

doi: 10.12029/gc20221027003

刘林, 王大钊, 陈爱章, 蔡雄威. 2024. 湖北宜昌磷矿伴生稀土元素分布规律、赋存状态及其开发利用前景分析[J]. 中国地质, 51(2): 525–546.
Liu Lin, Wang Dazhao, Chen Aizhang, Cai Xiongwei. 2024. Distribution, occurrence and exploration prospect of associated rare earth elements in Yichang phosphate deposit, Hubei Province[J]. Geology in China, 51(2): 525–546(in Chinese with English abstract).

湖北宜昌磷矿伴生稀土元素分布规律、赋存状态 及其开发利用前景分析

刘林¹, 王大钊², 陈爱章¹, 蔡雄威¹

(1. 中南冶金地质研究所, 湖北 宜昌 443001; 2. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013)

摘要:【研究目的】湖北省宜昌磷矿中伴生有稀土元素, 研究其分布规律及赋存状态, 对稀土元素的回收利用具有重要意义, 其作为伴生矿产的综合利用将成为未来稀土矿的重要来源。【研究方法】本文以含稀土磷块岩为主要研究对象, 在系统取样的基础上, 开展岩矿鉴定、全岩地球化学分析、XRD 衍射分析、SEM 观察、LA-ICP-MS 测试等工作。【研究结果】磷块岩中稀土元素总量 $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ 为 $63.5\times10^{-6}\sim271.8\times10^{-6}$, 不同层位或不同岩性的磷块岩中稀土元素含量有所差异。【结论】稀土元素含量受岩性控制明显, 由白云岩→白云质磷块岩→致密块状磷矿石→泥质条带磷块岩→泥岩, 含量逐渐升高。微量元素反映出宜昌磷矿的古气候以干热为主, 西北部略表现出温暖湿润特点; Ce 异常、V/Ni 和 Y/Ho 比值反映海水中 EH 条件从底部到顶部, 即从 Ph_2 成磷期到 Ph_1 成磷期, 形成水体环境逐渐氧化。宜昌磷矿中稀土元素总量整体较低, 且泥岩较磷块岩中含量高, 表明吸附态稀土较类质同象稀土含量高。宜昌伴生稀土磷矿资源丰富, 利用合理的技术对稀土元素进行综合回收, 对宜昌磷矿资源的合理利用和经济发展有重要意义。

关键词: 磷矿; 伴生稀土; 分布规律; 赋存状态; 开发利用前景; 矿产勘查工程; 宜昌; 湖北

创 新 点: 首次系统研究湖北省宜昌磷矿伴生稀土元素的含量及其地质特征, 总结稀土元素分布规律, 并查明了稀土元素在含磷岩系中的赋存状态, 对磷尾矿综合利用有重要的参考价值。

中图分类号: P619.2 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2024)02-0525-22

Distribution, occurrence and exploration prospect of associated rare earth elements in Yichang phosphate deposit, Hubei Province

LIU Lin¹, WANG Dazhao², CHEN Aizhang¹, CAI Xiongwei¹

(1. Central South Institute of Metallurgical Geology, Yichang 443001, Hubei, China; 2. State Key Laboratory of Nuclear Resource and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China)

Abstract: This paper is the result of mineral exploration engineering.

[Objective] The Yichang phosphate ore in Hubei Province contains associated rare earth elements. Studying their distribution patterns and occurrence states is of significant importance for the recycling and utilization of rare earth elements. Additionally, the comprehensive utilization of associated minerals is expected to become a crucial source for future rare earth ores. **[Methods]** This

收稿日期: 2022-10-27; 改回日期: 2023-03-05

基金项目: 湖北省自然科学基金项目(2019CFB551)资助。

作者简介: 刘林, 男, 1990 年生, 助理研究员, 主要从事地质矿产研究; E-mail: 615787470@qq.com。

通讯作者: 王大钊, 男, 1991 年生, 博士, 助理研究员, 主要从事矿床学研究; E-mail: wangdazhao@ecut.edu.cn。

study primarily focuses on rare earth-containing phosphate rocks. Based on systematic sampling, analyses including rock and mineral identification, whole-rock geochemical analysis, XRD diffraction analysis, SEM observation, and LA-ICP-MS testing are carried out. **[Results]** The total rare earth element content ($\Sigma\text{REE}+\text{Y}$) in phosphate rock ranges from 63.5×10^{-6} to 271.8×10^{-6} . There are variations in rare earth element contents among different layers or rock types of phosphate rock. **[Conclusions]** The content of rare earth elements is notably controlled by rock types, with an increase from dolomite $\rightarrow$ dolomitic phosphorite $\rightarrow$ dense massive phosphorite $\rightarrow$ argillaceous banded phosphorite to mudstone. Trace elements compositions reflect the ancient climate of the Yichang phosphate deposits, characterized mainly by a dry and hot climate, with a slightly warm and humid characteristic in the northwest. Ce anomaly, V/Ni and Y/Ho ratio reflect the oxidation of seawater conditions from the bottom to the top, corresponding to the the Ph_2^2 to the Ph_1^3 phosphogenesis periods. The total rare earth elements content in the Yichang phosphate deposit are relatively low, and mudstone has higher content compared to phosphate rocks, indicating a higher concentration of adsorbed rare earth elements than the isomorphic rare earth elements. The rare earth resources associated with the Yichang phosphate deposit can be comprehensively recovered using appropriate technologies, holding significant importance for the rational utilization of the Yichang phosphate ore resources and economic development.

Key words: phosphate deposit; associated rare earth elements; distribution law; occurrence state; development and utilization prospects; mineral exploration engineering; Yichang; Hubei Province

Highlights: The first systematic study of the content and geological characteristics of associated rare earth elements in the Yichang phosphate deposit, Hubei Province. The study summarizes the distribution patterns of rare earth elements and identifies their occurrence states in phosphate rock series, providing valuable references for the comprehensive utilization of phosphorus tailings.

About the first author: LIU Lin, male, born in 1990, assistant researcher, engaged in the study of mineral resources; E-mail: 615787470@qq.com.

About the corresponding author: WANG Dazhao, male, born in 1991, doctor, assistant researcher, engaged in the study of mineral deposits research; E-mail: wangdazhao@ecut.edu.cn.

Fund support: Supported by Hubei Natural Science Foundation (No.2019CFB551).

1 引 言

稀土是世上新材料工业、现代高科技产业和国防工业发展的重要战略性资源,特别是稀土具有优异的光、电、磁、超导等性能,对提高材料性能效果显著,因此,稀土被称为“工业味精”、“新材料之母”。稀土除了以独立的稀土矿资源存在外,还广泛伴生在其他金属、非金属矿中,最主要的稀土伴生资源有磷矿和铝土矿,开展伴生稀土的综合回收对开辟稀土新来源,实现稀土矿保护性开发十分必要。相对而言,磷矿中稀土含量更高,伴生稀土元素综合回收更有意义,磷矿将成为仅次于独立稀土矿的伴生稀土矿,有可能成为未来重要的稀土来源(李维等, 2015; Huang et al., 2021; Wang et al., 2021; 李文昌等, 2022)。

宜昌磷矿是我国重要磷矿出产和工业基地,储量占全国第一,但大部分为中低品位矿石,采富弃贫不但造成资源的巨大浪费而且造成严峻的环保问题。本文通过对宜昌磷矿伴生稀土元素的分布规

律和赋存形式分析研究,为稀土的回收利用提供依据,为中低品位磷矿的高效利用提供新的利用方向。

2 地质背景

宜昌磷矿区位于上扬子古陆鄂中褶皱区黄陵基地的北东缘,由太古宙—元古代中浅变质岩、中酸性杂岩体组成的结晶基底和震旦纪—三叠纪沉积盖层组成(Zhang et al., 2020),磷矿赋存于盖层下震旦统陡山沱组,含磷岩系发育地段主要在黄陵断穹北翼及东翼,呈北东—南西向弧形展布,绵延 70 km,总面积达 400 km²(图 1)。

含磷岩系陡山沱组岩(矿)石组合为一套含硅锰质白云岩—黑色云质泥岩—磷块岩—白云岩。含磷岩系底界一般以区域性稳定的“含锰白云岩,白云质底砾岩”为标志,角度不整合于前震旦系基底岩系之上;顶界一般以深色厚层泥晶云岩夹紫红色的白云质页岩、砂屑磷块岩顶面为界,上覆地层为上震旦统灯影组厚层粉晶云岩。根据陡山沱组岩性组合差异,可划分为 4 段(Z_1d^1 、 Z_1d^2 、 Z_1d^3 、 Z_1d^4),

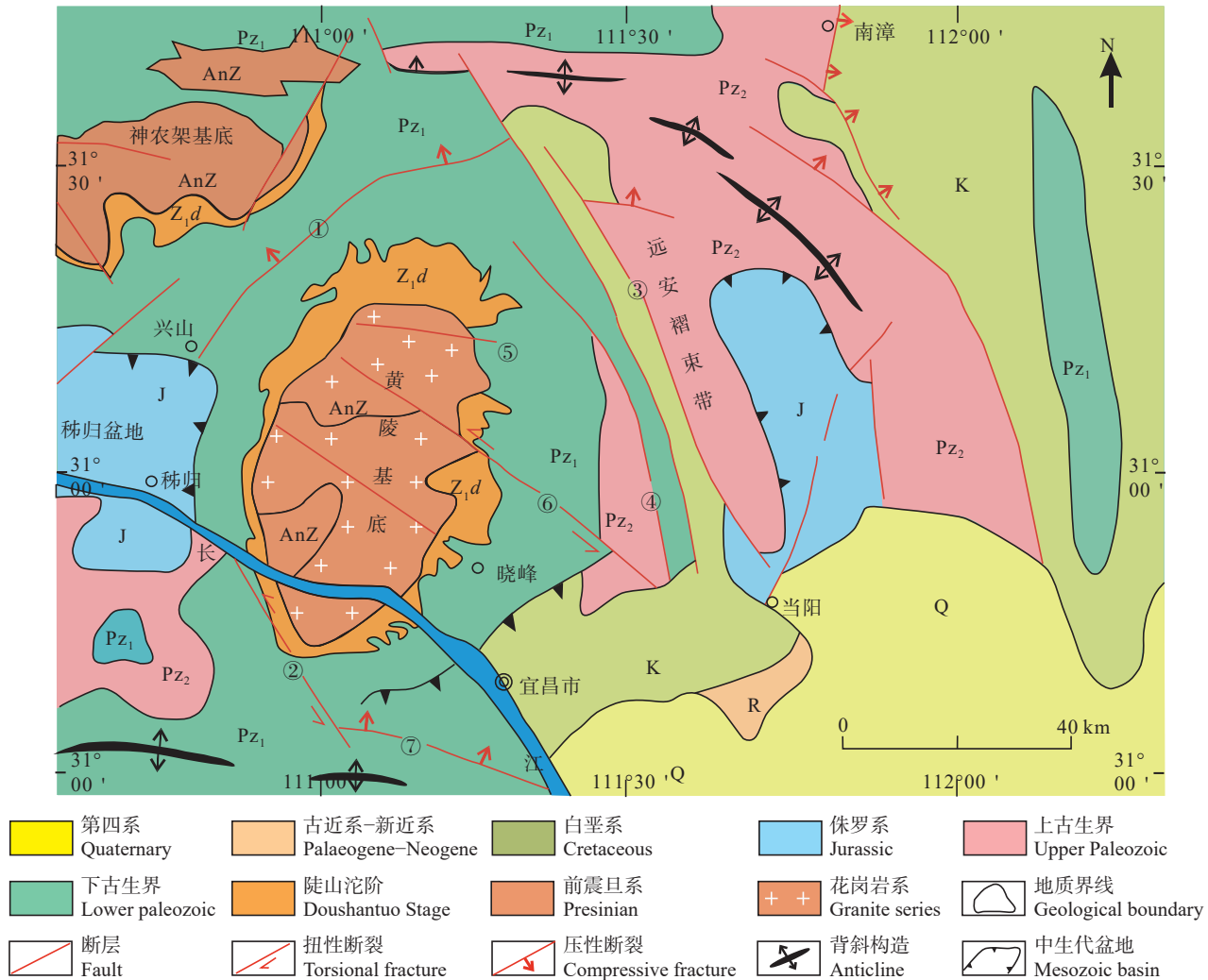


图 1 宜昌磷矿区域地质构造图(据刘林和蔡雄威, 2018 修改)

①—新化断裂; ②—仙女山断裂; ③—远安东部断裂; ④—远安西部断裂; ⑤—樟村坪断裂; ⑥—雾渡河断裂; ⑦—天阳坪断裂

Fig.1 Regional geological tectonic map of Yichang phosphate deposit (modified from Liu Lin and Cai Xiongwei, 2018)

①—Xinhua Fault; ②—Xiannvshan Fault; ③—Yuan'an East Fault; ④—Yuan'an West Fault; ⑤—Zhangcunping Fault; ⑥—Wuduhe Fault; ⑦—Tianyangping Fault

标志层明显(杨刚忠等, 2010; 图 2)。宜昌磷矿在区域上出现 6 个磷矿层(杨刚忠等, 2008), 由上而下分别赋存于寒武系牛蹄塘组底部(Ph_6)、上震旦统灯影组第二岩性段的底部(Ph_5)、下震旦统陡山沱组的百果园段(Ph_4)、王丰岗段(Ph_3)、胡集段(Ph_2)和樟村坪段(Ph_1), 其中第三、四、五、六磷(矿)层因分布不稳定、厚度薄、品位低, 不具工业意义, 第一、第二磷(矿)层为主要含矿层位, 地质特征分述如下:

Ph_1 磷层位于陡山沱组第一岩性段中部, 为一套底砾岩-硅质白云岩-黑色云质泥岩-磷块岩-白云岩建造; 根据岩性组合又分 Ph_1^1 、 Ph_1^2 和 Ph_1^3 , 其

间为黑色含磷页岩泥岩所隔, 由下而上, 岩性主要为黑色泥岩-磷矿层-灰色白云岩。

Ph_2 磷层位于陡山沱组第二岩性段底部, 为一套含云质、硅质磷块岩-白云岩建造, 岩性由砂屑磷块岩、致密条带磷块岩夹白云岩团块、硅质团块组成。宜昌磷矿北部地区 Ph_2 矿层变厚, 为矿集区北部主要工业矿层, 根据沉积规律, 又分为 Ph_2^1 、 Ph_2^2 两个矿层, 主要为致密块状及条带状磷块岩。

研究区古地理位置处于扬子陆表海域的中段北部, 磷矿主要分布于浅海台地边缘潟湖-潮坪亚相和浅海台地台坪亚相(图 3), 而远离潟湖(海湾)外潮坪(近岸)亚相, 由于磷质供给条件差, 逐渐变成

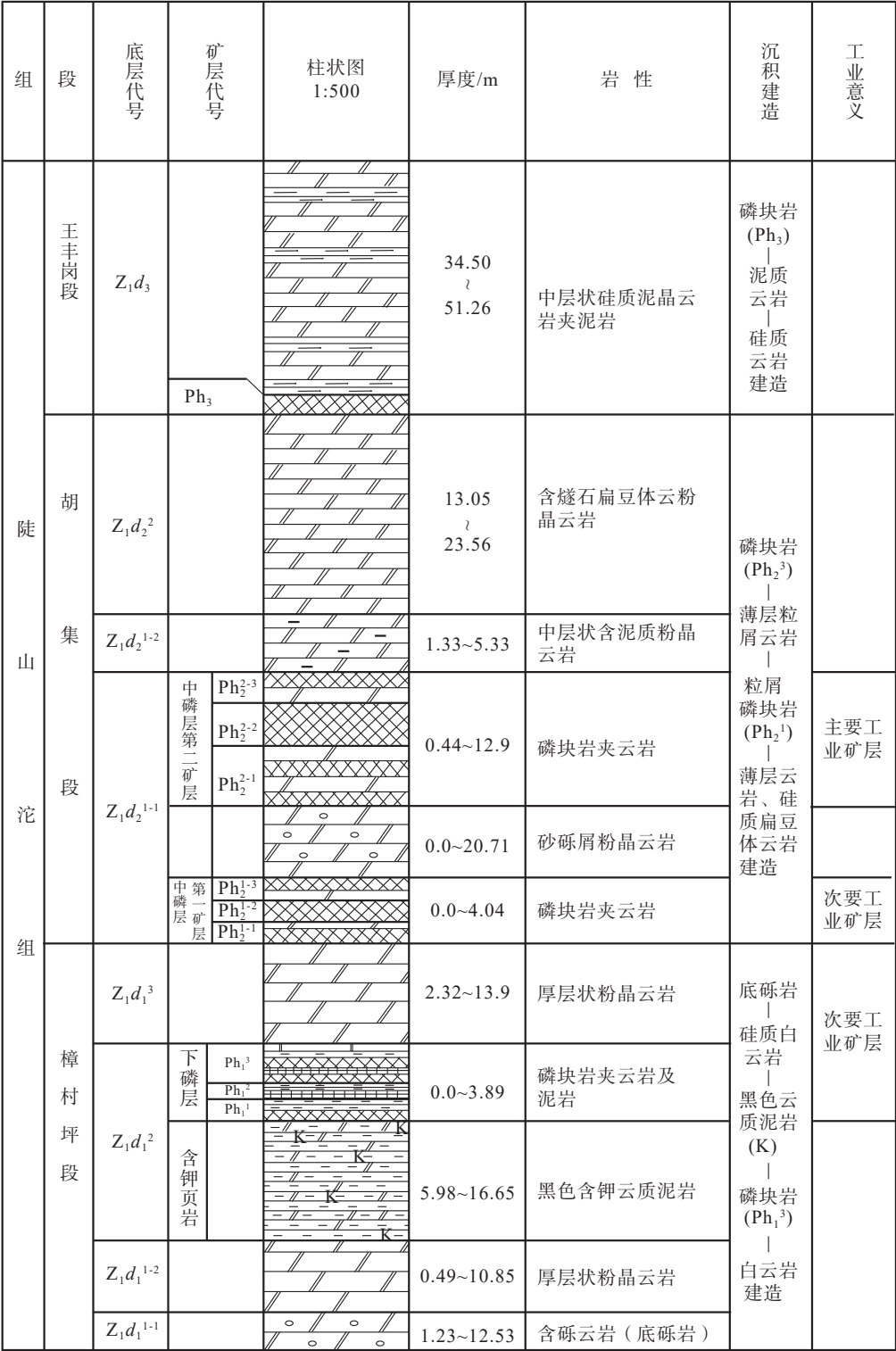


图 2 宜昌磷矿含磷岩系柱状图(据杨刚忠等, 2008 修改)
Fig.2 Histogram of phosphate rock series in Yichang phosphate deposit (modified from Yang Gangzhong et al., 2008)

无磷区或仅见磷(矿化)条带。在垂向上陡山沱组下磷层(Ph_1)为黑色页岩-磷块岩建造,属潟湖-潮坪亚相沉积,早期为半封闭、宁静的潟湖沉积(含钾页岩),后期演变为潟湖-潮坪亚相(Ph_1^{3-1})及潮间-潮

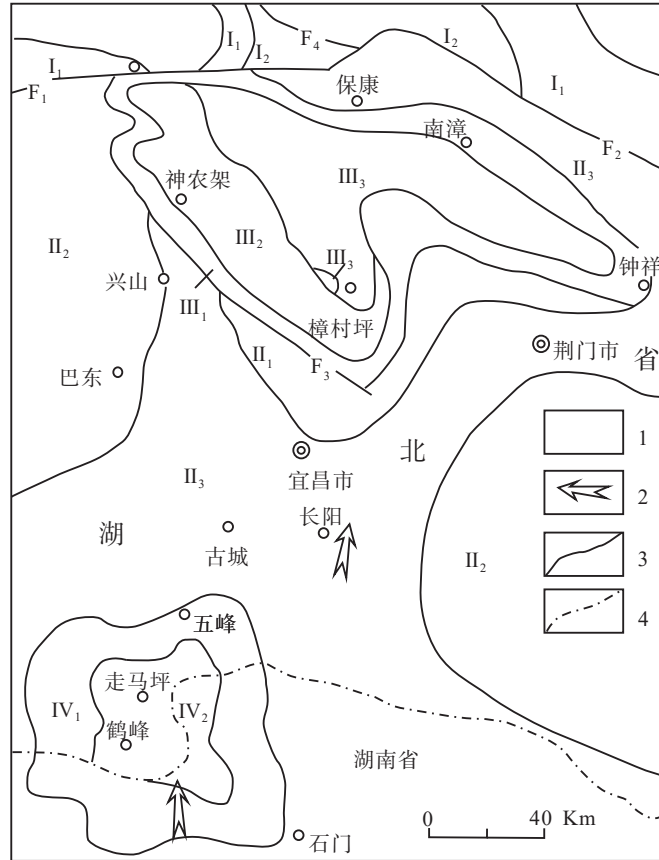


图 3 鄂西陡山沱期岩相古地理图(据杨刚忠等, 2010 修改)

1—古陆、古岛; 2—海侵方向; 3—岩相古地理界线; 4—省界; F₁—青峰大断裂; F₂—襄樊—广济大断裂; F₃—雾渡河大断裂; F₄—白河—谷城大断裂; I₁—滨岸潮坪亚相; I₂—滨岸潮坪(内潮坪)鲕滩亚相; II₁—浅海盆地边缘相; II₂—浅海盆地碳酸盐岩泥(页)岩亚相; II₃—浅海盆地碳酸盐岩亚相; III₁—浅海台地边缘斜坡相; III₂—浅海台地边缘泄湖—潮坪亚相; III₃—浅海台地台坪亚相; IV₁—晚期浅海台地斜坡相; IV₂—晚期浅海台地台坪相

Fig. 3 Lithofacies palaeogeography map of Doushantuo period in Western Hubei (modified from Yang Zhonggang et al., 2010)

1—Archicontinent; 2—Transgressive direction; 3—Lithofacies palaeogeography boundary; 4—Provincial boundaries; F₁—Qingfeng Fault; F₂—Xiangfan—Guangji Fault; F₃—Wuduhe Fault; F₄—Baihe—Gucheng Fault; I₁—Shore tidal flat subfacies; I₂—Shore tidal flat (inner tidal flat) oolitic beach subfacies; II₁—Marginal facies of shallow sea basin; II₂—Carbonate mud (shale) subfacies in shallow sea basin; II₃—Carbonate subfacies in shallow sea basin; III₁—Shallow sea platform margin slope facies; III₂—Lake—tidal flat subfacies at the margin of shallow sea platform; III₃—Platform subfacies of shallow sea platform; IV₁—Late shallow sea platform slope facies; IV₂—Late shallow platform platform facies

坪亚相($Ph_1^{3-2} + Ph_1^{3-3}$); 中磷层(Ph_2)为硅质白云岩—磷块岩—白云岩建造, 属碳酸盐台地潮坪亚相(Ph_2^1)及潮间—潮坪亚相(Ph_2^2)。

3 采样及分析方法

本次从宜昌磷矿中选取 9 个具有代表性的矿区在坑道中进行采样, 第一磷层、第二磷层分别采取样品, 每个矿区按岩性差异分别采取顶板含磷白云岩、白云质条带磷块岩、泥质条带磷块岩、致密磷块岩以及底板含磷泥(页)岩等(图 4)。主量、微量、稀土元素分析样品 33 件, XRD 测试样品 6 件, LA-ICP-MS 测试 20 点, 其中磷灰石 14 点, 胶磷矿

3 点, 方解石 3 点。

所有样品的全岩主量、微量和稀土元素分析测试在澳实分析检测(广州)有限公司完成。使用 PW2424 型号 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定主量元素。使用 Agilent7900 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定微量、稀土元素。精密度控制相对偏差 $RD < 10\%$, 准确度控制相对误差 $RE < 10\%$ 。

磷矿石 XRD 全岩半定量分析在中国地质大学(北京)科学研究院实验中心完成, 测试仪器为粉晶 X 射线衍射仪, 连续扫面, 扫面速度: $10^\circ/\text{min}$, 狭缝: $IS(DS)=RSI(SS)=2/3^\circ$ 。

扫描电镜和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱

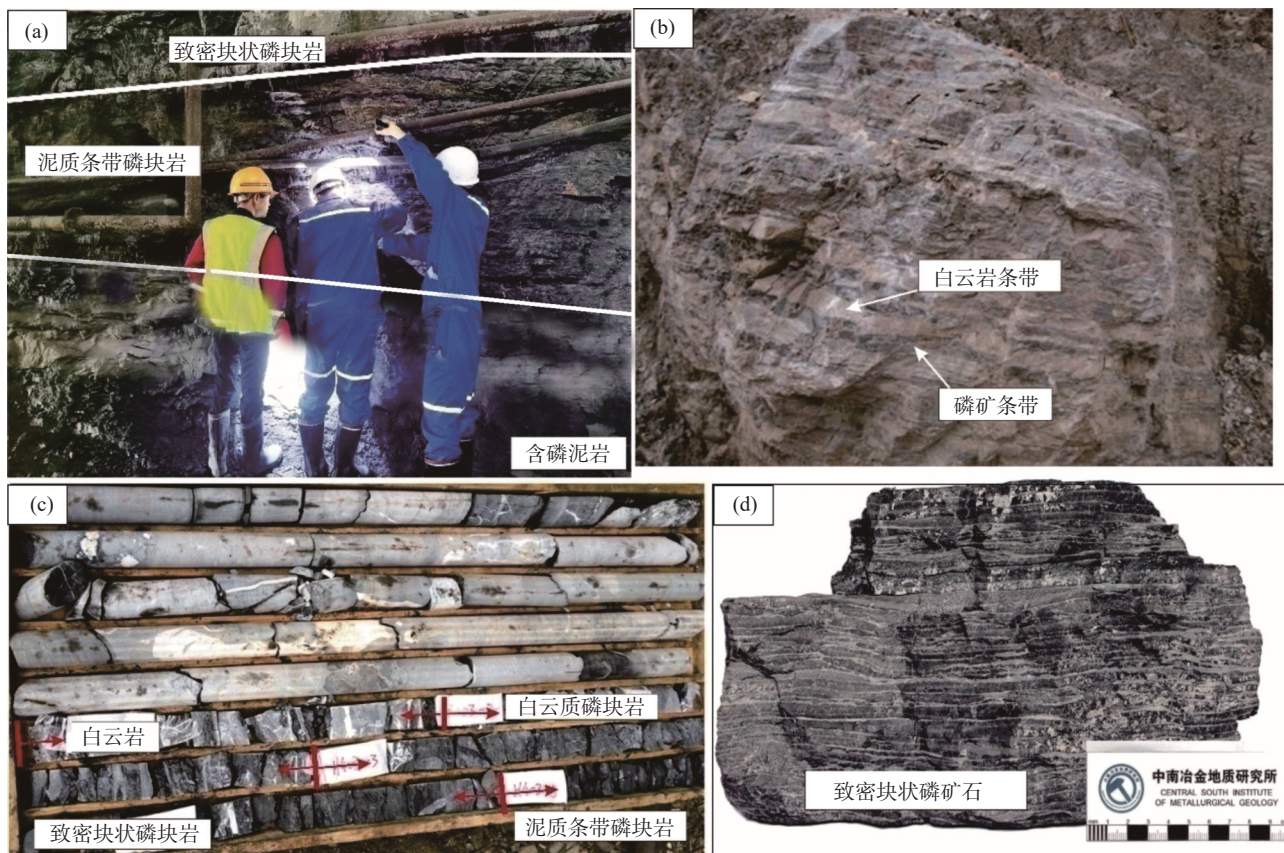


图4 磷矿石野外地质特征

a—含稀土磷矿层井下特征; b—白云质条带磷矿层野外露头; c—含稀土磷矿层岩心特征; d—致密块状磷矿石标本

Fig.4 Field geological features of phosphate rocks

a—Underground characteristics of rare earth phosphorous deposit; b—Field outcrop of dolomitic strip phosphate deposit; c—Core characteristics of phosphorous ore bed containing rare earth; d—Dense massive phosphate ore sample

分析(LA-ICP-MS)均在东华理工大学核资源与环境国家重点实验室完成。扫描电镜实验仪器为蔡司 Sigma 300 场发射扫描电子显微镜。LA-ICP-MS 测试实验仪器为 NWR femto 257 激光剥蚀系统和 PE NexION 1000 型 ICP-MS 质谱仪。工作波长 193 nm, 脉冲能量 200 mJ, 脉冲宽度 20 ns, 束斑半径 40 μm , 稀土元素检出限 $<0.1 \times 10^{-12}$ 。

4 分析结果

4.1 矿物学特征

宜昌磷矿主要矿石矿物为胶磷矿(磷灰石), 脉石矿物主要有石英、黏土矿物、方解石、白云石、长石、玉髓; 次为黄铁矿(风化后为褐铁矿)、炭质、重晶石, 并混入少量的有机质和岩屑等。胶磷矿石多为凝胶结构, 亦有砂屑结构, 团粒结构, 泥质结构, 微晶结构等, 条带状构造、块状构造(图 5)。

采用扫描电镜对磷矿石样品进行矿物微观研究, 测试可以看出(图 6, 表 1), 磷灰石类型主要为氟磷灰石 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 、碳氟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3[\text{F}, \text{C}]$, 呈团块状、不规则状被黏土矿物包裹, 或与黏土矿物呈条带状相互嵌生, 矿物边界清晰; 黏土矿物多呈条带状分布, 石英、方解石、白云石、钠长石、重晶石、黄铁矿等零星散布于黏土矿物中。因稀土含量偏低能谱分析中未显示, 仅在少数磷灰石样品中发现 Sc 元素, 含量约 6.1×10^{-4} 。

为查明磷矿石及含稀土泥岩的物相结构, 通过 XRD 衍射分析, 对矿石物相鉴定、全岩半定量分析等。由分析结果可以看出(表 1, 图 7), 矿石中主要载磷矿物为磷灰石, 泥质成分由长石、石英、伊利石等组成, 含少量方解石、白云石和黄铁矿等。

4.2 主量元素特征

磷块岩主量元素有 P_2O_5 、CaO、 SiO_2 、MgO 和

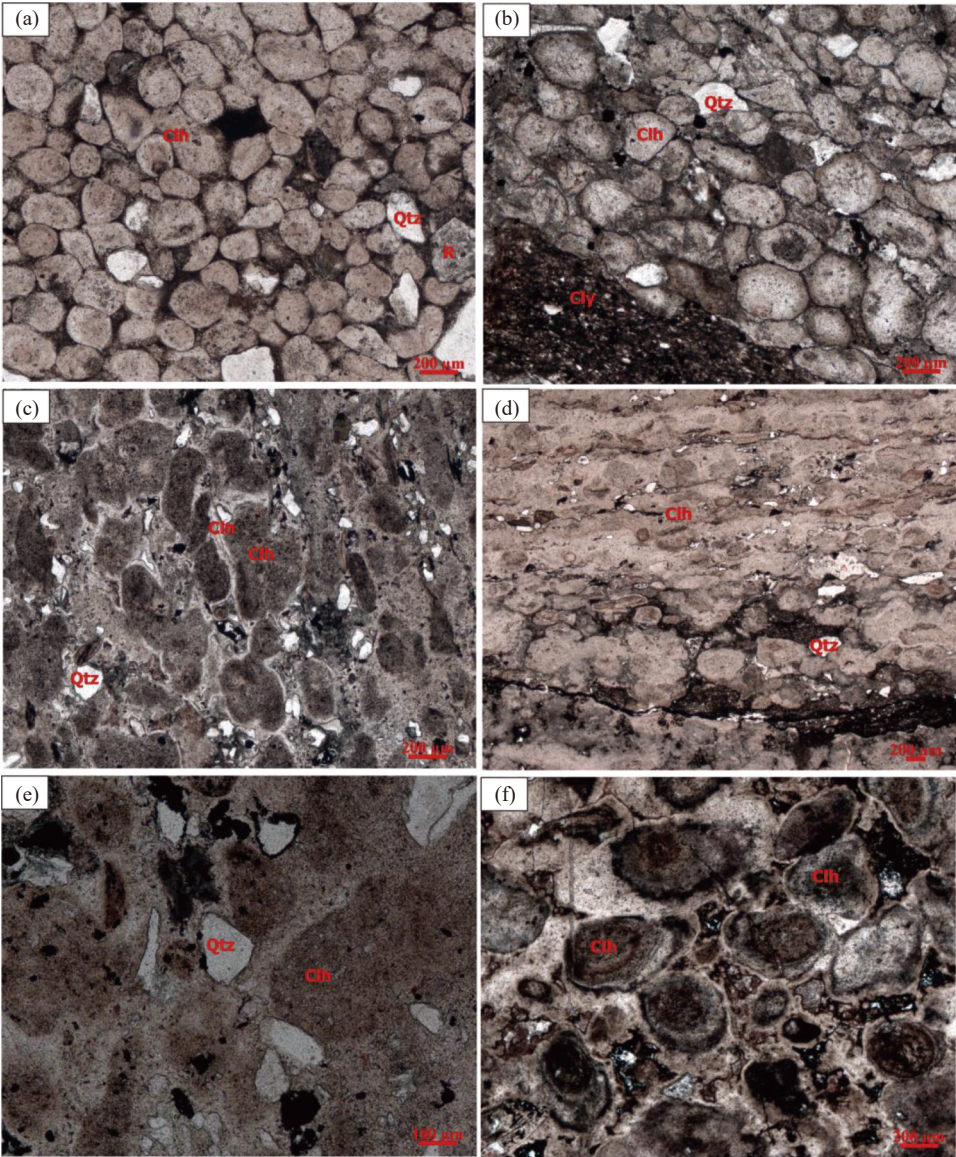


图 5 胶磷矿石显微镜下特征
a—团粒状胶磷矿，凝胶体；b—胶磷矿与泥质条带界线清晰；c—玉髓环绕胶磷矿生长；d—条带状胶磷矿；e—含磷泥岩，砂屑结构；f—泥质胶磷矿，凝胶结构、微晶结构；Clh—胶磷矿；Cly—黏土矿物；Qtz—石英
Fig.5 Microscopic characteristics of collophanite
a—Agglomerated phosphate rock, gel; b—Clear boundary between phosphate rock and argillaceous strip; c—Growth of chalcedony surrounding collophanite; d—Banded phosphate rock; e—Phosphorus-bearing mudstone, sand debris structure; f—Argillaceous collophanite, gel structure, microcrystalline structure; Clh—Collophanite; Cly—Clay minerals; Qtz—Quartz

Al₂O₃ 等，致密块状磷矿石 P₂O₅ 含量 25.7%~35.9%，平均 32.45%；CaO 含量 43.1%~53.2%，平均 47.65%；SiO₂ 含量 0.5%~11.8%，平均 7.06%；MgO 含量 0.38%~5.42%，平均 1.32%；Al₂O₃ 含量 0.05%~1.68%，平均 1.14%。泥质条带磷矿石 P₂O₅ 含量 16.75%~32.3%，平均 24.48%；SiO₂、Al₂O₃ 含量较高，其中 SiO₂ 平均含量 21.33%，Al₂O₃ 平均含量 4.71%；CaO、

MgO 含量与其他类型矿石差别不大。白云质条带磷矿石 P₂O₅ 含量一般 16.75%~30%，平均含量 22.39%（表 2，图 8）；除 MgO 含量偏高外，CaO、SiO₂、Al₂O₃ 含量与致密块状磷矿石类似。
磷矿石中 P₂O₅ 与 CaO 大致呈正相关（图 8a），说明磷块岩富集层位主要是以 P₂O₅ 和 CaO 构成的磷酸盐矿物。泥质条带磷矿石中 SiO₂ 含量高，来自

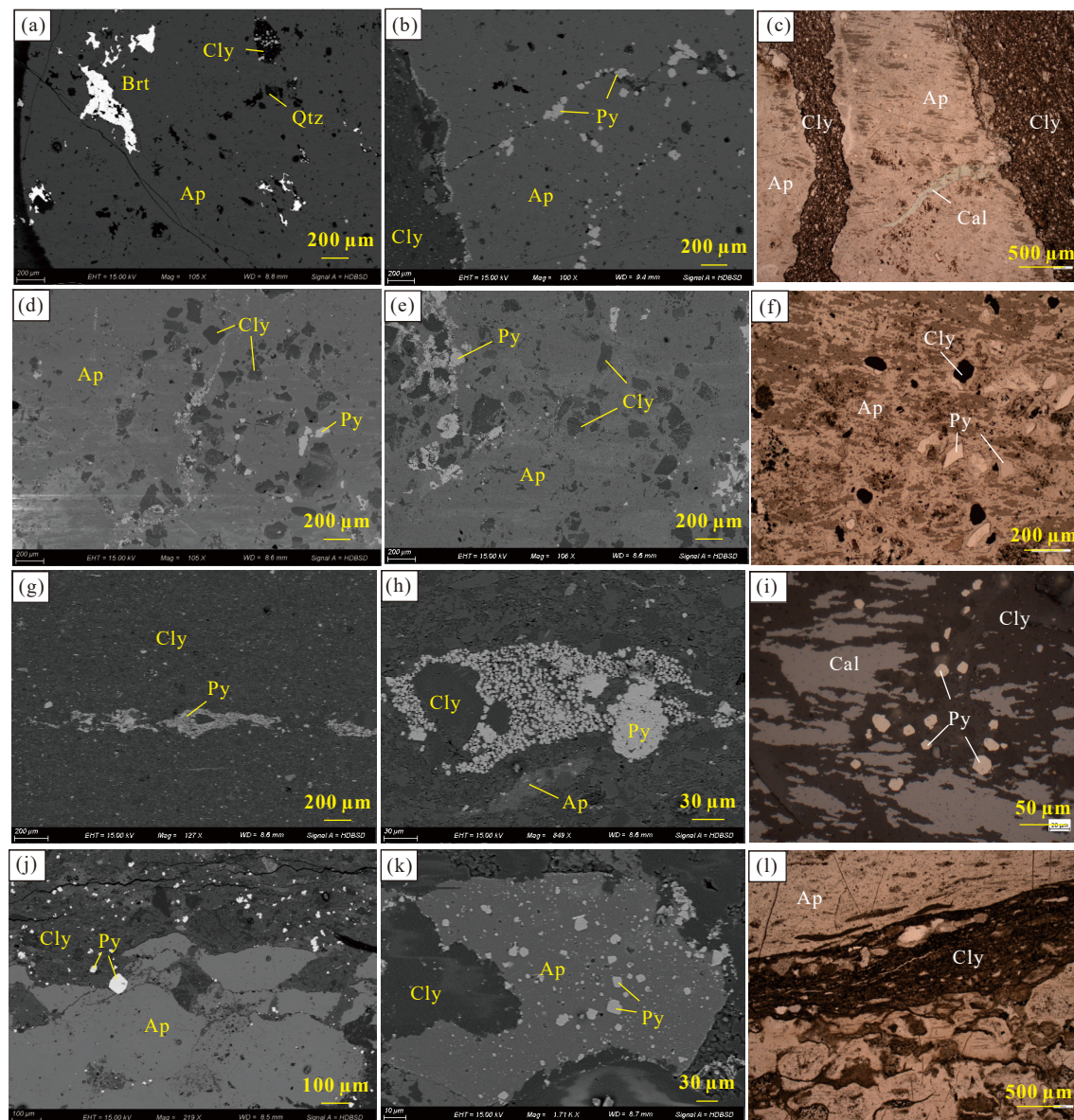


图6 磷块岩扫描电镜下矿物特征

a—块状磷矿中含少量石英、重晶石等(BSE); b—泥质条带磷矿特征(BSE); c—方解石穿插于磷灰石中(反射光); d—磷灰石中散布黏土矿物(BSE); e—磷灰石中的黄铁矿(BSE); f—磷灰石中的黏土矿物和黄铁矿晶体(反射光); g—泥岩中的黄铁矿条带(BSE); h—含磷泥岩中的草莓状黄铁矿(BSE); i—泥岩中的方解石和黄铁矿斑点(反射光); j, k—泥质条带状磷矿(BSE); l—黄铁矿散布于磷灰石中(BSE); m—泥质条带状磷矿(反射光); Ap—磷灰石; Brt—重晶石; Cly—黏土矿物; Cal—方解石; Py—黄铁矿; Qtz—石英

Fig.6 Mineral characteristics of phosphorite under scanning electron microscope

a—Massive phosphate rock contains a small amount of quartz and barite (BSE); b—Characteristics of argillaceous strip phosphate ore (BSE); c—Calcite interpenetrated in apatite (reflected light); d—Clay minerals (BSE) scattered in apatite; e—pyrite in apatite (BSE); f—Clay minerals and pyrite crystals in apatite (reflected light); g—Pyrite band in mudstone (BSE); h—Strawberry pyrite (BSE) in phosphorous mudstone; i—Calcite and pyrite spots in mudstone (reflected light); j, k—Argillaceous banded phosphate rock (BSE); l—Pyrite dispersed in apatite (BSE); m—Argillaceous banded phosphate rock (reflected light); Ap—Apatite; Brt—Barite; Cly—Clay minerals; Cal—Calcite; Py—Pyrite; Qtz—Quartz

矿石中的石英, 且其含量与 Al_2O_3 呈正相关, 说明石英来源与泥质条带密切相关。部分样品中 MgO 含量偏高, 多与磷矿石中混入白云石所致。 K_2O 、 Na_2O 含量与矿石中泥质含量高低相关。矿石中含

少量黄铁矿、重晶石等副矿物, 带入了 Fe、S 等元素。

4.3 微量及稀土元素特征

表3 测试结果显示, 磷矿石微量元素含量大部分低于地壳丰度, 而 Ni、As、Sr、Ba 等元素表现出

表 1 X 衍射分析结果

Table 1 XRD analysis results		
样品编号	岩性	分析结果
X-SQH1	硅质泥岩	石英 (约36%), 黄铁矿 (约3%), 长石 (约41%), 伊利石 (约18%), 白云石 (约2%)
X-JN0	含磷硅质泥岩	磷灰石 (约77%), 石英 (约12%), 黄铁矿 (约1%), 长石 (约10%)
X-XSC1	含磷硅质泥岩	磷灰石 (约34%), 石英 (约38%), 黄铁矿 (约1%), 长石 (约21%), 伊利石 (约5%), 方解石 (约1%)
X-WW1	泥质条带状磷块岩	磷灰石 (约78%), 石英 (约8%), 黄铁矿 (约1%), 长石 (约11%), 伊利石 (极少), 白云石 (约2%)
X-HP1	含磷硅质泥岩	磷灰石 (约30%), 石英 (约14%), 黄铁矿 (约2%), 长石 (约44%), 伊利石 (约6%), 白云石 (约4%)
X-HP4	泥质条带状磷块岩	磷灰石 (约89%), 石英 (约2%), 长石 (约6%), 白云石 (约3%)

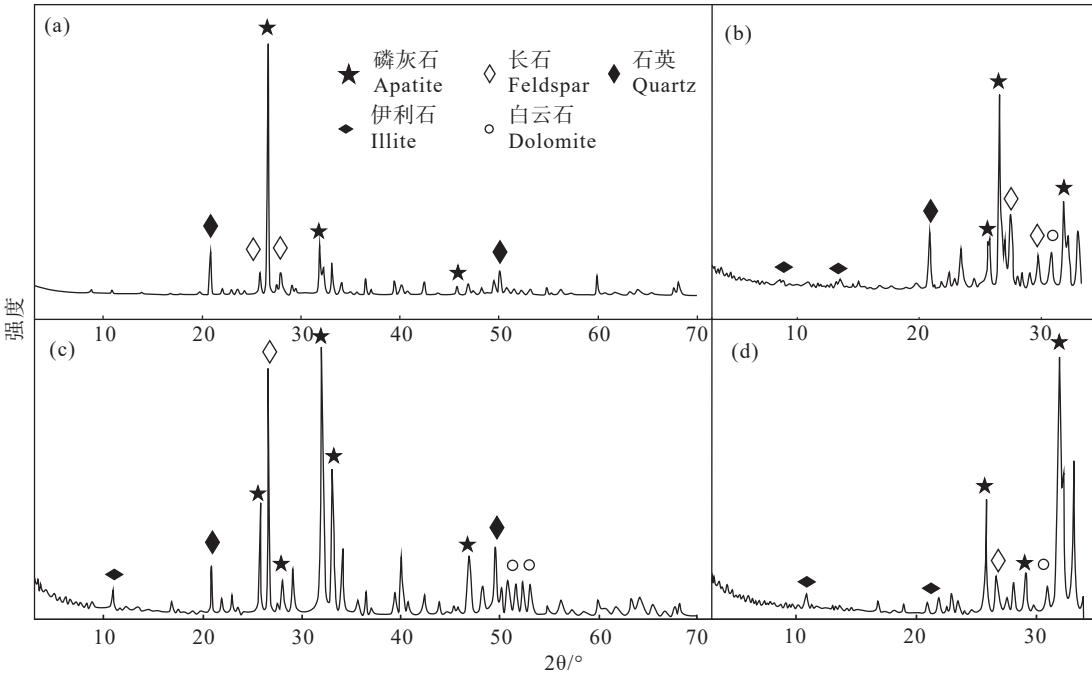


图 7 磷矿石和含磷泥岩 X 射线衍射强度图谱
a—含磷硅质泥岩 (X-JN0); b—含磷硅质泥岩 (X-HP1); c—含磷硅质泥岩 (X-XSC1); d—泥质条带状磷块岩 (X-HP2)
Fig.7 X-ray diffraction intensity pattern of phosphate rock and phosphorous mudstone
a-Phosphorous siliceous mudstone (X-JN0); b- Phosphorous siliceous mudstone (X-HP1); c-Phosphorous siliceous mudstone (X-XSC1); d- Argillaceous banded phosphorite (X-HP2)

相对富集的特征,其中 As 含量平均为 21.49×10^{-6} ,高于地壳丰度 10 倍以上。致密块状磷矿石和白云质磷矿石微量元素含量特征类似,如致密块状磷矿石 Co: $1\times10^{-6}\sim1.9\times10^{-6}$,白云质磷矿石 Co: $1.1\times10^{-6}\sim1.7\times10^{-6}$ 。而泥质条带状磷矿石除 Sr、U 外,微量元素含量整体高于前者,如泥质条带状磷矿石 Co: $1.2\times10^{-6}\sim23.3\times10^{-6}$ 。虽然各类型磷矿石微量元素含量有所差异,对于地壳丰度来说,研究区磷矿石整体微量元素特征相一致。

稀土元素总量反映了地质或地球化学作用对稀土元素的分异作用情况。稀土总量越高,表明其曾经发生过较强的稀土富集作用(郑海飞和郝瑞霞,

2007)。本文对不同层位的磷矿石及其围岩(白云岩、泥岩)进行测试分析,结果表明,磷块岩中稀土总量 $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ 为 $63.5\times10^{-6}\sim271.8\times10^{-6}$,平均值 121.5×10^{-6} 。主要富集的稀土元素为 La、Ce、Nd、Y 等。不同类型的磷矿石稀土含量不同,不同含矿层的磷矿石稀土含量亦有所差异(表 4,表 5)。

从表 4、表 5 可以看出,白云质磷块岩的 $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ 为 $70\times10^{-6}\sim123\times10^{-6}$,平均为 91×10^{-6} ,La/La*为 1.09~1.19,Ce/Ce*为 0.68~1.02, Eu/Eu*为 0.90~1.11。

泥质条带磷块岩的 $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ 为 $101\times10^{-6}\sim267\times10^{-6}$,平均为 170×10^{-6} ,La/La*为 0.91~1.32,Ce/Ce*为 0.68~1.00, Eu/Eu*为 0.77~1.69;致密块状磷矿石

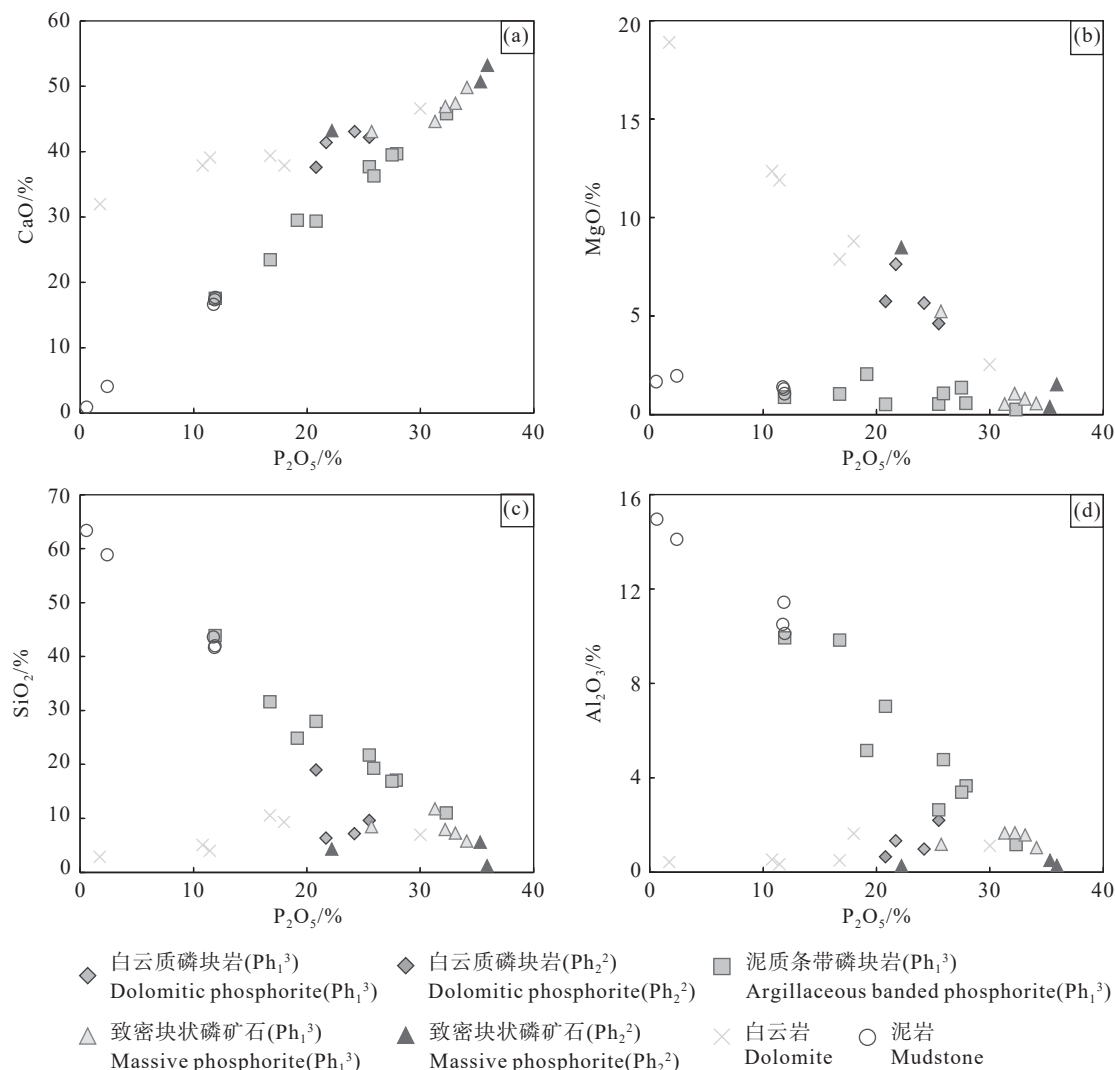


图 8 磷块岩主要元素 CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃ vs. P₂O₅ 图解
Fig. 8 CaO, MgO, SiO₂ and Al₂O₃ vs. P₂O₅ diagrams of major elements in phosphorite

$\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ 为 $26.8\times 10^{-6}\sim 171\times 10^{-6}$, 平均为 97×10^{-6} , La/La^* 为 $0.95\sim 1.29$, Ce/Ce^* 为 $0.68\sim 1.00$, Eu/Eu^* 为 $0.93\sim 1.12$; 白云岩的 $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ 为 $11.5\times 10^{-6}\sim 72.4\times 10^{-6}$, 平均为 38.8×10^{-6} , La/La^* 为 $0.91\sim 1.23$, Ce/Ce^* 为 $0.86\sim 0.98$, Eu/Eu^* 为 $0.22\sim 1.00$; 泥岩的 $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ 为 $146\times 10^{-6}\sim 258\times 10^{-6}$, 平均为 186×10^{-6} , La/La^* 为 $0.82\sim 1.06$, Ce/Ce^* 为 $0.90\sim 1.00$, Eu/Eu^* 为 $0.69\sim 1.07$ (图 9)。

Ph_1^3 的 $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ 为 $62.5\times 10^{-6}\sim 267\times 10^{-6}$, 平均为 136×10^{-6} , La/La^* 为 $0.93\sim 1.32$, Ce/Ce^* 为 $0.86\sim 1.02$, Eu/Eu^* 为 $1.19\sim 4.54$; Ph_2^2 的 $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ 为 $26.8\times 10^{-6}\sim 173\times 10^{-6}$, 平均为 109×10^{-6} , La/La^* 为 $1.13\sim 1.29$, Ce/Ce^* 为 $0.68\sim 0.76$, Eu/Eu^* 为 $1.60\sim 12.29$ (图 9)。

4.4 单矿物稀土元素特征

为进一步查明磷矿石中稀土元素赋存矿物, 本次对磷灰石等矿物采用 LA-ICP-MS 对单矿物稀土元素分析测定 (表 6)。结果表明, 稀土元素主要赋存矿物为胶磷矿, 胶磷矿主要成分为磷灰石及其与黏土矿物的集合体。从稀土含量看, 磷灰石和黏土矿物都有可能赋存稀土元素, 而方解石中含稀土元素很低。

5 讨论

5.1 磷矿的沉积环境

5.1.1 物质来源及气候条件

研究区磷块岩中 As、Sr、Ba、U 的含量较高, 表现出明显的富集特征, 其中 As 含量为 $12.6\times 10^{-6}\sim$

表 2 磷矿石主量元素测试结果 (%)

Table 2 The major elements data (%) of phosphate rock

样品编号	矿石类型	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
DX2	致密条带状磷矿石	32.20	7.95	1.68	0.76	46.90	1.06	1.18	0.67	2.17
SSY2	致密条带状磷矿石	35.90	0.50	0.05	0.13	53.20	1.52	0.01	0.51	1.17
WW3	致密条带状磷矿石	25.70	8.45	1.18	0.66	43.10	5.24	0.38	0.36	1.79
TSH2	致密条带状磷矿石	35.30	5.61	0.51	0.27	50.70	0.38	0.36	0.57	1.43
HP2	致密块状磷矿石	33.10	7.31	1.58	0.99	47.40	0.79	1.26	0.75	2.59
SQH3	致密块状磷矿石	31.30	11.80	1.66	1.73	44.60	0.54	0.79	0.71	4.32
YLX3	致密块状磷矿石	34.10	5.80	1.04	0.73	49.80	0.56	0.20	0.85	2.15
JN2	砂屑胶磷矿石	32.00	9.05	1.45	2.66	45.50	0.46	0.59	0.63	6.19
WW2	泥质条带状磷矿石	27.50	16.90	3.39	1.10	39.50	1.36	1.95	0.44	2.53
XSC2	泥质条带状磷矿石	32.30	11.04	1.17	1.18	45.80	0.25	0.14	1.04	3.22
DX1	泥质条带状磷矿石	27.90	17.12	3.66	1.52	39.70	0.58	2.08	0.89	3.66
HP3	泥质条带状磷矿石	20.80	28.01	7.03	2.12	29.40	0.52	5.62	0.61	4.76
HP4	泥质条带状磷矿石	16.75	31.61	9.83	3.05	23.50	1.04	6.15	0.51	6.42
TSH1	泥质条带状磷矿石	19.15	24.88	5.16	3.81	29.50	2.05	3.63	0.44	8.42
WW1	泥质条带状磷矿石	25.90	19.31	4.77	1.76	36.30	1.08	2.89	0.54	3.84
YLX2	泥质条带状磷矿石	25.50	21.77	2.64	1.16	37.70	0.54	0.80	1.01	3.49
JN1	白云质条带磷矿石	24.20	7.21	0.99	0.90	43.10	5.66	0.36	0.62	2.56
SSY1	白云质条带磷矿石	22.20	4.31	0.11	0.24	43.20	8.48	0.02	0.22	0.67
SSY3	白云质条带磷矿石	25.50	9.62	2.20	0.95	42.20	4.62	1.15	0.42	0.72
DX3	白云质磷块岩	21.70	6.38	1.33	0.70	41.40	7.63	0.68	0.61	1.60
HP5	白云质磷块岩	18.00	9.32	1.64	0.84	37.90	8.81	1.10	0.36	1.90
TSH3	白云质磷块岩	20.80	19.01	0.66	0.52	37.60	5.75	0.48	0.26	1.23
XSC3	白云质磷块岩	30.00	6.97	1.12	0.70	46.60	2.54	0.15	0.98	2.05
XSC4	白云质磷块岩	16.75	10.54	0.51	0.69	39.40	7.89	0.10	0.50	2.00

表 3 磷矿石微量元素测试结果 (10⁻⁶) 及有关比值Table 3 The trace elements data (10⁻⁶) and ratios of phosphate rock

样品编号	矿石类型	V	Cr	Co	Ni	Cu	As	Rb	Sr	Zr	Nb	Cd	Sb	Ba	Hf	Pb	Th	U	U/Th	Rb/Sr	Sr/Cu	Sr/Ba
JN1	白云质条带磷矿石	18	12	1.2	3.1	5.5	17.2	10.7	996	26	2.4	0.11	0.16	590	0.6	4.5	0.97	4.83	4.98	0.011	181.1	1.7
SSY1		11	4	1.3	0.8	3.8	13.7	0.2	384	3	0.3	0.03	0.11	42.7	0.1	3.2	0.21	3.67	17.48	0.001	101.1	9.0
SSY3		21	26	1.6	3.9	9.9	22.6	16.9	924	48	4.2	0.03	0.14	263	1.2	7.1	1.77	6.09	3.44	0.018	93.3	3.5
XSC3		10	9	1.1	2.4	3.2	17.6	3.3	1115	66	2.9	0.14	0.06	1045	1.5	2.4	0.95	2.55	2.68	0.003	348.4	1.1
XSC4		9	6	1.0	3.7	6.3	16.6	2.3	812	19	1.4	0.08	0.08	2440	0.5	2.2	0.56	2.63	4.70	0.003	128.9	0.3
HP5		20	12	1.5	4.9	7.6	18.4	16.9	565	55	5.3	0.10	0.17	505	1.3	4.0	1.62	7.48	4.62	0.03	74.3	1.1
TSH3		10	11	1.2	3.6	4.5	13.0	4.6	321	17	1.3	0.02	0.13	84.8	0.4	2.9	0.56	5.09	9.09	0.014	71.3	3.8
DX3	致密块状磷矿石	13	10	1.9	2.9	4.6	15.0	8.9	821	32	3.1	0.03	0.21	540	0.7	6.2	1.12	5.87	5.24	0.011	178.5	1.5
WW3		11	11	1.6	4.9	4.1	17.8	8.9	717	35	2.7	0.05	0.15	2830	0.8	4.9	1.37	4.46	3.26	0.012	174.9	0.3
DX2		12	14	1.7	7.7	3.9	17.3	15.6	1165	42	3.5	0.06	0.16	1535	0.9	8.9	1.37	3.39	2.47	0.013	298.7	0.8
SSY2		12	7	1.3	0.3	5.8	12.6	0.2	1010	6	0.4	0.04	0.11	79.5	0.1	2.3	0.26	7.18	27.62	0.000	174.1	12.7
TSH2		7	23	1.5	5.7	28.6	17.9	3.3	1150	17	1.3	0.05	0.19	86.0	0.3	3.7	0.62	5.22	8.42	0.003	40.2	13.4
SQH3		24	20	1.5	4.6	5.0	28.7	19.3	1145	49	3.3	0.07	0.26	843	1.0	7.8	1.51	3.39	2.25	0.017	229.0	1.4
YLX3		9	10	1.1	3.1	3.6	17.8	5.8	1120	40	3.2	0.10	0.09	298	0.8	2.7	0.96	3.22	3.35	0.005	311.1	3.8
HP2	泥质条带状磷矿石	15	14	1.6	8.4	5.0	21.6	10.6	906	36	3.3	0.05	0.09	1000	0.8	8.9	1.18	2.45	2.08	0.012	181.2	0.9
JN2		17	19	1.2	3.4	5.1	24.3	21.1	1260	44	3.0	0.10	0.21	841	1.0	10.9	1.39	2.91	2.09	0.017	247.1	1.5
XSC2		8	12	1.2	3.3	4.8	18.9	3.9	1340	36	2.2	0.21	0.08	1515	0.8	3.1	1.01	2.89	2.86	0.003	279.2	0.9
WW2		23	29	1.8	7.6	5.7	13.4	28.8	797	65	6.1	0.08	0.13	839	1.5	6.3	2.69	4.45	1.65	0.036	139.8	1.0
YLX2		20	15	2.0	9.8	4.7	14.3	19.4	1005	45	2.9	0.36	0.09	6300	1.0	3.1	1.58	2.46	1.56	0.019	213.8	0.2
WW1		30	26	12.2	61.1	37.3	33.5	31.9	739	145	11.0	0.05	0.37	419	3.4	61	4.24	3.43	0.81	0.043	19.8	1.8
HP3		40	32	4.0	34.4	15.7	28.5	42.3	632	134	13.3	0.08	0.27	686	4.2	25.8	6.92	2.83	0.41	0.067	40.3	0.9
HP4	砂屑胶磷矿石	40	30	3.5	18.4	14	24.3	71.7	489	349	32.8	0.04	0.36	429	8.5	15.9	8.36	2.43	0.29	0.147	34.9	1.1
TSH1		62	43	23.3	91.9	103.5	72.1	40.4	572	90	8.2	0.14	1.35	141	2.2	44	3.18	7.50	2.36	0.071	5.5	4.1
DX1		26	25	2.8	14.2	8.3	18.6	28.7	1015	63	5.2	0.07	0.27	1180	1.4	17.4	2.65	2.76	1.04	0.028	122.3	0.9
地壳丰度*		143	127	24.7	8.13	56	2.03	108	382	148	18.3	0.18	0.51	463	4.5	14	7.6	2.07	/	/	/	/

注: *地壳丰度数据: 黎彤, 1992, 地壳元素丰度的若干统计特征。

表 4 Ph_1^3 磷矿层稀土元素测试结果 (10^{-6}) 及有关比值Table 4 REE+Y data (10^{-6}) and ratios of Ph_1^3 phosphate layer

编号	SQH2	SQH3	JN1	JN2	XSC2	YLX2	YLX3	WW1	WW2	WW3	HP2	HP3	HP4	DX1	DX2	DX3
岩性	泥质 条带 磷块岩	致密 块状 磷矿石	白云 质条 带磷 矿石	砂屑 胶磷 矿石	泥质 条纹 状磷 矿石	泥质 条带 状磷 矿石	致密 块状 磷矿石	泥质 条带 状磷 矿石	泥质 条带 状磷 矿石	致密 条带 状磷 矿石	致密 块状 磷矿石	泥质 条带 状磷 矿石	泥质 条带 状磷 矿石	泥质 条带 状磷 矿石	致密 条带 状磷 矿石	白云 质磷 块岩
La	20.70	18.80	12.70	21.60	16.70	24.30	9.80	42.10	29.30	17.80	11.70	22.20	27.90	34.50	17.10	10.80
Ce	45.10	38.50	29.70	46.60	32.20	46.30	20.20	90.00	59.30	36.60	26.30	47.10	61.40	60.70	34.90	22.30
Pr	5.39	5.01	3.78	6.15	3.95	5.78	2.53	11.40	7.70	4.55	3.33	6.09	7.92	7.45	4.55	2.85
Nd	23.40	20.10	16.60	26.50	16.10	21.40	10.70	46.60	34.50	18.50	14.40	24.50	32.50	29.60	19.10	12.30
Sm	4.82	4.63	3.68	5.86	3.47	4.04	2.22	9.38	7.20	4.20	3.02	5.46	7.13	5.65	3.91	2.57
Eu	0.91	0.99	0.72	1.19	0.90	1.03	0.41	1.93	1.47	0.81	0.59	0.86	1.20	1.89	0.73	0.46
Gd	4.06	4.35	3.34	5.47	3.36	3.58	1.95	8.29	6.55	3.78	2.82	5.05	6.59	4.93	3.32	2.27
Tb	0.61	0.62	0.49	0.79	0.47	0.52	0.29	1.27	0.94	0.52	0.42	0.82	1.10	0.71	0.48	0.33
Dy	3.35	3.55	2.65	4.59	2.62	3.00	1.63	7.33	5.37	2.96	2.39	4.83	6.90	3.95	2.74	1.87
Ho	0.71	0.71	0.54	0.91	0.51	0.58	0.33	1.39	1.04	0.58	0.48	0.99	1.43	0.76	0.53	0.36
Er	1.88	1.79	1.34	2.27	1.28	1.46	0.84	3.48	2.63	1.45	1.18	2.61	4.06	1.88	1.30	0.92
Tm	0.28	0.23	0.18	0.30	0.17	0.18	0.11	0.50	0.33	0.19	0.16	0.38	0.60	0.24	0.17	0.12
Yb	1.78	1.32	1.05	1.64	0.99	1.06	0.67	2.85	1.93	1.10	0.94	2.35	3.82	1.40	0.98	0.72
Lu	0.27	0.19	0.15	0.23	0.14	0.16	0.10	0.42	0.28	0.16	0.14	0.35	0.57	0.20	0.14	0.11
Y	20.00	23.70	18.50	31.10	18.20	18.70	10.70	40.10	33.70	19.50	15.70	28.30	39.50	25.40	17.20	11.80
REE+Y	133.00	124.00	95.40	155.00	101.00	132.00	62.50	267.00	192.00	113.00	83.60	152.00	203.00	179.00	107.00	69.80
La/La*	1.20	0.95	1.09	1.07	1.11	0.91	1.12	1.00	1.32	1.03	1.09	0.93	0.94	1.15	1.07	1.17
Ce/Ce*	1.00	0.94	1.02	0.96	0.92	0.91	0.95	0.97	0.93	0.95	1.00	0.96	0.98	0.86	0.93	0.95
Eu/Eu*	0.97	1.04	0.97	0.99	1.24	1.27	0.93	1.03	1.01	0.96	0.95	0.77	0.82	1.69	0.95	0.90
(La/Nd) _N	0.79	0.83	0.68	0.72	0.92	1.01	0.81	0.80	0.75	0.85	0.72	0.80	0.76	1.03	0.79	0.78
(La/Nd) _N	0.79	0.83	0.68	0.72	0.92	1.01	0.81	0.80	0.75	0.85	0.72	0.80	0.76	1.03	0.79	0.78
V/Ni	2.28	5.22	5.81	5.00	2.42	2.04	2.90	0.49	3.03	2.24	1.79	1.16	2.17	1.83	1.56	4.48
Ni/Co	5.75	3.07	2.58	2.83	2.75	4.90	2.82	5.01	4.22	3.06	5.25	8.60	5.26	5.07	4.53	1.53
Y/Ho	28.17	33.38	34.26	34.18	35.69	32.24	32.42	28.85	32.40	33.62	32.71	28.59	27.62	33.42	32.45	32.78

注: $\text{La/La}^* = [\text{La}/(3 \times \text{Pr} - 2 \times \text{Nd})]_{\text{N}}$, $\text{Ce/Ce}^* = [3 \times \text{Ce}/(2 \times \text{La} + \text{Pr})]_{\text{N}}$, $\text{Eu/Eu}^* = [2 \times \text{Eu}/(\text{Sm} + \text{Gd})]_{\text{N}}$ 。表 5 Ph_2^2 磷矿层及围岩稀土元素测试结果 (10^{-6}) 及有关比值Table 5 REE+Y data (10^{-6}) and ratios of Ph_2^2 phosphate layer and surrounding rocks

编号	TSH1	TSH2	TSH3	SSY1	SSY2	SSY3	SQH4	JN3	XSC3	XSC4	YLX4	HP5	SQH1	JN0	XSC1	YLX1	HP1
岩性	泥质 条带 状磷 矿石	致密 条带 磷矿石	白云 质磷 块岩	致密 条带 状磷 矿石	致密 条带 状磷 矿石	白云 质条 带磷 矿石	白云岩	白云岩	白云岩	白云岩	白云岩	白云岩	泥岩	泥岩	泥岩	泥岩	泥岩
La	25.80	20.00	11.30	3.50	11.10	16.10	1.70	1.90	9.10	8.10	5.00	11.30	46.20	25.50	26.00	37.40	25.10
Ce	38.60	30.50	18.50	5.50	16.40	24.40	3.20	4.20	19.50	15.40	9.90	23.20	79.50	52.00	51.80	87.80	49.60
Pr	6.90	5.72	2.84	0.89	2.87	4.46	0.45	0.56	2.40	1.81	1.15	2.93	8.03	6.56	6.86	11.90	6.09
Nd	29.60	25.60	11.90	3.90	12.70	19.70	1.90	2.30	9.50	7.50	4.80	12.40	25.30	26.70	26.40	48.30	24.60
Sm	6.30	5.92	2.44	0.83	2.89	4.37	0.44	0.47	2.16	1.61	0.97	2.51	4.45	5.52	5.37	10.13	4.82
Eu	1.40	1.39	0.60	0.23	0.68	0.94	0.02	0.07	0.44	0.30	0.17	0.45	0.64	1.11	0.96	1.84	1.02
Gd	6.53	7.04	2.61	1.08	3.38	4.79	0.41	0.40	1.97	1.53	0.88	2.32	4.26	4.67	4.60	8.28	4.19
Tb	1.02	1.19	0.41	0.16	0.52	0.74	0.06	0.06	0.27	0.21	0.13	0.33	0.79	0.71	0.70	1.27	0.66
Dy	5.91	6.67	2.29	0.92	3.07	4.40	0.36	0.34	1.48	1.19	0.73	1.93	5.19	3.86	4.21	7.08	3.85
Ho	1.18	1.41	0.43	0.19	0.64	0.91	0.07	0.07	0.29	0.24	0.15	0.38	1.15	0.80	0.83	1.33	0.76
Er	3.03	3.42	1.04	0.46	1.62	2.33	0.19	0.20	0.75	0.63	0.37	0.99	3.40	2.10	2.25	3.38	2.05
Tm	0.40	0.44	0.13	0.06	0.21	0.32	0.03	0.03	0.10	0.09	0.05	0.14	0.51	0.30	0.33	0.48	0.30
Yb	2.34	2.40	0.71	0.32	1.11	1.91	0.22	0.19	0.64	0.58	0.31	0.85	3.44	1.91	2.12	3.02	1.86
Lu	0.33	0.33	0.10	0.05	0.15	0.27	0.04	0.03	0.10	0.09	0.05	0.13	0.54	0.29	0.33	0.48	0.29
Y	43.70	59.00	20.20	8.70	28.60	37.00	2.40	2.40	9.70	8.30	5.20	12.50	31.40	22.80	23.70	35.40	21.20
REE+Y	173.04	171.03	75.50	26.79	85.94	122.64	11.49	13.22	58.40	47.58	29.86	72.36	214.80	154.83	156.46	258.09	146.39
La/La*	1.13	1.21	1.13	1.27	1.29	1.19	1.09	0.91	0.93	1.23	1.22	1.12	0.98	1.02	0.88	0.82	1.06
Ce/Ce*	0.68	0.68	0.76	0.73	0.68	0.68	0.86	0.97	0.98	0.92	0.95	0.95	0.90	0.94	0.91	1.00	0.93
Eu/Eu*	1.02	1.00	1.11	1.12	1.01	0.96	0.22	0.76	1.00	0.90	0.87	0.88	0.69	1.03	0.91	0.95	1.07
(La/Nd) _N	0.77	0.69	0.84	0.80	0.78	0.73	0.79	0.73	0.85	0.96	0.92	0.81	1.62	0.85	0.87	0.69	0.91
(La/Nd) _N	0.67	1.23	2.78	13.75	40.00	5.38	2.00	-	4.17	2.43	1.71	4.08					
V/Ni	25.80	20.00	11.30	3.50	11.10	16.10	1.70	1.90	9.10	8.10	5.00	11.30	46.20	25.50	26.00	37.40	25.10
Ni/Co	38.60	30.50	18.50	5.50	16.40	24.40	3.20	4.20	19.50	15.40	9.90	23.20	79.50	52.00	51.80	87.80	49.60
Y/Ho	6.90	5.72	2.84	0.89	2.87	4.46	0.45	0.56	2.40	1.81	1.15	2.93	8.03	6.56	6.86	11.90	6.09

注: $\text{La/La}^* = [\text{La}/(3 \times \text{Pr} - 2 \times \text{Nd})]_{\text{N}}$, $\text{Ce/Ce}^* = [3 \times \text{Ce}/(2 \times \text{La} + \text{Pr})]_{\text{N}}$, $\text{Eu/Eu}^* = [2 \times \text{Eu}/(\text{Sm} + \text{Gd})]_{\text{N}}$ 。

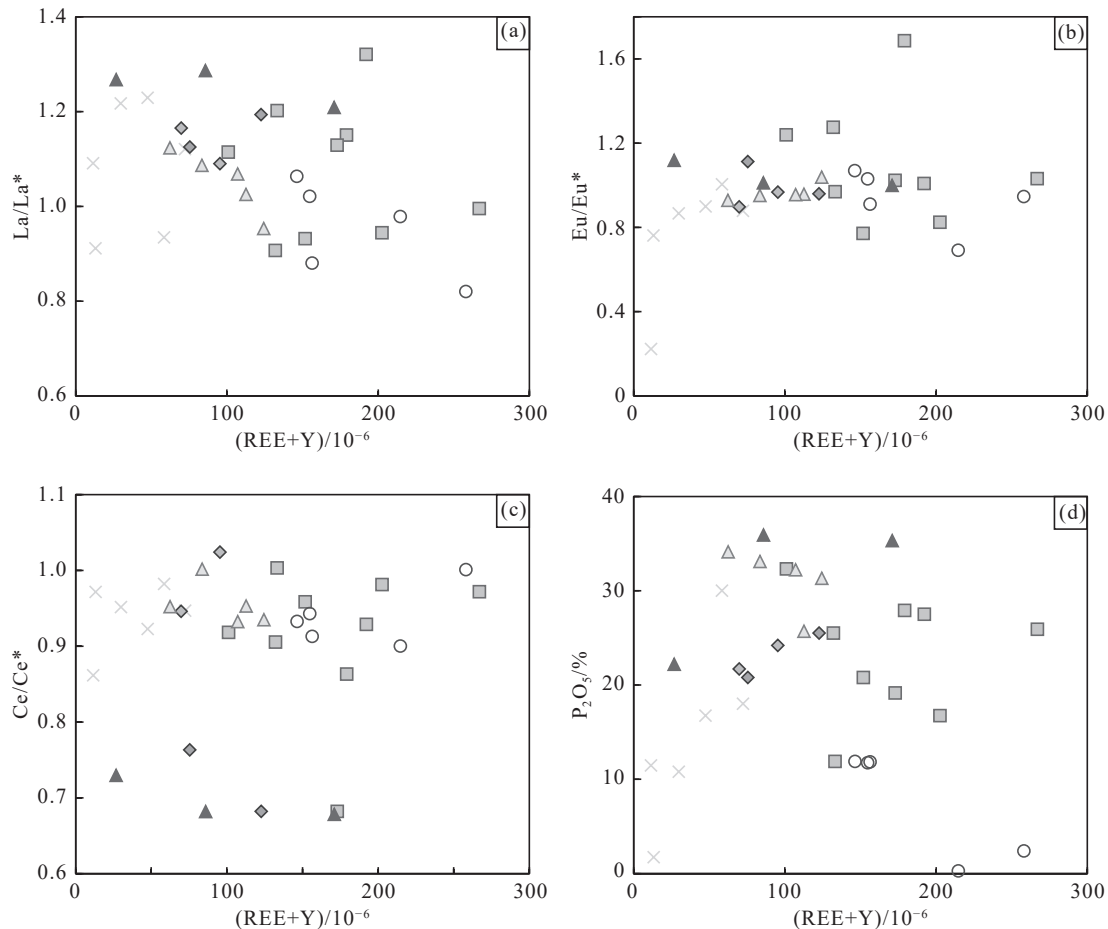


图 9 磷块岩稀土元素含量图解(图例同图 8)

Fig.9 Diagrams of rare earth elements in phosphorite (The legend is the same as Fig. 8)

72.1×10^{-6} , 是地壳丰度值的 10.82 倍(黎彤, 1992); Sr 含量为 $321 \times 10^{-6} \sim 1340 \times 10^{-6}$, 是地壳丰度值的 2.29 倍。海洋浮游生物对 Sr 等元素有很强的吸收能力, 高的 Sr 含量表明生物有机质参与成矿作用。一般情况下, 沉积岩中 Th 的含量高于 U 含量, 但热水沉积物中刚好相反, 即 U 含量高于 Th 含量。因为热水沉积有较高的沉积速率, 常常相对富含 U。故热水沉积岩中 $U/Th > 1$, 而非热水沉积岩中 $U/Th < 1$ (图 10a; Boström, 1983; 张彦斌等, 2007)。本区磷矿岩 U/Th 比值一般为 1.04~9.7, 平均值为 3.6, 说明宜昌地区磷块岩具有热水沉积岩特征。矿床中 Co 和 Ni 的比值平均为 0.3, 明显小于 1, 也反映出热水沉积作用的特征(潘家永等, 2001)。稀土元素组成是判别是否存在热水沉积作用的有效标志。Eu 异常可以指示是否存在高温流体参与成岩成矿作用(伊海生等, 1995)。高温还原流体中携带大量

Eu^{2+} (Michard et al., 1983; Bau et al., 2010; Fan et al., 2013), 其不容易进入矿物晶格。进入氧化环境时, Eu^{2+} 变为 Eu^{3+} , 可以进矿物晶格被固定下来, 形成明显的 Eu 正异常(Sverjensky, 1984; Douville et al., 1999)。而正常海水沉积物中的 Eu 异常不明显。研究区的 Eu 异常变化较大, 但无明显规律存在(图 9b, 图 11), 表明局部或某阶段存在高温流体, 但规模较小, 影响较弱。

宜昌磷矿中的热水沉积可能与扬子地块和华夏地块的拼合过程有关。贵州麻江地区发现热液活动中心(张渠等, 2007), 是区内存在古热水活动的有利证据。热水活动通过促使海水对流带动水体循环, 增强了热水活动元素的迁移能力, 可以运输到很远的区域沉积。因此, 宜昌磷矿区热水沉积与区内热液中心元素的迁移沉淀有关。

古气候指数 $C (C = \sum [\omega(Fe) + \omega(Mn) + \omega(Cr) +$

表 6 磷矿石 LA-ICP-MS 测试结果 (10^{-6})Table 6 LA-ICP-MS test results (10^{-6}) of phosphate rock

样品编号	矿物名称	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y	REE+Y
D-WW1-1	胶磷矿	25.59	52.99	6.62	26.10	4.51	1.06	4.83	0.56	3.37	0.58	1.77	0.17	0.99	0.12	0.70	20.15	150.09
D-WW1-2	胶磷矿	25.45	51.36	6.62	25.41	5.05	1.18	4.44	0.50	3.04	0.56	1.56	0.19	0.80	0.11	0.77	19.30	146.33
D-WW1-3	胶磷矿	25.41	52.75	6.05	26.08	4.68	1.25	3.44	0.58	3.69	0.74	1.45	0.19	0.96	0.07	0.83	20.60	148.77
D-WW1-4	方解石	1.46	1.77	0.11	2.21	—	0.11	0.34	0.06	0.22	—	—	—	0.54	—	—	1.73	8.55
D-WW1-5	方解石	0.22	1.81	0.12	0.31	0.42	—	—	—	0.23	—	0.59	0.00	—	—	2.00	2.23	7.93
D-WW1-6	方解石	0.22	1.32	0.19	—	—	0.17	—	—	—	—	—	0.19	0.43	—	—	0.65	3.17
D-WW1-7	磷灰石	40.35	83.41	10.61	41.84	9.19	1.84	6.51	0.83	4.95	0.92	2.73	0.35	1.52	0.26	1.63	35.86	242.81
D-WW1-8	磷灰石	55.05	111.24	14.45	55.95	10.92	2.41	11.30	1.47	7.86	1.44	4.00	0.47	3.16	0.32	2.03	49.36	331.45
D-WW1-9	磷灰石	59.15	121.81	15.28	58.49	12.53	2.67	10.98	1.40	9.07	1.59	4.30	0.48	2.83	0.35	1.90	56.99	359.83
D-HP4-1	磷灰石	35.13	63.64	7.91	28.72	5.02	1.01	4.07	0.45	3.13	0.55	1.55	0.16	0.71	0.05	0.85	16.47	169.44
D-HP4-2	胶磷矿	30.80	57.15	7.61	25.00	5.46	1.10	4.25	0.64	3.85	0.71	1.67	0.16	1.12	0.11	2.05	17.23	158.90
D-HP4-3	磷灰石	37.07	69.33	9.02	31.80	6.63	1.42	5.26	0.74	4.30	0.70	1.93	0.27	1.31	0.13	2.61	18.94	191.47
D-HP4-4	磷灰石	40.54	89.30	10.72	38.31	7.40	1.94	6.18	0.73	5.00	0.89	2.18	0.18	1.46	0.14	2.67	24.89	232.53
D-HP4-5	磷灰石	54.09	84.53	12.58	44.97	8.28	2.37	8.44	1.11	7.02	1.11	2.84	0.52	2.45	0.36	5.72	34.57	270.96
D-HP4-6	磷灰石	46.39	74.64	10.00	34.47	6.38	1.50	4.26	0.71	3.15	0.62	1.79	0.22	0.87	0.13	1.55	19.52	206.21
D-HP4-7	磷灰石	48.39	78.86	10.37	33.98	5.77	1.61	5.02	0.67	4.05	0.70	1.55	0.22	1.39	0.10	1.92	19.51	214.11
D-DX1-1	磷灰石	13.75	23.55	2.82	11.36	2.40	0.51	2.90	0.23	1.94	0.33	0.98	0.09	0.49	0.09	0.52	12.82	74.77
D-DX1-2	磷灰石	21.13	32.86	3.80	16.04	2.92	0.65	2.72	0.26	2.04	0.42	1.31	0.09	1.02	0.12	0.95	16.91	103.26
D-DX1-3	磷灰石	43.31	63.43	8.10	35.23	6.54	1.52	6.44	0.84	5.31	0.96	3.10	0.33	1.67	0.20	1.48	38.74	217.22
D-DX1-4	磷灰石	9.78	17.03	2.29	9.04	2.10	0.45	1.73	0.23	1.37	0.26	0.93	0.06	0.61	0.03	1.17	9.43	56.50

$\omega(\text{Ni})+\omega(\text{V})+\omega(\text{Co})]/\sum[\omega(\text{Ca})+\omega(\text{Mg})+\omega(\text{Sr})+\omega(\text{Ba})+\omega(\text{K})+\omega(\text{Na})]$ 和 Rb/Sr 比值可用于古气候条件的恢复。通常, Rb/Sr 比值越大, C 指数越大, 气候越温暖潮湿 (Cao et al., 2012; Zhang et al., 2018)。计算结果表明, C 指数平均值为 0.06, 反映整体处于干热环境; Rb/Sr 比值平均 0.02, 亦指示干热环境, 而瓦屋、挑水河等西北部矿区部分样品高出平均值 2~3 倍, 说明矿田西北部地区古气候有向湿润转变的趋势 (图 10b)。Sr/Cu 比值除西北部矿区部分样品小于 20, 显示温湿环境外, 其他样品比值均大于 40 (平均 166), 显示干热环境 (图 10c)。整体而言, 宜昌磷矿田的古气候以干热为主, 西北部略表现出温暖湿润特点。Sr/Ba 比值可作为古盐度的判别指标, 比值越大, 水体盐度越高。一般认为, Sr/Ba>1.0 指示海相咸水环境, Sr/Ba 为 0.5~1.0 指示海陆过渡相半咸水环境, Sr/Ba<0.5 指示陆相淡水环境 (郑荣才和柳梅青, 1999)。研究区 Sr/Ba 比值为 0.16~13.37, 平均 2.81, 指示以正常海相咸水环境为主, 部分矿区 (鱼林溪等) 靠近黄陵古陆, 有地表淡水的加入, 显示低盐度特点。

因此, 宜昌磷矿石可能是生物成矿和热水沉积双重作用的结果, 但热水沉积比例较小。矿床成矿期古气候以干热为主, 沉积环境为正常海相咸水, 部分地区有地表淡水的加入。

5.1.2 氧化还原环境

Ce 异常常被用来指示古海水氧化还原条件。Ce 是一种变价元素, 在氧化环境下, 能从 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} , 并且呈难溶解的 CeO_2 沉淀, 这时 Ce 与其他稀土元素分离, 与沉积物结合进入海底沉积, 使海水出现 Ce 负异常 (Wright et al., 1987)。Wright et al. (1987) 研究表明, 若 $\text{Ce}_{\text{anom}}(\text{Ce}/\text{Ce}^*-1) < -0.1$, 表明古海水为氧化环境, 若 $\text{Ce}_{\text{anom}} > -0.1$, 则古海水为还原环境。本文所测样品稀土元素 PAAS 标准化配分图显示, 白云岩显示平坦的配分模式, 其他样品均呈中稀土富集的“帽型”配分模式, 部分样品具有较明显的 Ce 负异常 (图 11)。不同样品的 Ce/Ce^* 无明显区别, 大部分样品的 $\text{Ce}_{\text{anom}} > -0.1$, 表明成岩时的海水主要处于还原环境, Ce/Ce^* 与 $\sum \text{REE}+\text{Y}$ 之间无相关性 (图 9c), 说明稀土元素的富集与氧化强弱不相关。

海水沉积物中的 V、Ni 和 Co 等元素的含量受到氧化还原环境的影响 (Francois, 1988; Anderson et al., 1989; Ross and Bustin, 2006)。V 较 Ni 易于在还原环境中富集, V/Ni 比值可以指示古海水氧化还原环境。当 $\text{V}/\text{Ni} < 0.8$ 时指示氧化环境, $0.8 < \text{V}/\text{Ni} < 1.5$ 时指示弱氧化环境, $1.5 < \text{V}/\text{Ni} < 6$ 时指示还原环境, $\text{V}/\text{Ni} > 6$ 时指示硫化物还原环境 (Lewan, 1984; Lewan and Maynard, 1982)。本文样品 V/Ni 比值

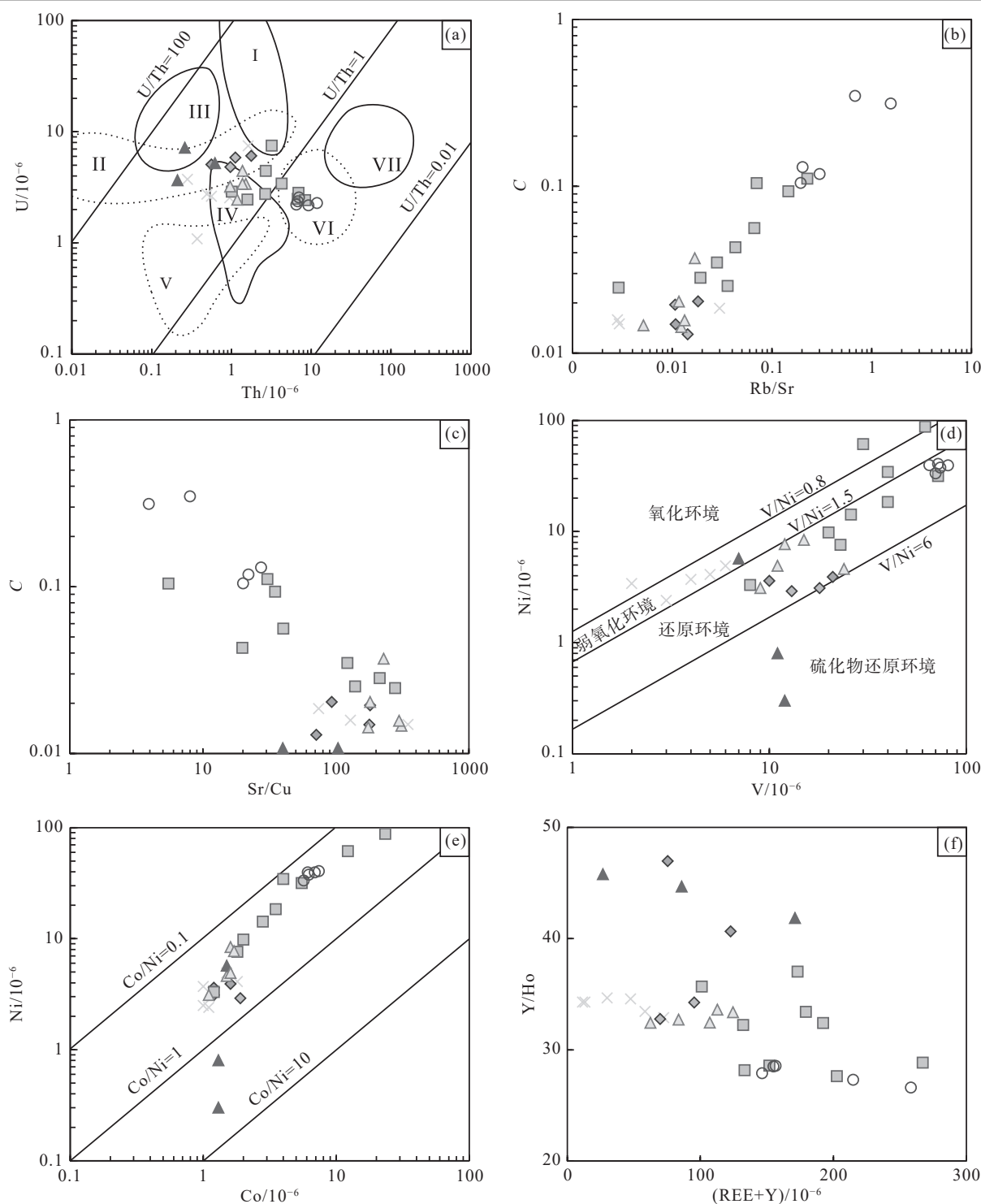


图 10 磷块岩沉积环境判别图(图例同图 8)

a: I—中太平洋中脊热水沉积物区, II—加拉帕戈斯热水沉积物区, III—红海热水沉积物区, IV—古老石化的热水沉积物区, V—Langban 热水沉积物区, VI—TAG 热水沉积物区, VII—普通深海沉积物区 (据 Boström, 1983); b-c: $C = \frac{\sum[\omega(\text{Fe}) + \omega(\text{Mn}) + \omega(\text{Cr}) + \omega(\text{Ni}) + \omega(\text{V}) + \omega(\text{Co})]}{\sum[\omega(\text{Ca}) + \omega(\text{Mg}) + \omega(\text{Sr}) + \omega(\text{Ba}) + \omega(\text{K}) + \omega(\text{Na})]}$

Fig.10 Discrimination diagrams of deposition environment for phosphorite (The legend is the same as Fig. 8)

a: I—The hot water sediment area of the Central Pacific Ridge; II—The Galapagos hot water sediment area; III—The Red Sea hot water sediment area; IV—An ancient fossilized hot water sediment area; V—Langban hot water sediment area; VI—TAG hot water sediment area; VII—Common deep-sea sediment area (after Boström, 1983); b-c: $C = \frac{\sum[\omega(\text{Fe}) + \omega(\text{Mn}) + \omega(\text{Cr}) + \omega(\text{Ni}) + \omega(\text{V}) + \omega(\text{Co})]}{\sum[\omega(\text{Ca}) + \omega(\text{Mg}) + \omega(\text{Sr}) + \omega(\text{Ba}) + \omega(\text{K}) + \omega(\text{Na})]}$

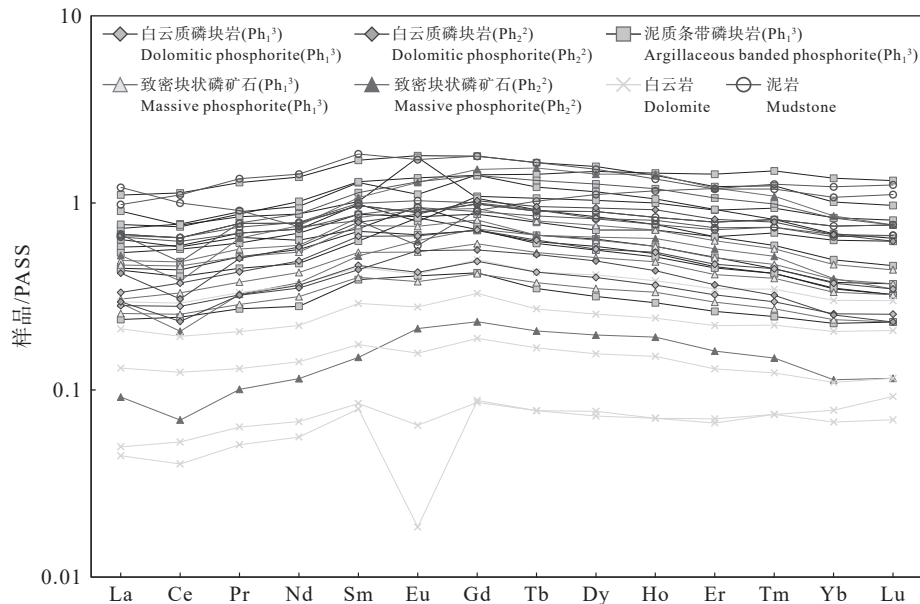


图 11 磷块岩样品稀土元素 PAAS 标准化配分图(PAAS 标准化数据据 Taylor and McLennan, 1985)

Fig.11 PAAS standardized distribution diagram of rare earth elements of phosphorite (PAAS standardization data after Taylor and McLennan, 1985)

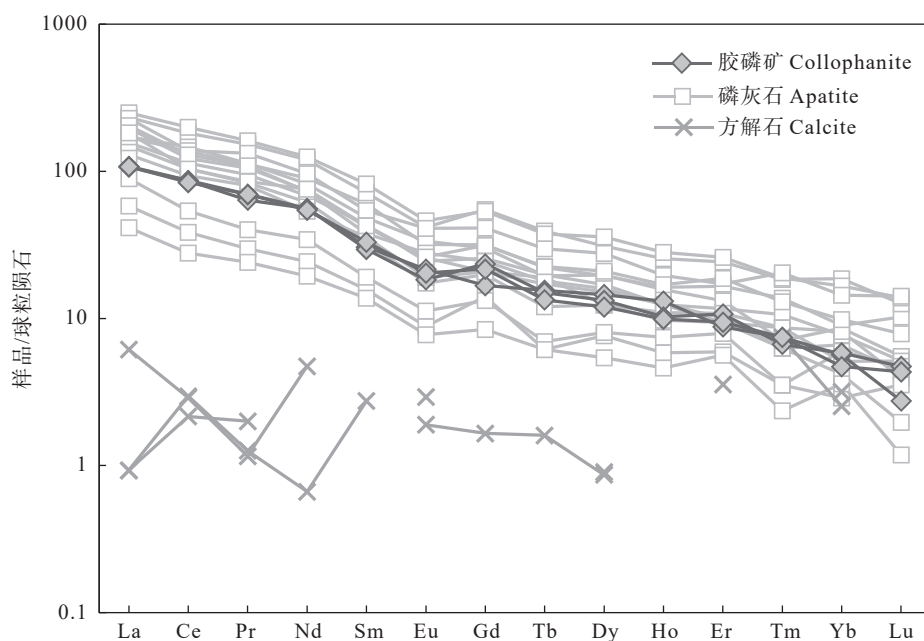


图 12 胶磷矿、磷灰石和方解石稀土元素球粒陨石标准化配分图(球粒陨石标准化数据据 Sun and McDonough, 1989)

Fig.12 Chondrite standardized distribution diagram of rare earth elements of collophanite, apatite and calcite (Chondrite standardized data after Sun and McDonough, 1989)

为 0.49~40, 代表弱氧化-还原环境(图 10d)。还原条件下, Ni 可以从有机质中分离(Breit and Wanty, 1991), 而 Co 含量不受氧化还原环境的影响, 仅受碎屑含量的控制(Ross and Bustin, 2006), 因此 Ni/Co 比值可以指示氧化还原环境。Jones and Manning

(1994) 指出氧化环境下 $Ni/Co < 5$, 还原环境下 $Ni/Co > 7$ 。本文样品 Ni/Co 比值为 0.2~8.6(图 10e), 指示弱氧化-还原环境, 并且泥岩和泥质条带磷块岩的更还原, 白云岩和白云质磷块岩偏氧化, Ph_2^2 较 Ph_1^3 磷矿石更氧化, 与 Ce 异常结论一致。

Y/Ho 比值可以用来判断古海水的氧化还原环境, 氧化环境下, Ho 会进入铁锰氢氧化物沉淀下来, 使水体中 Y/Ho 比值升高, 还原环境下, 铁锰氢氧化物发生分解释放 Ho, 使水体中 Y/Ho 比值降低(Bau et al., 1997; 杨海英等, 2020)。研究区中, 泥质条带磷块岩和泥岩的 Y/Ho 值相对较低, 而白云岩和白云质磷块岩的 Y/Ho 值较高, Ph_2^2 较 Ph_1^3 磷矿石的 Y/Ho 高(图 10f), 表明从底部到顶部, 形成水体环境是逐渐氧化的。

5.2 磷矿石及围岩中稀土元素分布规律

前人研究表明, 磷矿石中的稀土元素含量受岩性及磷含量的控制(刘世荣等, 2006; Yang et al., 2008; 梁坤萍等, 2022), 通常, 磷块岩较其他沉积岩具有更高的稀土元素含量(Jarvis et al., 1994; Kidder et al., 2003)。宜昌磷矿石中的稀土元素含量受岩性控制明显, 由白云岩→白云质磷块岩→致密块状磷矿石→泥质条带磷块岩→泥岩, 含量逐渐升高, 表明稀土元素的富集与泥岩关系密切。 $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ 与 P_2O_5 含量无相关性, 且 $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ 含量最高的泥岩中的 P_2O_5 非常低(图 9d), 表明稀土元素与磷矿物关系不密切。

磷矿中稀土元素的富集可能受成岩时间的控制, 无论地理位置如何, 具有相似年龄的磷矿有相似含量的稀土元素(Shields and Stille, 2001; Abedini and Calagari, 2017; Salama et al., 2018; Yang et al., 2021)。支持该观点的学者认为稀土元素含量受控于古海水的化学组成, 海水化学组成的长期变化形成不同时期沉积物中稀土元素含量的变化(Jarvis et al., 1994; Picard et al., 2002; Lécuyer et al., 2004)。然而, 有的学者提出不同观点, 认为海水的稀土元素组成在整个地质历史时期几乎没有变化, 稀土元素的富集更有可能受沉积过程和沉积环境的控制(Shields and Webb, 2004; Valetich et al., 2022)。Valetich et al. (2022) 在研究澳大利亚 Georgina Basin 磷矿时发现在小于 5 Ma 的沉积时间形成的磷矿中的稀土元素含量变化大, 认为海水化学组成的长期变化不是控制稀土元素含量的主要因素, 而磷矿石的结构、河流/地下水入海口等局部地区的化学组成是导致稀土元素含量变化的关键。Ferhaoui et al. (2022) 研究北非磷矿床发现古新世—始新世的磷矿中稀土元素含量变化很大, 认为局

部的沉积条件是磷矿床中稀土元素含量和分布的主要控制因素。其次, 磷矿石中稀土元素含量与磷质颗粒大小、搬运距离、沉积速度等有关。通常, 颗粒小、长搬运、慢沉积的磷矿石中稀土元素含量更高(McArthur and Walsh, 1984; Ilyin, 1998)。

本次研究发现, 宜昌磷矿田西部和北部更加远离黄陵古陆的矿区更加发育第二磷矿层(即 Ph_2^2), 靠近黄陵古陆的磷矿区和东部矿区更加发育第一磷矿层(即 Ph_1^3), 而不同位置 and 不同磷矿层的稀土含量特点有明显差异, 反映了在空间和时间上磷矿沉积环境都有明显的改变。

Ph_1^3 磷矿石中富集 La、Ce、Nd、Y 等元素, La 含量占稀土总量比重为 13.2%~18.9%, Ce 比重为 29.4%~34.3%, Nd 比重为 15.5%~17.6%, Y 比重为 13.8%~19.8%, 其中瓦屋、后坪等北西部磷矿区 Ce 和 Y 元素含量偏高。样品中, $\Sigma\text{LREY}/\Sigma\text{HREY}$ 值为 5.5~9.9, 平均 7.75, 说明磷矿石中富集轻稀土。大多数磷矿石样品中 Y 含量较高, 反映了 Ph_1^3 磷矿层富集 Y 的基本特征。

Ph_2^2 磷矿石整体稀土总量与 Ph_1^3 差别不大。磷矿石中高度富集 La、Ce、Nd、Y 等元素, 其含量占稀土总量的 76.5%~81%。研究样品中, $\Sigma\text{LREY}/\Sigma\text{HREY}$ 值为 3.9~6.2, 平均值为 4.44, 整体 Ph_2^2 磷矿层轻重稀土元素比值较 Ph_1^3 磷矿层小。重稀土元素中仅 Y 含量较高, 其他元素含量都偏低。 Ph_2^2 磷矿层有明显的 Ce 负异常, 而 Ph_1^3 磷矿层没有。这说明到 Ph_2^2 磷矿层富集时期, 宜昌磷矿的沉积环境发生了较大的改变, 同时聚磷盆地向北偏移, 且盆地规模有所减小。

5.3 稀土元素赋存状态

磷块岩中, 稀土元素存在三种赋存状态, 为(1)以类质同象存在磷灰石和胶磷矿中(刘意等, 2019; 陈文祥等, 2022), (2)以离子态吸附于黏土矿物表面(段凯波等, 2014), (3)以独立稀土矿物存在, 如独居石、氟碳铈矿、磷钇矿等(刘世荣等, 2008)。许多学者对贵州省磷矿中稀土元素的赋存状态研究认为, 大部分稀土元素赋存于胶磷矿(刘意等, 2019; 陈文祥等, 2022), 少部分以吸附态存在(段凯波等, 2014), 独立稀土矿物少见(陈文祥等, 2022)。

宜昌磷矿中总稀土含量较低, 且泥岩较磷块岩中含量高, 表明吸附态稀土较类质同象稀土含量

高。LA-ICP-MS 分析表明磷灰石富集轻稀土,无明显 Ce、Eu 异常(图 12),稀土元素含量平均为 193×10^{-6} ,磷块岩中磷灰石含量 78%~90%(表 1),则磷灰石为磷块岩所提供的稀土元素含量为 $150 \times 10^{-6} \sim 173 \times 10^{-6}$,高于白云质磷块岩和致密块状磷矿石的全岩稀土元素含量,但略低于泥质条带磷块岩稀土元素含量。并且泥岩中,磷灰石含量仅占 30%~40%,不能为泥岩提供足够的稀土元素。因此白云质磷块岩和致密块状磷矿石中的稀土元素主要以类质同象存在磷灰石中,泥质条带磷块岩中的稀土元素部分以类质同象存在磷灰石中,部分以吸附态存在,而泥岩中的稀土元素主要以吸附态存在。矿石中并未发现独立的稀土矿物,XRD 分析结果表明磷矿石中的黏土矿物为伊利石,对稀土元素的吸附紧密相关。

5.4 开发利用前景分析

截至 2021 年底,全球已探明磷矿储量 710 亿 t (USGS, 2022),其中伴生稀土资源量约为 1380 万 t (陈满志等, 2019),全球含稀土磷矿主要集中在俄罗斯、美国、越南、埃及、中国等国家(张跃跃, 2015)。中国磷矿资源较为丰富,已查明磷矿储量为 37.55 亿 t,主要分布在滇、黔、川、湘等地,湖北省探明磷矿储量 11 亿 t,居全国首位,估算其中稀土资源量可达 145 万 t。

磷矿中的稀土元素主要以类质同象形式存在磷灰石晶格中,提取稀土元素难度较大(张杰等, 2003; 施春华等, 2006; 谢俊等, 2020),常用的技术方法分为火法提取和湿法提取。由于火法提取需要的能耗高、环境污染大,因此湿法提取更为普遍,主要技术手段为利用硫酸、盐酸和硝酸分解磷灰石,磷灰石晶格中的稀土元素进入溶液中(Ptáček, 2016),然后用沉淀、结晶、萃取或离子交换法分离稀土元素。如汪胜东等(2012)、吴健(2015)等采用传统湿法工艺分解伴生稀土磷矿,实现了磷与稀土的分离;蒋训雄等(2012)在不添加表面活性剂的情况下,利用磷酸浸取法将磷精矿中的稀土元素分离,再通过萃取法、离子交换吸附法、沉淀法或者结晶法综合回收稀土。实验表明,酸浸法可析出 95% 以上的稀土元素(金会心等, 2007; 赵丽君等, 2014; 张文兴等, 2019),提纯后可获得纯度 98% 的混合稀土氧化物(Koopman and Witkamp, 2000; 叶明富等, 2020)。

虽然磷矿中提取稀土元素的技术在实验室研究中已经基本成熟,但尚未建成有效且经济的工业生产线。各科研和生产单位正在为解决该难题积极努力,如贵州大学联合北京矿冶科技集团有限公司、瓮福(集团)有限责任公司共同研究,通过新工艺、新药剂的研发,完成了选矿、稀土分离实验室试验、连续中间试验,磷精矿品位 $\geq 32\%$,磷精矿稀土回收率 $\geq 70\%$,达到了国家科技支撑计划要求的技术指标(宋生琼等, 2020)。宜昌磷矿伴生的稀土赋存形式多样,磷块岩中稀土元素部分以类质同象存在磷灰石中,部分以吸附态存在,而含磷泥岩中的稀土元素主要以吸附态存在,并且泥质磷块岩和泥岩中稀土含量相对较高,因此吸附型稀土资源是宜昌磷矿伴生稀土开发利用的重点方向。离子吸附型稀土矿的提取是采用性质更为活泼的阳离子将稀土离子解吸出来的方法,其开发利用工艺经历池浸、堆浸和原地浸出三个阶段(王威, 2020),现阶段普遍采用原地浸出工艺,已经形成了成熟稳定的提取技术,如中铝广西崇左矿山建成 40 万 $\text{m}^3/\text{年}$ 示范线,运行结果良好。

宜昌磷矿资源丰富,在开发磷矿的同时,利用合理的技术对伴生的元素进行综合回收,不仅让磷矿床产生更高的附加价值,也提高了中低品位磷矿的综合利用率,同时可以解决大量的磷矿尾矿再利用问题,对宜昌磷矿资源合理利用和经济发展有重要意义。

6 结 论

(1)宜昌磷矿主要赋存于下震旦统陡山沱组,矿石类型主要有致密块状磷矿石、泥质条带磷矿石、白云质条带磷矿石,矿石矿物为胶磷矿(磷灰石);矿层顶部发育一套硅质白云岩组合,底部为含磷泥岩。

(2)磷矿石中伴生的稀土元素含量受岩性控制明显,由白云岩→白云质磷块岩→致密块状磷矿石→泥质条带磷块岩→泥岩, $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$ 含量逐渐升高,表明稀土元素的富集与泥岩关系密切。

(3)不同位置 and 不同磷矿层的稀土含量特点有明显差异。 Ph_2^2 磷矿层有明显的 Ce 负异常,且轻重稀土元素分异程度比 Ph_1^3 磷矿层低。以上反映了 Ph_2^2 磷矿层富集时期沉积环境发生了较大改变,同时聚磷盆地向北偏移,盆地规模有所减小。

(4)宜昌磷矿中总稀土含量较低,白云质磷块岩和致密块状磷矿石中的稀土元素主要以类质同象存在磷灰石中,泥质条带磷块岩中的稀土元素部分以类质同象存在磷灰石中,部分以吸附态存在,而泥岩中的稀土元素主要以吸附态存在。

References

- Abedini A, Calagari A A. 2017. REEs geochemical characteristics of Lower Cambrian phosphatic rocks in the Gorgan-Rasht Zone, northern Iran: Implications for diagenetic effects and depositional conditions[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 135: 115–124.
- Anderson R F, Fleisher M Q, LeHuray A P. 1989. Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 2215–2224.
- Bau M, Balan S, Schmidt K, Koschinsky A. 2010. Rare earth elements in mussel shells of the Mytilidae family as tracers for hidden and fossil high-temperature hydrothermal systems[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 299: 310–316.
- Bau M, Möller P, Dulski P. 1997. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling[J]. *Marine Chemistry*, 56: 123–131.
- Boström K. 1983. Genesis of Ferromanganese Deposits—Diagnostic Criteria for Recent and Old Deposits. In: Rona P A, Boström K, Laubier L, Smith K L. (eds.). *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers* [C]// NATO Conference Series, 12. Boston: Springer.
- Breit G N, Wanty R B. 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis[J]. *Chemical Geology*, 91: 83–97.
- Cao J, Wu M, Chen Y, Hu K, Bian L, Wang L, Zhang Y. 2012. Trace and rare earth element geochemistry of Jurassic mudstones in the northern Qaidam Basin, northwest China[J]. *Geochemistry*, 72: 245–252.
- Chen Manzhi, Fu Yong, Xia Yong, Xie Zhuojun, Zhou Kelin, Zhang Peng. 2019. A prospective analysis on REE resources of the phosphorite-type REE ore deposits in China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 39(4): 345–358 (in Chinese with English abstract).
- Chen Wenxiang, Zheng Song, Yan Chunjie, Liang Dongyun, Hong Qiuyang, Li Bo, Meng Qingtian, Chen Yongke, Zuo Jiali. 2022. The occurrence of rare earth elements(REE) in the REE-bearing phosphate ores of the Damachang block in Zhijin County, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 42(2): 203–212 (in Chinese with English abstract).
- Douville E, Bienvenu P, Charlou J L, Donval J P, Fouquet Y, Appriou P, Gamo T. 1999. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 627–643.
- Duan Kaibo, Wang Denghong, Xiong Xianxiao, Lian Wei, Gao Peng, Wang Yinglin, Zhang Jason. 2014. A review of a preliminary quantitative study and genetic analysis for rare earth elements of ionic adsorption state in phosphate ore deposit in Zhijin, Guizhou Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 33(1): 118–125 (in Chinese with English abstract).
- Fan H, Wen H, Zhu X, Hu R, Tian S. 2013. Hydrothermal activity during Ediacaran–Cambrian transition: Silicon isotopic evidence[J]. *Precambrian Research*, 224: 23–35.
- Ferhaoui S, Kechiched R, Bruguier O, Sinisi R, Kocsis L, Mongelli G, Bosch D, Ameer-Zaimeche O, Laouar R. 2022. Rare earth elements plus yttrium (REY) in phosphorites from the Tébessa region (Eastern Algeria): Abundance, geochemical distribution through grain size fractions, and economic significance[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 241: 107058.
- Francois R. 1988. A study on the regulation of the concentrations of some trace metals (Rb, Sr, Zn, Pb, Cu, V, Cr, Ni, Mn and Mo) in Saanich Inlet Sediments, British Columbia, Canada[J]. *Marine Geology*, 83: 285–308.
- Huang S Q, Ning S Z, Zhang J Q, Zhang L, Liu K. 2021. REE characteristics of the coal in the Erlan Basin, Inner Mongolia, China, and its economic value[J]. *China Geology*, 4: 256–265.
- Ilyin A V. 1998. Rare-earth geochemistry of “old” phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate in memory of Richard P. Sheldon[J]. *Chemical Geology*, 144: 243–256.
- Jarvis I, Burnett W C, Nathan Y, Almbaydin F S M, Attia A K M, Castro L N, Flicoteaux R, Hilmy M E, Husain V, Qutawnah A A, Serjani A, Zanin Y N. 1994. Phosphorite geochemistry: State-of-the-art and environmental concerns[J]. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 87: 643–700.
- Jiang Xunxiong, Feng Linyong, Wang Shengdong. 2012. Study on comprehensive recovery of associated rare earth in phosphate rock [C]//Proceedings of Symposium on Comprehensive Utilization of Rare Earth Resources and Environmental Protection in China (in Chinese with English abstract).
- Jin Huixin, Wang Hua, Li Junqi. 2007. Research status on phosphorite resources and extracting of rare earth from phosphorite[J]. *Hydrometallurgy of China*, 26(4): 179–183 (in Chinese with English abstract).
- Jones B, Manning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 111: 111–129.
- Kidder D L, Krishnaswamy R, Mapes R H. 2003. Elemental mobility in phosphatic shales during concretion growth and implications for provenance analysis[J]. *Chemical Geology*, 198: 335–353.
- Koopman C, Witkamp G J. 2000. Extraction of lanthanides from the phosphoric acid production process to gain a purified gypsum and a valuable lanthanide by-product[J]. *Hydrometallurgy*, 58: 51–60.
- Lécuyer C, Reynard B, Grandjean P. 2004. Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites[J].

- Chemical Geology*, 204: 63–102.
- Lewan M D, Maynard J B. 1982. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 2547–2560.
- Lewan M D. 1984. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2231–2238.
- Li Tong. 1992. The statistical characteristics of the abundance of chemical elements in the Earth's crust[J]. *Geology and Prospecting*, 28(10): 3–9 (in Chinese with English abstract).
- Li Wei, Gao Hui, Luo Yingie, Gao Jun. 2015. Status, trends and suggestions of phosphorus ore resources at home and abroad[J]. *China Mining Magazine*, 24(6): 6–10 (in Chinese with English abstract).
- Li Wenchang, Li Jianwei, Xie Guiqing, Zhang Xiangfei, Liu Hong. 2022. Critical minerals in China: Current status, research focus and resource strategic analysis[J]. *Earth Science Frontiers*, 29(1): 1–13 (in Chinese with English abstract).
- Liang Kunping, He Mingqin, Tian Huanhuan, Zhang Feng, Zheng Maoyao. 2022. The geochemical characteristics of rare earth elements in the Chuanyandong oreblock of the Wengfu Phosphorus deposit, Guizhou, China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 41(3): 572–586 (in Chinese with English abstract).
- Liu Ling, Cai Xiongwei. 2018. Study on geological characteristics and ore characteristics of Ph_1^3 phosphate deposits in Yinjiagou mining area at Yulinxi ore section of Yichang phosphate mine[J]. *Resources, Environment and Engineering*, 32(2): 181–188 (in Chinese with English abstract).
- Liu Shirong, Hu Ruizhong, Yao Linbo, Zhou Guofu. 2006. Independent rare earth minerals were first discovered in Xinhua phosphate deposit, Zhijian, Guizhou[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, (1): 118 (in Chinese).
- Liu Shirong, Hu Ruizhong, Zhou Guofu, Gong Guohong, Jin Zhisheng, Zheng Wenqin. 2008. Study on the mineral composition of the clastic phosphate in Zhijian phosphate deposit, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, (3): 244–250 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yi, Chen Ting, Zheng Song, Chen Wenxiang, Yan Chunjie, Wang Hongquan, Zhou Sen, Zhang Sheng, Mudenda Chipenzi, Lu Hongjun, Yang Xiang. 2019. Mode occurrence of REE and flotation processing of the low phosphorous phosphorite-type REE ore in the Zhijian deposit, Guizhou[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 39: 397–402 (in Chinese with English abstract).
- McArthur J M, Walsh J N. 1984. Rare-earth geochemistry of phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 47: 191–220.
- Michard A, Albarède F, Michard G, Minster J F, Charlou J L. 1983. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13 °N)[J]. *Nature*, 303: 795–797.
- Pan Jiayong, Zhang Qian, Ma Dongsheng, Li Chaoyang. 2001. Characteristics of siliceous rocks and their relationship with mineralization in Xucla copper deposit, western Yunnan[J]. *Science China (Series D: Earth Science)*, (1): 10–16 (in Chinese).
- Picard S, Lécuyer C, Barrat J A, Garcia J P, Dromart G, Sheppard S M F. 2002. Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England)[J]. *Chemical Geology*, 186: 1–16.
- Ptáček P. 2016. *Apatites and Their Synthetic Analogues* [M]. Rijeka: IntechOpen.
- Ross D J K, Bustin R M. 2006. Sediment geochemistry of the Lower Jurassic Gordondale Member, northeastern British Columbia[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 54: 337–365.
- Salama W, Khirekesh Z, Amini A, Bafti B S. 2018. Diagenetic evolution of the Upper Devonian phosphorites, Alborz Mountain Range, northern Iran[J]. *Sedimentary Geology*, 376: 90–112.
- Shi Chunhua, Hu Ruizhong, Wang Guozhi. 2006. Element geochemistry of Zhijian phosphorites, Guizhou Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 26(2): 169–174 (in Chinese with English abstract).
- Shields G A, Webb G E. 2004. Has the REE composition of seawater changed over geological time?[J]. *Chemical Geology*, 204: 103–107.
- Shields G, Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 175: 29–48.
- Song Shengqiong, Li Shibin, Guan Yongsheng, Ran Qiyang, Zhen Fang, Zhu Yiqing, Sun Yali, Zeng Zhaoxia. 2020. Problems and suggestions on the development and utilization of phosphate ores and associated ores in Guizhou Province[J]. *China Mining Magazine*, 29: 24–28 (in Chinese with English abstract).
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 42: 313–345.
- Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 67: 70–78.
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications.
- USGS. 2022. *Mineral Commodity Summaries 2022*[M]. Reston: U. S. Geological Survey.
- Valetich M, Zivak D, Spandler C, Degeling H, Grigorescu M. 2022. REE enrichment of phosphorites: An example of the Cambrian Georgina Basin of Australia[J]. *Chemical Geology*, 588: 120654.
- Wang Shengdong, Jiang Kaixi, Jiang Xunxiong, Feng Lingyong, Fan Yanqing, Jiang Wei. 2012. Leaching REEs from phosphorite with returning acid[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, (11): 33–36 (in Chinese with English abstract).
- Wang Wei, Liu Lin, Liu Hongzhao, Zhang Bo, Cao Yaohua, Wang Hongliang. 2020. Progress and trend of rare earth resources

- extraction technology[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 40(5): 32–36 (in Chinese with English abstract).
- Wang Y, Guo C H, Zhuang S R, Chen, X J, Jia L Q, Chen Z Y, Xia Z L, Wu Z. 2021. Major contribution to carbon neutrality by China's geosciences and geological technologies[J]. China Geology, 4: 329–352.
- Wright J, Schrader H, Holser W T. 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 631–644.
- Wu Jian, Zhang Wensheng, Jiang Xunxiong, Jin Xianyu. 2015. Experimental study on rare earth separation of Zhijin phosphate rock[J]. Phosphate and Compound Fertilizer, (4): 33–34 (in Chinese with English abstract).
- Xie Jun, Zhang Qin, Mao Song. 2020. Study on the occurrence state of rare earth element Y in Guizhou Zhijin phosphorite[J]. Journal of Guizhou University (Natural Sciences), 37(1): 41–47 (in Chinese with English abstract).
- Yang Gangzhong, Liao Zongming, Li Fanghui, Liu Shengde. 2008. Geological characteristics and Bonanza distribution of the Middle Phosphorite Layer(Ph²) in the north of Yichang phosphorite deposit[J]. Resources Environment and Engineering, (4): 406–411 (in Chinese with English abstract).
- Yang Gangzhong, Song Yinqiao, Nie Kaihong, Li Fuxi, Luo Hong, Liao Zongming. 2010. Analysis on metallogenetic geological features and deep prospecting model for Yichang phosphate ore field[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 30(2): 50–59 (in Chinese with English abstract).
- Yang H, Zhao Z, Xia Y, Xiao J. 2021. REY enrichment mechanisms in the Early Cambrian phosphorite from South China[J]. *Sedimentary Geology*, 426: 106041.
- Yang Haiying, Xiao Jiafei, Hu Ruizhong, Xia Yong, He Hongxi. 2020. Formation environment and metallogenic mechanism of Weng'an phosphorite in the Early Sinian, Central Guizhou Province[J]. Journal of Palaeogeography (Chinese Edition), 22: 929–946 (in Chinese with English abstract).
- Yang R, Wang W, Zhang X, Liu L, Wei H, Bao M, Wang J. 2008. A new type of rare earth elements deposit in weathering crust of Permian basalt in western Guizhou, NW China[J]. *Journal of Rare Earths*, 26: 753–759.
- Ye Mingfu, Wang Miaomiao, Yang Gang, Zhang Wenxing, Chen Guochang, Xu Lixin. 2020. Research on separation and enrichment of rare earth from acidic leaching solution of Zhijin phosphorite[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 48: 1–4,17 (in Chinese with English abstract).
- Yi Haisheng, Peng Jun, Xia Wenjie. 1995. The Late Precambrian paleo-ocean evolution of the southeast Yangtze continental margin: REE record[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, (4): 131–137 (in Chinese with English abstract).
- Zhang J F, Zhai G Y, Wang D M, Bao S J, Chen K, Li H H, Song T, Wang P, Zhou Z. 2020. Tectonic evolution of the Huangling dome and its control effect on shale gas preservation in the north margin of the Yangtze Block, South China[J]. *China Geology*, 3: 28–37.
- Zhang Jie, Zhang Qin, Chen Dailiang. 2003. REE geochemistry of the ore-bearing REE in Xinhua phosphorite, Zhijin, Guizhou[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 23(3): 35–38 (in Chinese with English abstract).
- Zhang K, Jin W, Lin H, Dong C, Wu S. 2018. Major and trace elemental compositions of the Upper Carboniferous Batamayineishan mudrocks, Wulungu area, Junggar Basin, China: Implications for controls on the formation of the organic-rich source rocks[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 91: 550–561.
- Zhang Qu, Teng Geer, Zhang Zhirong, Qin Jianzhong. 2007. Oil source of oil seepage and solid bitumen in the Kaili–Majiang area[J]. *Acta Geologica Sinica*, (8): 1118–1124 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Wenxing, Zheng Song, Chen Wenxiang, Zhang Zhouwei, Huang Yuanling, Ye Taiping, Yang Gang, Wu Haiqin. 2019. Study on the REE leaching regularity of siliceous phosphorite-type REE ores of the Zhijin deposit in Guizhou Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 39: 389–396 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yanbin, Gong Meiling, Li Hua. 2007. Occurrence of REE in rare earth phosphorite in Zhijin Area, Guizhou[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, (4): 362–368 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yueyue. 2015. The Rare Earth Elements Characteristics and the Comprehensive Utilization Research of Devonian Shifang Phosphate Deposit[M]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Zhao Lijun, Nie Dengpan, He Hao, Wang Zhenjie, Xue An, Wu Subin. 2014. Study on leaching of Rare Earth from Middle-low grade colophonite with hydrochloric acid[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), (4): 45–47 (in Chinese with English abstract).
- Zhen Haifei, Hao Ruixiao. 2007. General Geochemistry [M]. Beijing: Peking University Press (in Chinese with English abstract).
- Zheng Rongcai, Liu Meiqing. 1999. Study on palaeosalinity of Chang 6 oil reservoir set in Ordos Basin[J]. Oil and Gas Geology, (1): 22–27 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈满志, 付勇, 夏勇, 谢卓君, 周克林, 张鹏. 2019. 中国磷块岩型稀土矿资源前景分析[J]. 矿物学报, 39(4): 345–358.
- 陈文祥, 郑松, 严春杰, 梁冬云, 洪秋阳, 李波, 孟庆田, 陈永科, 左佳丽. 2022. 贵州省织金县打麻厂矿区含稀土磷矿中稀土元素赋存规律[J]. 矿物学报, 42(2): 203–212.
- 段凯波, 王登红, 熊先孝, 连卫, 高鹏, 王英林, 张杨. 2014. 贵州织金磷矿床中离子吸附型稀土的存在及初步定量[J]. 岩矿测试, 33(1): 118–125.
- 蒋训雄, 冯林永, 汪胜东. 2012. 磷矿中伴生稀土综合回收研究 [C]//中国稀土资源综合利用与环境保护研讨会论文集.

- 金会心, 王华, 李军旗. 2007. 磷矿资源及从磷矿中提取稀土的研究现状[J]. 湿法冶金, 26(4): 179-183.
- 黎彤. 1992. 地壳元素丰度的若干统计特征[J]. 地质与勘探, 28(10): 3-9.
- 李维, 高辉, 罗英杰, 高骏. 2015. 国内外磷矿资源利用现状、趋势分析及对策建议[J]. 中国矿业, 24(6): 6-10.
- 李文昌, 李建威, 谢桂青, 张向飞, 刘洪. 2022. 中国关键矿产现状、研究内容与资源战略分析[J]. 地学前缘, 29(1): 1-13.
- 梁坤萍, 何明勤, 田欢欢, 张丰, 郑茂尧. 2022. 瓮福磷矿穿岩洞矿段磷块岩稀土元素地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 41(3): 572-586.
- 刘林, 蔡雄威. 2018. 宜昌磷矿殷家沟矿区鱼林溪矿段地质特征及 Ph_1^3 磷矿层矿石特征研究[J]. 资源环境与工程, 32(2): 181-188.
- 刘世荣, 胡瑞忠, 姚林波, 周国富. 2006. 贵州织金新华磷矿床首次发现独立的稀土矿物[J]. 矿物学报, (1): 118.
- 刘世荣, 胡瑞忠, 周国富, 龚国洪, 金志升, 郑文勤. 2008. 织金新华磷矿碎屑磷灰石的矿物成分研究[J]. 矿物学报, (3): 244-250.
- 刘意, 陈婷, 郑松, 陈文祥, 严春杰, 王洪权, 周森, 张生, Chipenzi M, 陆红军, 杨祥. 2019. 贵州织金低磷层磷矿稀土赋存状态与磷矿浮选工艺研究[J]. 矿物学报, 39: 397-402.
- 潘家永, 张乾, 马东升, 李朝阳. 2001. 滇西学拉铜矿区硅质岩特征及与成矿的关系[J]. 中国科学 (D 辑: 地球科学), (1): 10-16.
- 施春华, 胡瑞忠, 王国芝. 2006. 贵州织金磷矿岩元素地球化学特征[J]. 矿物学报, 26(2): 169-174.
- 宋生琼, 李士彬, 管永胜, 冉启洋, 曾芳, 朱宜清, 孙亚莉, 曾朝霞. 2020. 贵州省磷矿及伴生矿种开发利用面临的问题与对策建议[J]. 中国矿业, 29: 24-28.
- 汪胜东, 蒋开喜, 蒋训雄, 冯林永, 范艳青, 蒋伟. 2012. 返酸浸出磷矿中的稀土[J]. 有色金属 (冶炼部分), (11): 33-36.
- 王威, 柳林, 刘红召, 张博, 曹耀华, 王洪亮. 2020. 稀土资源提取技术进展及趋势[J]. 矿产保护与利用, 40(5): 32-36.
- 吴健, 张文胜, 蒋训雄, 金先煜. 2015. 织金磷矿稀土分离试验研究[J]. 磷肥与复肥, (4): 33-34.
- 谢俊, 张覃, 卯松. 2020. 贵州织金磷块岩中稀土元素 Y 赋存状态研究[J]. 贵州大学学报 (自然科学版), 37(1): 41-47.
- 杨刚忠, 廖宗明, 李方会, 刘圣德. 2008. 宜昌磷矿北部地区中磷层 (Ph_2^2) 地质特征及富矿带展布[J]. 资源环境与工程, (4): 406-411.
- 杨刚忠, 宋银桥, 聂开红, 李福喜, 罗洪, 廖宗明. 2010. 宜昌磷矿田成矿地质特征及深部找矿模式探析[J]. 矿物岩石, 30(2): 50-59.
- 杨海英, 肖加飞, 胡瑞忠, 夏勇, 何洪茜. 2020. 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, 22: 929-946.
- 叶明富, 王苗苗, 杨刚, 张文兴, 陈国昌, 许立信. 2020. 织金磷矿酸浸液分离富集稀土研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 48: 1-4, 17.
- 伊海生, 彭军, 夏文杰. 1995. 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, (4): 131-137.
- 张杰, 张覃, 陈代良. 2003. 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, 23(3): 35-38.
- 张渠, 腾格尔, 张志荣, 秦建中. 2007. 凯里—麻江地区油苗与固体沥青的油源分析[J]. 地质学报, (8): 1118-1124.
- 张文兴, 郑松, 陈文祥, 张周位, 黄苑龄, 叶太平, 杨刚, 吴海琴. 2019. 贵州织金硅质磷块岩型稀土矿稀土浸出规律[J]. 矿物学报, 39: 389-396.
- 张彦斌, 龚美菱, 李华. 2007. 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, (4): 362-368.
- 张跃跃. 2015. 泥盆纪什邡式磷矿稀土元素特征及综合利用研究[M]. 绵阳: 西南科技大学.
- 赵丽君, 聂登攀, 何灏, 王振杰, 薛安, 吴素彬. 2014. 盐酸浸出中低品位胶磷矿中稀土的研究[J]. 有色金属 (冶炼部分), (4): 45-47.
- 郑海飞, 郝瑞霞. 2007. 普通地球化学[M]. 北京: 北京大学出版社.
- 郑荣才, 柳梅青. 1999. 鄂尔多斯盆地长 6 油层组古盐度研究[J]. 石油与天然气地质, (1): 22-27.