

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*

Geochemistry of REE-bearing Phosphorite Deposit in Xinhua, Zhijin, Guizhou

张杰¹ 张覃¹ 陈代良²

(1 贵州工业大学资源与环境学院, 贵州 贵阳 550003; 2 贵州化工地质勘察院, 贵州 遵义 563000)

Zhang Jie¹, Zhang Qin¹ and Chen Dailiang²

(1 College of Resources and Environment, Guizhou University of Industry, Guiyang 550003, Guizhou, China; 2 Guizhou Geological Survey Academy, Ministry of Chemical Industry, Zunyi 563100, Guizhou, China)

摘要 对贵州织金新华含稀土磷矿床进行的稀土元素及微量元素分析结果表明, 磷块岩中普遍富集稀土元素, 含稀土总量 Σ REE 较高, 并富集 Y、La、Nd 等重稀土及轻稀土元素。LREE/HREE 比值较高。含稀土磷块岩普遍具 Ce 负异常, 显示其对源区的继承性, 指示成磷环境处于氧化程度相对较高状态。稀土元素球粒陨石标准化模式曲线、北美页岩标准化模式曲线、Ce 元素异常、LREE/HREE 比值、微量元素特征及岩石矿物特征表明, 织金新华含稀土磷矿床具以正常海相生物—化学沉积等为主伴有海相热水沉积混合成因的特征。文中讨论了含稀土磷块岩氧化矿石中稀土元素的迁移富集规律及特征。在磷矿成矿过程中沉积物沉积时, 活体生物及死亡残骸不同程度地摄取和富集了 Y、La、Nd、Ce 等稀土元素及其他微量元素, 沉积在含磷层位。构成本区特别的大量的含稀土、含生物碎屑白云质磷块岩。

关键词 稀土元素 生物成矿 新华磷矿 贵州织金

1 矿床地质简况

贵州织金新华含稀土磷矿床, 产出于早寒武世梅树村阶及箬竹寺阶底部含磷岩系。(上磷矿层) 地质构造位置处于“黔中隆起”西南端, 属扬子地层区。主要出露于织金果化背斜, 张维背斜北西翼部。断裂较简单, 多以走向正断层为主, 局部小构造发育。特别是新华戈仲伍组, 是贵州早寒武世的重要含磷层位, 底部为灯影组白云岩顶部为牛蹄塘组黑色碳质页岩之间的一套占全区主要的生物碎屑白云质磷块岩, 以富含重稀土元素而著称。普遍形成生物碎屑结构, 生物碎屑主要以小壳类动物化石及藻类化石为主(郑淑芳等, 1984)。

含重稀土白云质磷块岩呈灰黑色、深灰—浅灰、灰兰及灰黄色, 常见薄层—中厚层构造, 深色磷质及浅色白云质为主构成条带状构造。磷块岩按矿物成分主要可分为两大类, 即硅质磷块岩与白云质含生物碎屑磷块岩。磷酸盐矿物主要为碳氟磷灰石(郑淑芳等, 1984), 多以非晶质、隐晶质及胶磷矿等替代构成生物碎屑和内碎屑存在。

矿石常以生物碎屑结构、泥晶结构及藻屑结构为主。伴生矿物常见的有白云石、方解石、石英、粘土矿物、闪锌矿、锐钛矿及黄铁矿等(张杰等, 2000)。

*本文得到国家自然科学基金项目(批准号: 50164001)的资助

第一作者简介 张杰, 男, 1955年生, 教授, 从事矿床地球化学、矿物学及矿物材料加工研究。

2 稀土元素地球化学特征

用等离子质谱仪 (ICP-MS) 精确测定了占织金新华含稀土磷块岩 94.6% 以上的含生物屑白云质磷块岩矿石矿物的稀土元素组成 (表 1)。电感耦合等离子体-质谱法 (ICP-MS) 具有灵敏度高、精确、动态线性范围广及可进行多元素分析的优点。多数微量元素分析结果和推荐值之间偏差 < 5%，相对标准偏差 (RSD) 多数 < 3%。

表 1 织金新华含稀土磷矿床稀土元素分析及有关结果表

| 样号 | 岩石类型 | $w_B/10^{-6}$ | | | | | | | | | | | | |
|-------|------------|---------------|--------|-------|--------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|--------|
| | | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Yb | Lu | Y |
| P0 | 含稀土氧化矿石 | 79.59 | 173.25 | 17.44 | 66.27 | 11.73 | 2.72 | 10.98 | 1.68 | 9.55 | 1.85 | 4.80 | 0.72 | 53.80 |
| P1 | 含稀土硅质磷块岩 | 290.38 | 178.63 | 47.97 | 212.46 | 37.34 | 8.35 | 45.66 | 6.65 | 39.88 | 8.62 | 13.89 | 1.71 | 55.74 |
| P1-2 | 含稀土硅质磷块岩 | 171.0 | 127.0 | 31.60 | 112.0 | 25.0 | 6.63 | 23.80 | 3.75 | 27.20 | 5.19 | 6.97 | 0.79 | 215 |
| P2 | 含生物屑白云质磷块岩 | 223.24 | 153.59 | 41.96 | 185.19 | 32.93 | 7.45 | 39.3 | 5.83 | 35.39 | 7.58 | 12.38 | 1.54 | 75.58 |
| P5 | 含稀土白云质磷块岩 | 126.13 | 77.99 | 20.28 | 90.49 | 16.22 | 3.82 | 19.88 | 2.82 | 17.13 | 3.60 | 6.25 | 0.80 | 192.86 |
| P2s-1 | 含稀土白云质磷块岩 | 87.50 | 57.70 | 13.0 | 64.90 | 9.98 | 2.23 | 12.0 | 1.61 | 10.60 | 2.15 | 2.74 | 0.36 | 62.20 |
| P2s-2 | 含稀土白云质磷块岩 | 100.0 | 64.70 | 15.10 | 77.0 | 10.90 | 2.57 | 12.40 | 1.55 | 10.6 | 2.22 | 2.34 | 0.82 | 82.5 |
| P2p-1 | 含稀土白云质磷块岩 | 219.0 | 123.0 | 31.70 | 145.0 | 23.70 | 6.45 | 28.1 | 3.86 | 26.3 | 5.14 | 6.97 | 0.78 | 210 |

| 样号 | 岩石类型 | $\Sigma REE/10^{-6}$ | LREE/HREE | $(La/Sm)_N$ | $(Gd/Yb)_N$ | $(La/Yb)_N$ | δCe | δEu |
|-------|------------|----------------------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| P0 | 含稀土氧化矿石 | 440.87 | 3.91 | 4.13 | 1.83 | 10.92 | 1.09 | 0.74 |
| P1 | 含稀土硅质磷块岩 | 974.15 | 3.89 | 4.73 | 2.63 | 13.77 | 0.36 | 0.64 |
| P1-2 | 含稀土硅质磷块岩 | 768.03 | 1.60 | 4.15 | 2.73 | 16.14 | 0.40 | 0.80 |
| P2 | 含生物屑白云质磷块岩 | 845.99 | 3.20 | 4.12 | 2.54 | 11.88 | 0.37 | 0.64 |
| P5 | 含稀土白云质磷块岩 | 580.06 | 1.37 | 2.42 | 2.55 | 6.81 | 0.50 | 0.66 |
| P2s-1 | 含稀土白云质磷块岩 | 333.45 | 2.40 | 5.32 | 3.51 | 21.00 | 0.40 | 0.63 |
| P2s-2 | 含稀土白云质磷块岩 | 338.38 | 2.29 | 5.59 | 4.24 | 28.19 | 0.39 | 0.68 |
| P2p-1 | 含稀土白云质磷块岩 | 845.22 | 1.85 | 5.62 | 3.20 | 20.68 | 0.35 | 0.77 |

样品 P0—P5 由中国科学院贵阳地球化学研究所漆亮测试，其余样品由宜昌地质矿产研究所何启生测试。

稀土元素总量分析数据表明，织金新华含稀土白云质磷块岩稀土元素总量为 $333.45 \times 10^{-6} \sim 974.15 \times 10^{-6}$ ，平均 640×10^{-6} 。对比滇东早寒武世含磷岩系稀土元素总量 ($46.64 \times 10^{-6} \sim 332.63 \times 10^{-6}$) (杨卫东等, 1995)，总体含量偏高。符合前人总结的正常海水沉积物稀土元素总量较大的基本特征 (李胜荣等, 1995)。

稀土元素球粒陨石标准化分布模式为向右倾斜曲线， $LREE/HREE > 1$ ， $(La/Sm)_N > (Gd/Yb)_N$ ， $(La/Yb)_N$ 平均为 16.17，均表明轻稀土较重稀土有较大富集。但大部分样品中钕有较高富集，反映了织金新华含稀土磷矿床富集稀土钕的基本特征。

表中可见大多数样品中具有 Ce 的负异常。稀土球粒陨石标准化及北美页岩标准化模式 (图 1、图 2)

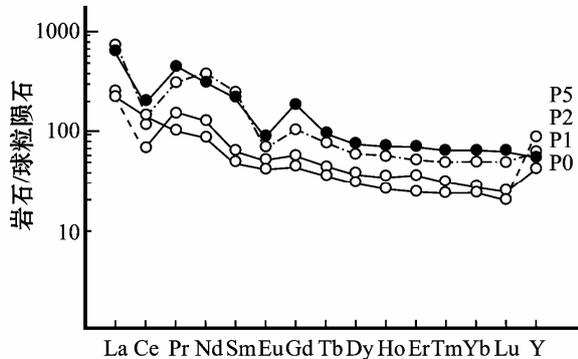


图 1 贵州织金新华含稀土磷矿床球粒陨石标准化模式 (数据据表 1)

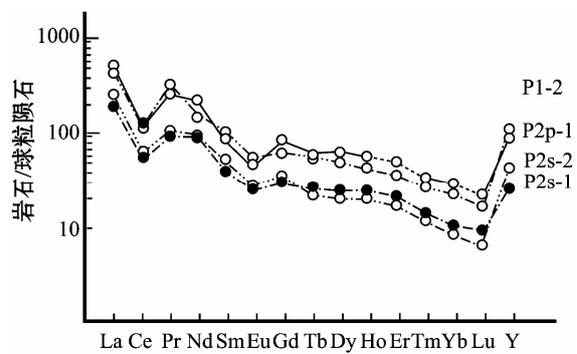


图 2 贵州织金新华含稀土磷矿床球粒陨石标准化模式 (数据据表 1)

清楚地表明了其特征。Ce异常形成原因主要有两种可能：一是当稀土元素被搬运到海相环境，本身浓度较低及Ce³⁺易被氧化成Ce⁴⁺离子在搬运过程中形成CeO₂沉淀，故海水中明显贫乏Ce元素。织金含稀土磷块岩中Ce异常显然继承了其源区的特征。其次成磷环境处于氧化状态，Ce⁴⁺离子因半径较小，难进入磷灰石晶格而造成磷块岩Ce亏损形成负异常。大多数样品见有Eu元素负异常，但异常较弱，为0.63~0.80，与Eu元素地球化学性质有关，也显示其对原岩的继承性。

3 稀土元素标准化模式及稀土元素性状

一些研究资料(王中刚等, 1989)表明, 正常海水碎屑沉积物稀土总量较高, 可见Ce的正异常, 富集轻稀土, 北美页岩组合样标准化曲线向右倾斜明显。而热水沉积物的 Σ REE低, Ce为负异常, LREE/HREE比值较小。北美页岩组合样标准化曲线近于水平或左倾(李胜荣等, 1995; 王中刚等, 1989)。

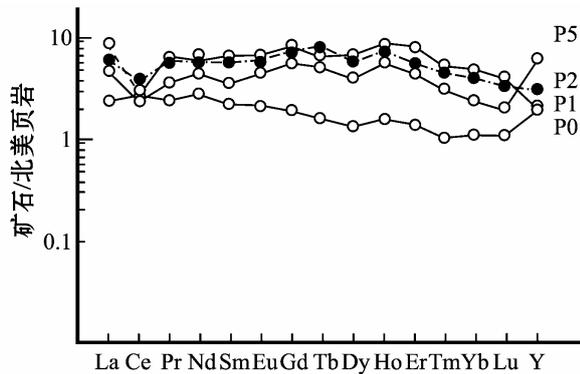


图3 贵州织金新华含稀土磷矿床稀土北美页岩标准化模式(数据据表1)



图4 贵州织金新华含稀土磷矿床稀土北美页岩标准化模式(数据据表1)

织金新华含稀土磷矿床北美页岩标准化模式表现为水平状、帽状, Ce负异常明显, 为较典型的海相热水沉积物稀土配分模式。(图3、图4)但又具有稀土总量高, LREE/HREE比值较大, 但远低于围岩黑色页岩(李胜荣等, 1995)等特征。较为合理的解释是织金含稀土磷矿床形成过程中, 正常的海相沉积过程中有海相热水流的加入, 同样可以造成海相生物的生存物理化学条件的变化, 小壳生物、藻类生物的大量死亡, 形成含生物碎屑磷块岩。

氧化程度较高的矿石样P₀稀土总量为 440.87×10^{-6} , 其稀土总量、Y含量较高, Ce元素含量为 173.25×10^{-6} , 球粒陨石标准化模式和北美页岩标准化模式曲线均表现为正异常, 较为突出的表现为La元素含量降低及Ce元素的富集。La元素在其他样品中含量较高, 氧化后其含量下降, Ce元素含量达到最大。属于轻稀土的Ce元素在氧化体系特殊的pH值(pH=4~6)的环境下容易氧化成Ce⁴⁺, 形成不溶的CeO₂, 因此形成了Ce的富集。Ce元素的集中可能还与矿石经氧化后, 形成的粘土矿物对Ce元素的吸附性质有关(池汝安等, 1995)。由于粘土矿物的吸附性, 造成整体稀土含量较高的明显特征。

P₀样品中Co/Ni增高, 但<1, 显示了物理化学环境的变化, 同时也显示了对原岩成因的继承性。Cu含量的增高, Pb的降低, 同样显示亲硫元素的次生富集迁移特征。深入研究风化作用条件下稀土元素的地球化学性质, 弄清稀土元素在磷块岩风化后被形成的粘土矿物所吸附状况、赋存状态及迁移富集规律, 对提取该类型矿床中稀土元素有一定的意义。

4 微量元素地球化学特征

用ICP-MS方法测得织金新华含稀土磷块岩中部分微量元素含量见表2。从表中可得出: Pb、Zn含量对比冲绳海槽热水区沉积物(朱笑青, 1994), 本区含量较高($w_{Pb} 129.28 \times 10^{-6} \sim 491.99 \times 10^{-6}$, $w_{Zn} 12214 \times 10^{-6} \sim 15039 \times 10^{-6}$), 后者 $w_{Pb} 56 \times 10^{-6}$, $w_{Zn} 108 \times 10^{-6}$, 但Cu、Co、Ni含量却较低, Co/Ni比值均<1。

表 2 织金新华含稀土磷矿床微量元素含量表

| 样号 | 岩石类型 | $w_B/10^{-6}$ | | | | | |
|----|------------|---------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | | Pb | Zn | Cu | Ni | Co | Co/Ni |
| P0 | 含稀土氧化矿石 | 29.09 | 164.11 | 94.63 | 50.06 | 35.78 | 0.71 |
| P1 | 含稀土硅质磷块岩 | 491.99 | 150.39 | 43.66 | 8.57 | 2.38 | 0.28 |
| P2 | 含生物屑白云质磷块岩 | 129.28 | 150.39 | 23.05 | 5.12 | 2.36 | 0.46 |
| P5 | 含稀土白云质磷块岩 | 231.29 | 122.14 | 25.52 | 3.84 | 1.51 | 0.39 |

中国科学院贵阳地球化学研究所漆亮测试。

取样观察见戈仲伍矿段磷块岩底部含黄铁矿较多。以上皆反映出织金新华含稀土磷矿床具正常海相沉积伴有海底热水沉积混合成因特征。

5 生物成矿基本特征

生物成矿作用主要指生物在新陈代谢过程中对特定元素的吸收、富集和生物残骸骨架堆积成矿及金属储集(中国科学院矿床地球化学开放实验室, 1997)。织金含稀土磷块岩中大量生物屑主要为小壳动物如织金壳、软舌螺及海绵骨针等碎屑。还见藻类生物屑。镜下见生物屑堆积与胶磷矿、白云石组成复互层状、层纹状、条带状构造。生物屑多见胶磷矿化。生物成矿基本特征为在磷块岩形成伴随沉积物沉积时, 生物活体和死亡残骸可能会吸收及摄取富集稀土元素, 构成典型的条带状、层纹状、及纹理状构造, 与磷矿层产状相同。后期的改造作用使生物屑胶磷矿化, 造成稀土元素 Y、La、Nd 等进一步富集。这已被浮选后胶磷矿平均品位提高而稀土元素平均含量增高所证实。

6 结 论

(1) 织金含稀土磷块岩普遍富集稀土元素, 含稀土总量较高, 并富集 Y、La、Nd 元素, 并以重稀土 Y 元素及轻稀土 La 元素等富集为主要特征。

(2) 稀土元素球粒陨石标准化曲线、北美页岩标准化模式曲线、Ce 元素异常特征、 Σ REE、LREE/HREE 及微量元素特征表明, 织金新华含稀土磷矿床具有正常海相沉积伴有海相热水沉积混合成因特征。

(3) 含稀土磷块岩氧化后, 稀土总量较含生物碎屑白云质磷块岩高, 表明磷块岩在氧化环境状态下, 稀土元素产生富集, 轻稀土元素 La、Ce 及 Y 元素有较大量的集中。其原因与磷块岩风化后形成的粘土矿物对稀土元素的吸附作用有关(Fulit, 1984)。

(4) 本区含稀土生物碎屑白云质磷块岩, 成因较为复杂, 其中生物、生物化学及胶体化学作用, 对磷块岩的形成, 都起作重要作用。生物对稀土元素的吸收, 稀土元素以类质同象方式进入胶磷矿, 其他矿物对稀土元素的吸附, 都是稀土元素产生富集的重要原因。海相热水加入正常海水沉积环境, 也是会造成生物生存环境的改变、生物大量死亡的重要因素, 也是本区含稀土生物碎屑磷块岩形成的重要控制因素。

致 谢 本文的完成首先要感谢中科院地球化学研究所张宝贵研究员的启发和帮助!

参 考 文 献

- 郑淑芳, 王研耕. 贵州扬子区梅树村期磷块岩岩石学. 1984. 见: 王砚耕, 等编. 贵州上寒武系及寒武系界线. 贵阳: 贵州人民出版社. 135~146.
- 张 杰, 陈代良. 2000. 贵州织金新华含稀土磷矿床扫描电镜研究. 矿物岩石, 20 (3): 59~64.
- 杨卫东, 漆 亮, 鲁晓莺, 等. 1995. 滇东早寒武世含磷岩系稀土元素地球化学特征及成因. 矿物岩石地球化学通报, 14 (4): 224~227.
- 李胜荣, 高振敏. 1995. 湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征——兼论海相热水沉积岩稀土模式. 矿物学报, 15 (2): 225~228.
- 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 1989. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社.
- 朱笑青, 王中刚. 1994. 冲绳海槽热水区沉积物的地球化学特征. 见: 胡瑞忠, 主编. 矿床地球化学研究. 北京: 地震出版社. 108~112.
- 池汝安, 徐景明, 何培炯, 等. 1995. 华南花岗岩风化壳中稀土元素地球化学及矿石性质研究. 地球化学, 24 (3): 261~269.
- 中科院矿床地球化学开放实验室. 1997. 生物与有机质成矿作用. 见: 矿床地球化学. 北京: 地质出版社.
- Fulit A.J. 1984. Geochemistry of REE elements on water and sediments. In: Henderson P, ed. Rare earth elements geochemistry. Elsevier Sci. Pub. 343~369.