

贵州织金早寒武世磷块岩中稀土富集机制

何珊¹⁾, 夏勇²⁾, 李瑞红¹⁾, 杨海英³⁾, 吴盛炜⁴⁾

1) 中国地质调查局廊坊自然资源综合调查中心, 河北廊坊, 065000;

2) 中国科学院地球化学研究所, 贵阳, 550081;

3) 云南大学地球科学学院, 昆明, 650500; 4) 江西省地质调查勘查院, 南昌, 330009

关键词: 磷块岩; 稀土; 富集机制; 贵州织金

稀土元素和钇(REY)是极其重要的战略资源, 被誉为“工业维生素”(蒋训雄等, 2011), 随着科技的进步和应用技术的不断突破, 稀土氧化物的价值越来越大, 全球市场对稀土(尤其是重稀土)的需求量与日俱增。我国是世界上稀土资源最丰富的国家, 白云鄂博稀土矿床和华南离子吸附粘土型矿床提供了世界 REY 产量的 95%以上(Emsbo et al., 2015)。

1 地质背景

贵州织金地区位于扬子板块西南缘, 寒武纪早期为一碳酸盐沉积台地, 含稀土磷块岩产出于早寒武世的地层中, 为海相沉积的磷块岩。近年来, 织金地区磷块岩中的稀土资源作为一种新型的稀土资源逐渐进入了人们的视野, 据贵州省地质矿产勘查开发局 104 地质大队 2015 年提交的《贵州省织金地区磷(稀土)矿整装勘查报告》, 织金地区稀土氧化物(RE_2O_3)资源量超过 350 万吨, RE_2O_3 平均品位达到 0.1036%, 尤其其中的重稀土资源非常丰富, Y_2O_3 资源量达 123.72 万吨, 其平均品位为 0.0371%, 可作为伴生资源进行开采。磷块岩中的稀土研究程度较低, 但是越来越多研究表明, 这类矿床有着巨大的资源潜力, 也越来越受到关注。

2 典型剖面及方法

研究选取了织金磷块岩 4 个典型剖面, LFC 剖面、GS 剖面、LJZ 剖面为野外露头剖面, ZKX002 为钻孔样, LFC 和 GS 剖面分别属于织金新华磷矿

戈仲伍矿段和高山矿段, LJZ 剖面属于织金李家寨磷矿。所采样品产出于下寒武统戈仲伍组地层中, 主要岩性为白云质磷块岩和含磷白云岩。并选取同时代昆阳磷矿 KYP 剖面作为对比研究, KYP 剖面位于云南昆阳磷矿采矿区, 样品主要为白云质磷块岩, 产出于下寒武统梅树村组中谊村段。运用 LA-ICP-MS、ICP-MS、碳、氧同位素分析以及总碳含量(TOC)分析等技术对全岩样品以及磷灰石和白云石进行研究。

3 稀土富集机制

笔者等认为织金地区早寒武世磷块岩中稀土富集机制主要为:

(1) 织金地区磷灰石中的 ΣREY (平均 $2010.31 \mu\text{g/g}$) 远高于昆阳磷块岩的 ΣREY (平均 $264.29 \mu\text{g/g}$); 织金地区胶结物白云石中的 ΣREY (平均 $58.06 \mu\text{g/g}$) 也远高于昆阳磷块岩的 ΣREY (平均 $2.08 \mu\text{g/g}$), 表明 REY 先在孔隙水中形成富集, 进而在磷灰石中富集。

(2) 两地磷灰石稀土元素呈现负 Ce 异常, 结合其类似于海相碳酸盐的碳、氧同位素组成, 表明织金和昆阳整体都处于氧化的沉积环境。氧化还原敏感元素 V/Ni、V/Cr 值显示织金地区存在氧化—次氧化—还原的动荡环境, 而昆阳则处于单一且稳定的氧化环境, 暗示氧化还原环境对 REY 富集的制约。

(3) Mo/TOC 表明织金地区处于相对局限的缓坡盆沉积环境中, 与广海连接性较差; 而昆阳地区处于碳酸盐岩沉积台地边缘, 地形较平坦, 与广

注: 本文为贵州省基础性公益性地质项目(编号: 2016-09-1), 基金委-贵州省喀斯特科学研究中心项目(编号: U1812402)和国家自然科学基金资助项目(编号: 92062221)的成果。

收稿日期: 2023-12-10; 改回日期: 2024-01-10; 责任编辑: 方向。DOI: 10.16509/j.georeview.2024.sl.029

作者简介: 何珊, 女, 1992 年生, 博士, 主要从事磷块岩、地球化学研究; Email:heshan_ynu@163.com。

海的连接性较强。通过对比表明, 沉积古地理位置对 REY 富集可能起到重要作用。

(4) 织金磷块岩的 $\text{La}_N/\text{Sm}_N\text{-La}_N/\text{Yb}_N$ 图表明早期成岩过程中发生了 REY 的吸附作用, 其后 REY 以类质同像进入磷灰石中, 指示了成岩作用对 REY 富集的控制作用。

REY 在磷灰石中的富集经历了复杂的过程, 铁氧化物 (Zhang Hongjie et al., 2022)、成岩作用 (Reynard et al., 1999; He Shan et al., 2022; Yang Haiying et al., 2022)、古地理条件 (许建斌, 2019)、生物作用 (张杰等, 2004; Yang Haiying et al., 2019) 都被认为对 REY 的富集起到了作用, 但 REY 在磷块岩中具体的富集过程和主要控制因素仍然有待深入研究。

4 结论

根据以上研究, 初步总结了 REY 富集过程, 认为织金地区磷块岩中 REY 富集可能经历了以下 3 个阶段:

(1) 富含 P 和 REY 的底层海水上涌, 在缓坡滩前缘堆积, 海水处于完全氧化状态, 温度适宜, 微生物和小壳生物活动, 海水 P 浓度高。通过小壳动物和微生物作用, 以及 P 的化学沉淀, 形成初始的 P 沉积, 此时可能在氧化还原界面上有一定的 REY 富集, 但是被持续加入的底水稀释。

(2) 在越来越强烈的洋流和海浪的作用下, 原生的胶磷矿向缓坡盆方向搬运, 在缓坡盆前缘, 形成一层厚度较薄的磷沉积。此时的孔隙水中, 已可以形成较高浓度的 REY。

(3) 未沉积的或未被压实的胶磷矿继续向缓坡盆迁移, 在靠近缓坡盆中心的地带形成较厚的磷沉积, 在搬运过程中, 由于搬运距离不同, 胶磷矿呈现出不同的形状。在局限盆地中, 动荡的水体形成了波动的氧化还原环境, 促进了铁的氧化还原循环, 导致孔隙水中 REY 的大量富集。在早期成岩阶段 REY 首先吸附于胶磷矿之上, 再通过类质同像进入胶磷矿重结晶形成的碳氟磷灰石中富集。

参考文献/References

- 蒋训雄, 冯林永. 2011. 磷矿中伴生稀土资源综合利用. 中国人口·资源与环境, 21: 195~199.
- 许建斌, 肖加飞, 杨海英, 夏勇, 吴盛伟, 谢卓君. 2019. 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. 矿物学报, 39(4): 371~379.
- 张杰, 张覃, 陈代良. 2004. 贵州织金新华含稀土磷矿床稀土元素地球化学研究. 地质与勘探, 40(1): 41~44.
- Emsbo P, McLaughlin P I, Breit G N, Edward A, Alan E. 2015. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis? Gondwana Research, 27(2): 776~785.
- He Shan, Xia Yong, Xiao Jiafei, Daniel G, Xie Zhuojun, Tan Qinqing, Yang Haiying, Guo Haiyan, Wu Shengwei, Gong Xingxiang. 2022. Geochemistry of REY-Enriched Phosphorites in Zhijin Region, Guizhou Province, SW China: Insight into the Origin of REY. Minerals, 12(4): 408.
- Reynard B, Lecuyer C, Grandjean P. 1999. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. Chemical Geology, 155(3~4): 233~241.
- Yang Haiying, Xiao Jiafei, Xia Yong, Xie Zhuojun, Tan Qinqing, Xu Jianbin, Guo Haiyan, He Shan, Wu Shengwei. 2019. Origin of the Ediacaran Weng'an and Kaiyang phosphorite deposits in the Nanhua basin, SW China. Journal of Asian Earth Sciences, 182: 103931.
- Yang Haiying, Xiao Jiafei, Xia Yong, Zhao Zhifang, Xie Zhuojun, He Shan, Wu Shengwei. 2022. Diagenesis of Ediacaran-early Cambrian phosphorite: Comparisons with recent phosphate sediments based on LA-ICP-MS and EMPA. Ore Geology Reviews, 144: 104813.
- Zhang Hongjie, Fan Haifeng, Wen Hanjie, Han Tao, Zhou Ting, Xia Yong. 2022. Controls of discrepant REY enrichment in the early Cambrian phosphorites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 324: 117~139.

HE Shan, XIA Yong, LI Ruihong, YANG Haiying, WU Shengwei : The enrichment mechanism of rare earth element in the early Cambrian phosphorite in Zhijin, Guizhou Province

Keywords: phosphorite; rare earth element; enrichment mechanism; Zhijin