元素配分模式(图 9(b))呈“帽型”配分模式;白云岩及硅质岩的稀土元素配分模式(图 9(c))规律不明显;a 矿层的稀土元素配分模式图(图 9(a))与 b 矿层(图 9(b))相似,而与现代海水(图 9(d))不同。

4 讨论

4.1 稀土元素赋存形式

在岩矿石样品中,虽然磷矿石富含稀土元素,但本次研究未发现独立的稀土元素矿物。因此,稀土元素的主要赋存形式为吸附作用和类质同象作用:吸附作用主要受晶体表面控制,形成较高的 La_N/Yb_N 比;而类质同象作用主要受晶体结构如离子半径控制,优先吸收中稀土元素(middle rare earth element, MREE),产生较低的 La_N/Sm_N 。因此, La_N/Yb_N 图解可用于区分稀土元素进入胶磷矿的不同机制^[8-9]。



(a) a 矿层; (b) b 矿层; (c) 白云岩及硅质岩; (d) 海水; 后太古宙澳大利亚页岩 (post-Archean Australian shale, PAAS)

引自 McLennan^[10]; 海水数据引自 Alibo 等^[11]

图 9 玉华磷矿床矿石及海水稀土元素 PAAS 标准化配分模式图

Fig. 9 PAAS-normalized distribution patterns of rare earth elements in seawater and ore or rock from Yuhua phosphate deposit

本研究中的磷矿石样品普遍具有较高的 La_N/Yb_N 值(图 10),表明早期成岩吸附作用强烈,可排除晚期类质同象替代机制的可能性。根据矿石光薄片观察显示,胶磷矿多呈隐晶质集合体状,未见明显重结晶作用,排除了晚期成岩阶段类质同象替代的可能性^[12-14]。

4.2 氧化还原环境

玉华磷矿床的成矿作用经历了复杂的地质过程,其中古地理格局、物源条件、氧化还原环境以及生物活动等起到重要作用。成矿作用发生时,该区位于地势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。

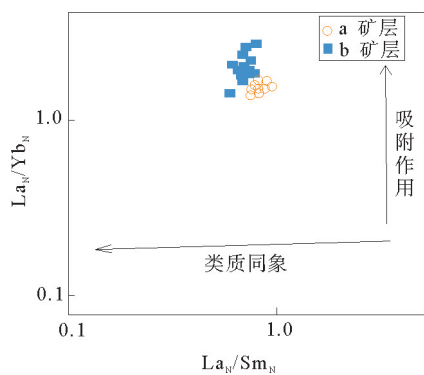
Ce_{anom} 小于 -0.1 指示古水体为氧化环境,反之则指示还原的古水体环境^[15-16]。玉华磷矿床 a 矿层的 Ce_{anom} 为 -0.10 ~ -0.07,且在 Ce_{anom} -Nd 关系图中位于还原环境区(图 11),均表明其形成于还原环境;而 b 矿层的 Ce_{anom} 为 -0.29 ~ -0.15,且在 Ce_{anom} -Nd 关系图中位于氧化环境区(图 11),表明 b 矿层形成于氧化环境。

综上所述,玉华磷矿床 a 矿层形成于还原环境,而 b 矿层形成于氧化环境。从 a 矿层到 b 矿层,其形成环境经历了从还原环境到氧化环境的转变过程。

4.3 生物对成矿的意义

玉华磷矿床 b 矿层的稀土元素配分模式不同于现代海水,具有中稀土(MREE)略富集、轻稀土(light rare earth element, LREE)和重稀土(HREE)亏损的特征(图 9(b)),呈典型的“帽型”,这种稀土配分模式与

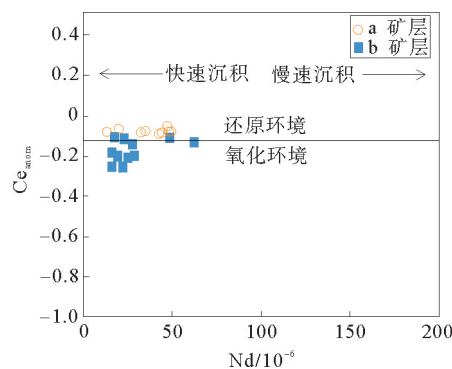
生物成因磷矿常出现的“帽型”配分模式一致,同时 b 矿层中发现大量瓮安生物群球状化石(图 4(d)),说明玉华磷矿床 b 矿层形成过程中有大量生物的贡献。生物作用对磷矿形成的影响是一个复杂且多维度的过程,可从沉积学、形貌学和地球化学三个方面进行分析。①在沉积学方面,生物吸收海水中的磷,用于自身生长的营养所需,生物体本身具有富集磷的作用,生物死亡后,生物残体进入水-岩沉积界面,发生有机质降解并释放磷,对磷块岩的形成起到运输磷的媒介作用,且有机质的分解使磷酸盐的溶解度降低而沉积成矿^[17];②在形貌学方面,在浅海碳酸盐台地环境中,生物礁和微生物席是磷矿形成的有利场所,微生物席通过捕捉沉积物颗粒来促进磷酸盐的沉淀,且生物活动带来的水动力变化也可促进局部磷的富集;③在地球化学方面,沉积过程中生物会吸附和转移稀土元素,该过程使稀土元素发生分异,生物体会优先吸附中稀土元素并记录在沉积岩中^[18],从而形成“帽型”稀土分配模式。前人研究瓮安大塘、南堡和大新地区瓮安生物群胶磷矿球状化石的成果显示,其稀土元素 PAAS 分配模式图也表现为此类“帽型”特征^[19],是生物参与成矿作用的直接反映。



底图引自文献[10]

图 10 玉华磷矿床磷矿石 La_N/Yb_N 与 La_N/Sm_N 投点图

Fig. 10 Plot of La_N/Yb_N versus La_N/Sm_N in phosphate ore from Yuhua phosphate deposit



底图引自文献[14]

图 11 玉华磷矿床磷矿石 Ce_{anom} -Nd 关系图

Fig. 11 Relationship diagram of Ce_{anom} -Nd in phosphate ore from Yuhua phosphate deposit

5 结论

1) 玉华磷矿床 a 矿层磷矿石 ΣREY 值高于 b 矿层,本次研究磷矿石中并未发现独立的稀土矿物,包括 Y 在内的稀土元素主要以吸附形式赋存在胶磷矿中。

2) 玉华磷矿床 a 矿层的 Ce_{anom} 为 $-0.10 \sim 0.07$,在 Ce_{anom} -Nd 关系图中位于还原环境区, b 矿层的 Ce_{anom} 为 $-0.29 \sim -0.15$,在 Ce_{anom} -Nd 关系图中位于氧化环境区。说明 a 矿层形成于还原环境, b 矿层形成于氧化环境,从 a 矿层到 b 矿层其形成环境经历了从还原环境到氧化环境的转变过程。

3) 玉华磷矿床 b 矿层呈 MREE 略富集、LREE 及 HREE 亏损的“帽型”稀土元素分配模式,反映生物参与了成矿作用,并与邻近瓮安生物群胶磷矿球状化石的“帽型”分配模式一致。

参考文献:

[1] 那介奇,张泽阳,鲜海洋,等. 贵州织金磷矿稀土富集机制、赋存状态及可利用性[J]. 矿物岩石地球化学通报,2022,41(3): 505-516.
XING Jieqi,ZHANG Zeyang,XIAN Haiyang, et al. Enrichment mechanism, occurrence state and availability of REEs in the Zhijin phosphorite deposit, Guizhou, China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2022, 41(3): 505-516.

[2] LUMISTE K, MÄND K, BAILEY J, et al. REE + Y uptake and diagenesis in recent sedimentary apatites[J]. Chemical Geology, 2019, 525(20): 268-281.

[3] 施春华. 磷矿的形成与 Rodinia 超大陆裂解、生物爆发的关系:以贵州瓮安、开阳、织金磷矿床为例[D]. 贵阳:中国科学院

地球化学研究所,2005.

SHI Chunhua. Formation of phosphorite deposits, breakup of Rodinia supercontinent, and biological explosion: A case study of Weng'an, Kaiyang and Zhijin phosphorite deposits in Guizhou province[D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2005.

- [4] 晁江琴,张迪,赖志滨,等. 华南下寒武统昆阳和织金含磷岩系成磷机制对比研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2024, 43(3): 502-520.

CHAO Jiangqin, ZHANG Di, LAI Zhibin, et al. A comparative study on formation mechanisms of phosphorites of the Lower Cambrian P-bearing rock series in the Zhijin and Kunyang deposits in South China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2024, 43(3): 502-520.

- [5] 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.

- [6] 何明勤,李应辉,张丰,等. 贵州都匀撒朗重晶石矿床流体包裹体及 H-O-C 同位素地球化学研究[J]. 大地构造与成矿学, 2021, 45(3): 509-522.

HE Mingqin, LI Yinghui, ZHANG Feng, et al. Fluid inclusion and H-O-C isotope geochemistry of the Salang barite deposit in Duyun, Guizhou province, China[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2021, 45(3): 509-522.

- [7] 乐世伟,卢盛学,邓超,等. 贵州省瓮安县磷化有限责任公司白岩矿区玉华矿段磷矿资源储量核实及勘探报告[R]. 贵州省地矿局 115 地质大队, 2014.

- [8] REYNARD B, LECUYER C, GRANDJEAN C L P. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions[J]. Chemical Geology, 1999, 155(3/4): 233-241.

- [9] 王三达,段晓侠,蔡晓兵,等. 大别造山带石关地区变质岩风化壳中 REY 富集和分异研究[J]. 地质与勘探, 2023, 59(4): 828-851.

WANG Sanda, DUAN Xiaoxia, CAI Xiaobing, et al. Enrichment and fractionation of REY in the weathering crust of metamorphic rocks in the Shiguan area of the Dabie orogenic belt[J]. Geology and Exploration, 2023, 59(4): 828-851.

- [10] MCLENNAN S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[C]// LIPIN B R, MCKAY G A. Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Boston: De Gruyter, 1989: 169-200.

- [11] ALIBO D S, NOZAKI Y. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 64(3/4): 363-372.

- [12] YANG H Y, XIAO J F, XIA Y, et al. Diagenesis of Ediacaran-early Cambrian phosphorite: Comparisons with recent phosphate sediments based on LA-ICP-MS and EMPA[J/OL]. Ore Geology Reviews, 2022, 144. DOI: 10. 1016/j. oregeorev. 2022. 104813.

- [13] 王春连,刘成林,龙胜祥,等. 四川盆地东北部地区长兴组碳酸盐岩成岩作用及储层孔隙演化[J]. 地质与勘探, 2011, 47(5): 846-855.

WANG Chunlian, LIU Chenglin, LONG Shengxiang, et al. Diagenesis of the Changxing Formation carbonate rocks in the northeastern Sichuan basin and reservoir porosity evolution[J]. Geology and Exploration, 2011, 47(5): 846-855.

- [14] 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.

- [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: 631-644.

- [16] 熊苗,邹光均,张晓阳,等. 湘西北永顺地区志留系砂岩稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 中国地质调查, 2023, 10(3): 67-74.

XIONG Miao, ZOU Guangjun, ZHANG Xiaoyang, et al. REE geochemical characteristics and geological significance of Silurian sandstone in Yongshun area of Northwestern Hunan[J]. Geological Survey of China, 2023, 10(3): 67-74.

- [17] 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): 41-52.

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):41-52.

[18] 杨海英,肖加飞,胡瑞忠,等.黔中瓮安早震旦世磷块岩的形成环境及成因机制[J].古地理学报,2020,22(5):929-946.
 YANG Haiying,XIAO Jiafei,HU Ruizhong,et al. Formation environment and metallogenic mechanism of Weng'an phosphorite in the Early Sinian,Central Guizhou Province[J]. Journal of Palaeogeography,2020,22(5):929-946.

[19] 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/OL]. Geological Magazine,2017. DOI:10.1017/S001675681700022X.

(责任编辑:高丽华)

附录

表 1 玉华磷矿床岩矿石 P₂O₅ (%)及稀土元素含量(10⁻⁶)测试结果

Table 1 Test results of P₂O₅ (%) and rare earth element contents (10⁻⁶) in ore or rock from Yuhua phosphate deposit

| 组 | 分层 | 样品编号 | 样品类型 | P ₂ O ₅ | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Y | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|------|-------|---------|---------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|------|------|------|------|------|
| 陡山沱组 | 顶板 | XGZ28 | 白云岩 | 0.84 | 3.80 | 5.10 | 1.16 | 5.10 | 1.02 | 0.20 | 1.00 | 0.15 | 0.83 | 6.90 | 0.17 | 0.42 | 0.05 | 0.28 | 0.04 |
| | | XGZ27 | 叶片状磷矿石 | 16.65 | 55.20 | 66.90 | 14.25 | 60.00 | 10.95 | 2.16 | 10.55 | 1.43 | 8.64 | 75.20 | 1.70 | 4.40 | 0.54 | 2.74 | 0.39 |
| | | XGZ26 | 致密块状磷矿石 | 33.30 | 13.00 | 19.80 | 3.88 | 18.00 | 4.34 | 0.94 | 4.72 | 0.68 | 4.20 | 31.70 | 0.80 | 1.96 | 0.25 | 1.22 | 0.17 |
| | | XGZ25 | 致密块状磷矿石 | 29.10 | 15.00 | 24.20 | 4.81 | 23.00 | 5.54 | 1.19 | 6.32 | 0.90 | 5.42 | 42.70 | 1.05 | 2.68 | 0.32 | 1.53 | 0.21 |
| | | XGZ24 | 致密块状磷矿石 | 32.50 | 17.80 | 28.60 | 5.96 | 27.80 | 6.70 | 1.42 | 7.53 | 1.05 | 6.37 | 51.50 | 1.26 | 3.05 | 0.37 | 1.75 | 0.24 |
| | | XGZ23 | 致密块状磷矿石 | 37.10 | 29.60 | 48.50 | 10.10 | 47.90 | 11.75 | 2.54 | 13.45 | 1.92 | 11.40 | 93.20 | 2.22 | 5.64 | 0.66 | 3.19 | 0.44 |
| | | XGZ22 | 叶片状磷矿石 | 22.20 | 18.70 | 27.20 | 5.88 | 28.70 | 7.36 | 1.58 | 8.53 | 1.21 | 7.35 | 62.40 | 1.43 | 3.55 | 0.43 | 2.08 | 0.28 |
| | b矿层 | XGZ21 | 条带状磷矿石 | 15.50 | 12.80 | 19.00 | 4.02 | 19.00 | 4.66 | 1.05 | 5.65 | 0.85 | 5.07 | 40.70 | 0.99 | 2.56 | 0.29 | 1.49 | 0.21 |
| | | XGZ20 | 致密块状磷矿石 | 29.00 | 16.60 | 23.50 | 5.23 | 25.00 | 6.53 | 1.41 | 7.67 | 1.13 | 7.18 | 61.40 | 1.38 | 3.61 | 0.44 | 2.08 | 0.29 |
| | | XGZ19 | 致密块状磷矿石 | 27.90 | 12.60 | 16.30 | 3.72 | 17.20 | 4.41 | 0.98 | 5.51 | 0.81 | 5.06 | 43.70 | 1.02 | 2.72 | 0.33 | 1.71 | 0.24 |
| | XGZ18 | 致密块状磷矿石 | 39.30 | 14.80 | 19.60 | 4.60 | 22.10 | 5.84 | 1.28 | 7.24 | 1.08 | 6.95 | 58.70 | 1.39 | 3.60 | 0.44 | 2.27 | 0.31 | |
| | XGZ17 | 叶片状磷矿石 | 16.15 | 12.00 | 16.60 | 3.48 | 16.50 | 4.66 | 0.97 | 5.71 | 0.86 | 5.19 | 40.90 | 1.03 | 2.69 | 0.33 | 1.78 | 0.25 | |
| | XGZ16 | 叶片状磷矿石 | 12.25 | 43.00 | 77.10 | 14.00 | 61.80 | 15.60 | 3.35 | 17.50 | 2.60 | 15.8 | 109.00 | 3.07 | 8.20 | 1.06 | 5.76 | 0.85 | |
| | XGZ15 | 叶片状磷矿石 | 12.60 | 7.80 | 13.80 | 2.33 | 10.80 | 2.79 | 0.59 | 3.08 | 0.44 | 2.71 | 20.80 | 0.53 | 1.35 | 0.17 | 0.79 | 0.11 | |
| | XGZ14 | 硅质岩 | 0.12 | 0.60 | 1.00 | 0.10 | 0.40 | 0.12 | 0.02 | 0.12 | 0.02 | 0.13 | 0.70 | 0.03 | 0.07 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | |
| G夹层 | XGZ13 | 白云岩 | 0.03 | 0.10 | 0.30 | 0.06 | 0.30 | 0.05 | — | 0.06 | 0.01 | 0.06 | 0.60 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.07 | 0.01 | |
| | XGZ12 | 白云岩 | 0.05 | 0.60 | 0.90 | 0.07 | 0.30 | 0.09 | — | 0.09 | 0.01 | 0.08 | 0.60 | 0.02 | 0.06 | — | 0.04 | 0.01 | |
| | XGZ11 | 条纹状磷矿石 | 19.90 | 16.40 | 31.80 | 4.65 | 20.30 | 4.84 | 0.91 | 5.82 | 0.89 | 6.08 | 53.00 | 1.34 | 3.94 | 0.53 | 2.91 | 0.42 | |
| | XGZ10 | 条带状磷矿石 | 12.95 | 11.50 | 21.40 | 2.96 | 13.40 | 3.12 | 0.68 | 3.67 | 0.56 | 3.93 | 33.50 | 0.87 | 2.52 | 0.35 | 1.99 | 0.29 | |
| | XGZ09 | 致密块状磷矿石 | 32.90 | 28.30 | 53.80 | 7.74 | 34.70 | 8.28 | 1.87 | 10.25 | 1.56 | 10.70 | 99.20 | 2.38 | 6.68 | 0.93 | 4.96 | 0.71 | |
| | XGZ08 | 致密块状磷矿石 | 28.60 | 26.40 | 50.40 | 7.25 | 32.70 | 7.77 | 1.68 | 9.62 | 1.45 | 10.10 | 88.90 | 2.24 | 6.32 | 0.87 | 4.63 | 0.67 | |
| a矿层 | XGZ07 | 致密块状磷矿石 | 32.40 | 35.60 | 71.20 | 10.45 | 48.10 | 11.50 | 2.65 | 14.60 | 2.19 | 14.85 | 124.00 | 3.24 | 9.10 | 1.20 | 6.22 | 0.87 | |
| | XGZ06 | 致密块状磷矿石 | 33.60 | 35.50 | 71.80 | 10.75 | 49.10 | 12.00 | 2.78 | 15.30 | 2.33 | 15.90 | 132.50 | 3.43 | 9.60 | 1.26 | 6.38 | 0.91 | |
| | XGZ05 | 致密块状磷矿石 | 31.90 | 32.80 | 63.60 | 9.49 | 43.40 | 10.55 | 2.42 | 13.25 | 2.04 | 13.75 | 122.50 | 3.08 | 8.58 | 1.11 | 5.57 | 0.79 | |
| | XGZ04 | 致密块状磷矿石 | 30.50 | 33.40 | 65.10 | 9.62 | 44.40 | 10.70 | 2.51 | 14.35 | 2.14 | 14.60 | 126.00 | 3.19 | 8.99 | 1.16 | 5.81 | 0.84 | |
| | XGZ03 | 致密块状磷矿石 | 31.60 | 34.50 | 72.00 | 10.50 | 47.70 | 11.55 | 2.52 | 15.15 | 2.27 | 15.30 | 132.00 | 3.37 | 9.51 | 1.22 | 6.28 | 0.89 | |
| 底板 | XGZ02 | 白云岩 | 4.17 | 15.40 | 35.20 | 4.27 | 20.00 | 5.36 | — | 5.98 | 0.85 | 5.20 | 36.50 | 1.09 | 2.90 | 0.36 | 1.91 | 0.30 | |
| | XGZ01 | 白云岩 | 0.41 | 3.50 | 6.80 | 0.91 | 4.10 | 1.26 | — | 1.08 | 0.16 | 0.92 | 5.60 | 0.17 | 0.45 | 0.06 | 0.36 | 0.07 | |

注:P₂O₅ (%)和稀土元素(10⁻⁶)为质量分数;“—”指稀土元素含量低于 ICP-MS 稀土元素检测限。

表 2 玉华磷矿床岩矿石稀土元素相关参数

Table 2 Related parameters of rare earth elements (10^{-6}) in ore or rock from Yuhua phosphate deposit

| 组 | 分层 | 样品编号 | 样品类型 | LREE | HREE | Σ REY | LREE/HREE | Y/ Σ REY | Ce_{anom} | La_N/Sm_N | La_N/Yb_N |
|------------------|-------|-------|---------|--------|--------|--------------|-----------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| 陡 山 沱 组 | 顶板 | XGZ28 | 白云岩 | 16.38 | 9.84 | 26.22 | 1.66 | 0.26 | -0.26 | 0.54 | 1.00 |
| | | XGZ27 | 叶片状磷矿石 | 209.46 | 105.59 | 315.05 | 1.98 | 0.24 | -0.27 | 0.73 | 1.49 |
| | | XGZ26 | 致密块状磷矿石 | 59.96 | 45.70 | 105.66 | 1.31 | 0.30 | -0.21 | 0.44 | 0.79 |
| | | XGZ25 | 致密块状磷矿石 | 73.74 | 61.13 | 134.87 | 1.21 | 0.32 | -0.21 | 0.39 | 0.72 |
| | | XGZ24 | 致密块状磷矿石 | 88.28 | 73.12 | 161.40 | 1.21 | 0.32 | -0.21 | 0.39 | 0.75 |
| | | XGZ23 | 致密块状磷矿石 | 150.39 | 132.12 | 282.51 | 1.14 | 0.33 | -0.21 | 0.37 | 0.68 |
| | | XGZ22 | 叶片状磷矿石 | 89.42 | 87.26 | 176.68 | 1.02 | 0.35 | -0.22 | 0.36 | 0.59 |
| | b 矿层 | XGZ21 | 条带状磷矿石 | 60.53 | 57.81 | 118.34 | 1.05 | 0.34 | -0.24 | 0.40 | 0.63 |
| | | XGZ20 | 致密块状磷矿石 | 78.27 | 85.18 | 163.45 | 0.92 | 0.38 | -0.24 | 0.37 | 0.59 |
| | | XGZ19 | 致密块状磷矿石 | 55.21 | 61.10 | 116.31 | 0.90 | 0.38 | -0.28 | 0.42 | 0.54 |
| | | XGZ18 | 致密块状磷矿石 | 68.22 | 81.98 | 150.20 | 0.83 | 0.39 | -0.29 | 0.37 | 0.48 |
| | | XGZ17 | 叶片状磷矿石 | 54.21 | 58.74 | 112.95 | 0.92 | 0.36 | -0.21 | 0.36 | 0.41 |
| | | XGZ16 | 叶片状磷矿石 | 214.85 | 163.84 | 378.69 | 1.31 | 0.29 | -0.15 | 0.40 | 0.55 |
| | | XGZ15 | 叶片状磷矿石 | 38.11 | 29.98 | 68.09 | 1.27 | 0.31 | -0.15 | 0.41 | 0.73 |
| | | XGZ14 | 硅质岩 | 2.24 | 1.14 | 3.38 | 1.96 | 0.21 | -0.06 | 0.73 | 0.89 |
| | G 夹层 | XGZ13 | 白云岩 | 0.81 | 0.90 | 1.71 | 0.90 | 0.35 | -0.10 | 0.29 | 0.11 |
| | | XGZ12 | 白云岩 | 1.96 | 0.91 | 2.87 | 2.15 | 0.21 | -0.07 | 0.97 | 1.11 |
| | | XGZ11 | 条纹状磷矿石 | 78.90 | 74.93 | 153.83 | 1.05 | 0.34 | -0.08 | 0.49 | 0.42 |
| | | XGZ10 | 条带状磷矿石 | 53.06 | 47.68 | 100.74 | 1.11 | 0.33 | -0.09 | 0.54 | 0.43 |
| | | XGZ09 | 致密块状磷矿石 | 134.69 | 137.37 | 272.06 | 0.98 | 0.36 | -0.09 | 0.50 | 0.42 |
| | | XGZ08 | 致密块状磷矿石 | 126.20 | 124.80 | 251.00 | 1.01 | 0.35 | -0.09 | 0.49 | 0.42 |
| | a 矿层 | XGZ07 | 致密块状磷矿石 | 179.50 | 176.27 | 355.77 | 1.02 | 0.35 | -0.09 | 0.45 | 0.42 |
| | | XGZ06 | 致密块状磷矿石 | 181.93 | 187.61 | 369.54 | 0.97 | 0.36 | -0.09 | 0.43 | 0.44 |
| | | XGZ05 | 致密块状磷矿石 | 162.26 | 170.67 | 332.93 | 0.95 | 0.37 | -0.10 | 0.45 | 0.47 |
| | | XGZ04 | 致密块状磷矿石 | 165.73 | 177.08 | 342.81 | 0.94 | 0.37 | -0.10 | 0.45 | 0.45 |
| | | XGZ03 | 致密块状磷矿石 | 178.77 | 185.99 | 364.76 | 0.96 | 0.36 | -0.07 | 0.43 | 0.44 |
| | 底板 | XGZ02 | 白云岩 | 80.23 | 55.09 | 135.32 | 1.46 | 0.27 | -0.02 | 0.42 | 0.60 |
| | XGZ01 | 白云岩 | 16.57 | 8.87 | 25.44 | 1.87 | 0.22 | -0.07 | 0.40 | 0.72 | |

注: $Ce_{anom} = \lg[(3Ce_N)/(2La_N + Nd_N)]$