

贵州织金新华含稀土磷矿床矿区 土壤稀土元素分布特征

陈吉艳, 张 杰

贵州大学 资源与环境学院, 贵阳 550003

摘 要: 稀土元素分析结果表明, 贵州织金新华含稀土磷矿床矿区上层土壤中普遍富集稀土元素, 其 Σ REE较高, 但比含稀土磷块岩低, 表明磷块岩在风化过程中已有部分稀土元素流失。轻稀土元素 La、Ce 及 Y 大量集中, LREE/HREE 比值较高, 说明岩石在风化过程中形成的粘土矿物对稀土元素有一定的吸附作用。但是粘土矿物对稀土元素的吸附量小于 REE 易溶配合物的流失量。稀土元素球粒陨石标准化模式曲线及 Ce 异常等特征表明, 织金新华含稀土磷矿床矿区土壤中稀土元素分配模式继承了原岩特征。

关 键 词: 稀土元素; 土壤; 含稀土磷块岩; 贵州织金新华

中图分类号: P619.21⁺3.067.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2005)01-0071-04

贵州织金新华含稀土磷矿床, 产出于早寒武世梅树村阶及筇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。断裂以走向正断层为主, 局部小构造发育, 特别是新华戈仲伍组。该组是早寒武世重要含磷层位, 底部为灯影组白云岩, 顶部为牛蹄塘组黑色碳质页岩, 其间为富含稀土元素的白云质磷块岩, 具以小壳类及藻类化石为主的生物碎屑结构^[1]。

含稀土白云质磷块岩呈灰黑色、深灰—浅灰、灰蓝及灰黄色, 薄—中厚层, 深色磷质及浅色白云质为主构成条带状构造。磷块岩按矿物成分可分为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^[1], 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。矿石以生物碎屑结构、泥晶结构及藻屑结构为主。伴生矿物常见白云石、方解石、石英、粘土矿物、闪锌矿及黄铁矿^[2]。

1 土壤与磷块岩的稀土元素地球化学特征

样品为织金戈仲伍地区具代表性的红粘土及个别耕植土(图 1); 用等离子质谱仪(ICP-MS)测定了含稀土磷块岩矿区土壤及矿石中的稀土元素组成(表 1, 表 2)。

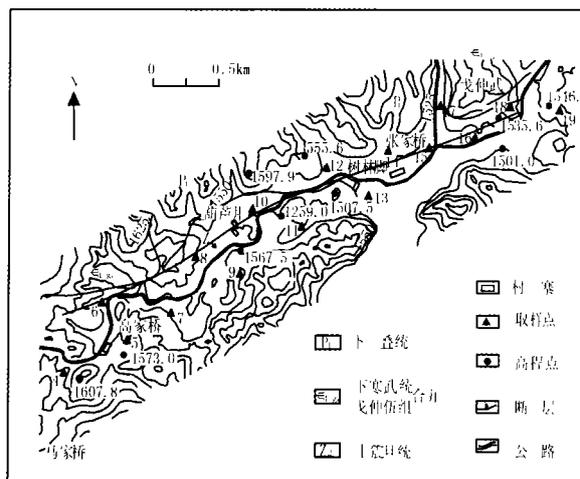


图 1 织金含稀土磷矿床矿区土壤取样位置及地质构造略图
Fig. 1 A geological and structural sketch showing soil sampling locations in the REE-bearing phosphorous deposit in Zhijin County, Guizhou Province

由表 1、2 可见, 矿区土壤稀土元素总量为 $179.40 \times 10^{-6} \sim 398 \times 10^{-6}$, 平均 249.02×10^{-6} 。较矿区含稀土白云质磷块岩稀土元素总量 ($270.99 \times 10^{-6} \sim 918.41 \times 10^{-6}$)^[3] 对比总体偏低。说明磷块岩在风化过程中有稀土元素的流失。

土壤中稀土元素球粒陨石标准化分布模式(图 2)为向右倾斜曲线, $LREE/HREE > 1$, $(La/Sm)_N > (Gd/Yb)_N$, $(La/Yb)_N$ 平均 8.96, 表明轻稀土较重

收稿日期: 2004-03-23 收到, 05-27 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50164001)

第一作者简介: 陈吉艳(1976—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 稀土元素矿物材料。

表1 织金新华含稀土磷矿区土壤稀土元素分析结果($\times 10^{-6}$)及有关参数
 Table 1 Analytical results of REE and their parameters for soils from the Xinhua REE-bearing phosphorous deposit in Zhijin County ($\text{in} \times 10^{-6}$)

样品号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
4	45.07	84.68	9.83	35.83	5.45	1.03	5.21	0.74	4.73	1.06	3.26	0.49	3.27
14	36.31	72.82	8.10	31.60	6.08	1.27	6.24	0.98	6.27	1.36	3.91	0.56	3.40
15	45.18	86.79	9.49	35.74	5.21	1.03	4.43	0.67	4.22	0.93	2.80	0.47	3.01
16	101.74	94.79	18.37	77.70	15.36	3.39	17.36	2.37	13.88	2.96	8.10	1.2	5.43
18	56.66	120.89	13.08	47.69	7.56	1.34	5.51	0.76	4.72	1.09	3.32	0.49	3.43
4-4	56.98	92.10	12.10	48.08	8.65	1.88	8.23	1.26	7.02	1.51	4.26	0.54	3.76
14-14	47.38	97.77	11.13	43.19	7.85	1.67	7.06	1.00	5.98	1.21	3.52	0.51	3.49
15-15	45.67	87.27	10.08	35.59	5.47	1.01	5.01	0.75	4.45	0.93	3.03	0.48	3.14
16-16	111.92	101.04	20.49	88.13	16.48	3.77	19.74	2.49	15.38	3.43	8.92	1.19	5.92
17-17	59.70	132.18	14.70	58.02	10.76	2.78	10.05	1.41	7.53	1.52	4.19	0.57	3.47
18-18	46.13	84.84	10.09	36.89	7.28	1.30	6.63	0.98	6.12	1.25	3.71	0.53	3.48
19-19	42.87	146.42	10.69	43.42	8.09	2.25	8.45	1.03	6.53	1.26	3.55	0.50	3.19
样品号	Lu	Y	Σ REE	LREE/HREE	$(\text{La}/\text{Sm})_N$	$(\text{Gd}/\text{Yb})_N$	$(\text{La}/\text{Yb})_N$	δCe	δEu				
4	0.44	29.56	201.09	9.47	5.17	0.98	8.18	0.81	0.66				
14	0.50	37.76	179.40	6.73	3.73	1.13	6.34	0.86	0.72				
15	0.45	26.19	200.42	10.80	5.42	0.90	8.91	0.84	0.70				
16	0.70	139.07	363.17	6.01	4.14	1.55	11.12	0.43	0.80				
18	0.50	27.02	267.04	12.47	4.68	0.98	9.81	0.90	0.69				
4-4	0.52	50.59	246.89	8.11	1.12	1.34	9.10	0.70	0.77				
14-14	0.57	33.26	232.33	8.94	3.77	1.24	8.06	0.86	0.77				
15-15	0.48	26.23	203.36	10.13	5.22	0.98	8.63	0.82	0.64				
16-16	0.87	153.68	398.9	5.90	4.24	2.04	11.22	0.41	0.71				
17-17	0.50	40.91	306.84	9.51	3.47	1.78	10.22	0.91	0.88				
18-18	0.53	36.76	210.06	8.04	3.99	1.17	7.92	0.79	0.62				
19-19	0.47	32.27	278.72	10.16	3.31	1.62	7.98	1.40	0.91				

表2 织金新华含稀土磷矿床岩石中稀土元素参数($\times 10^{-6}$)
 Table 2 Some REE parameters for the rocks and ores of the Xinhua REE-bearing phosphorous deposit in Zhijin County ($\text{in} \times 10^{-6}$)

样品号	岩石类型	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
P ₀	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	5.73	0.78	4.80
P ₁	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	24.16	2.71	13.89
P ₁₂	含稀土硅质磷块岩	171.70	127.00	31.60	112.00	25.00	6.63	23.80	3.75	27.20	5.19	13.90	1.17	6.97
P ₂	含生物屑白云质磷块岩	223.21	153.59	41.96	185.19	32.93	7.45	39.3	5.83	35.39	7.58	21.48	2.25	12.38
P ₅	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	10.56	1.23	6.52
P _{2S1}	含稀土白云质磷块岩	87.50	57.00	13.00	64.90	9.98	2.23	12.00	1.61	10.60	2.15	5.70	0.52	2.74
P _{2S2}	含稀土白云质磷块岩	100.0	61.70	15.10	77.00	10.90	2.57	12.40	1.55	10.60	2.22	5.70	0.52	2.34
P _{2P1}	含稀土白云质磷块岩	219.00	123.00	31.70	145.00	23.70	6.45	28.10	3.86	26.30	5.14	5.14	13.8	6.97
样品号	Lu	Y	Σ REE	LREE/HREE	$(\text{La}/\text{Sm})_N$	$(\text{Gd}/\text{Yb})_N$	$(\text{La}/\text{Yb})_N$	δCe	δEu					
P ₀	0.72	53.80	387.07	9.73	4.13	1.83	10.92	1.09	0.74					
P ₁	1.71	55.74	918.41	5.41	4.73	2.63	13.77	0.36	0.64					
P ₁₂	0.79	215.00	553.30	5.93	4.15	2.73	16.14	0.40	0.80					
P ₂	1.54	75.58	770.41	5.11	4.12	2.54	11.88	0.37	0.64					
P ₅	0.80	192.86	397.20	6.41	2.42	2.25	6.81	0.50	0.66					
P _{2S1}	0.36	62.20	270.99	6.60	5.32	3.51	21.00	0.40	0.63					
P _{2S2}	0.28	82.50	305.88	7.60	5.59	4.24	28.19	0.39	0.68					
P _{2P1}	0.78	210.00	638.94	9.09	5.62	3.20	20.68	0.35	0.77					

稀土有较大富集,大部分样中的 Y 较富集,反映矿区土壤富 Y;大多数样有 Ce 负异常。

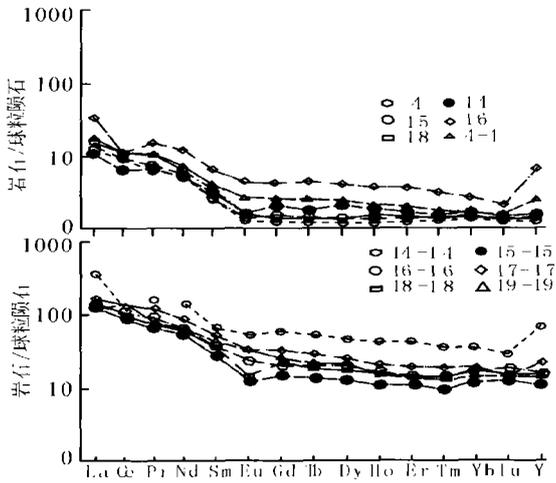


图2 矿区土壤稀土球粒陨石标准化模式

Fig. 2 Chondrite-normalized REE patterns for the soil samples from the Xinhua REE-bearing phosphorous deposit in Zhijin County

Ce 异常的原因可能是当稀土元素被搬运到海中时,由于本身浓度较低及 Ce^{3+} 易被氧化成 Ce^{4+} 在搬运过程中形成 CeO_2 沉淀,使海水中明显缺乏 Ce。大多数样品具 Eu 负异常,但异常弱(0.62 ~ 0.88),显示其对原岩的继承性。

表2表明,矿区含稀土白云质磷块岩稀土总量为 $(270.99 \sim 918.41) \times 10^{-6}$,平均 530.28×10^{-6} ,与滇东早寒武世含磷岩系稀土元素总量 $(46.64 \sim 332.63) \times 10^{-6}$ [1]对比,总体偏高,符合正常海水沉积物稀土元素总量较大的基本特征。

磷块岩中稀土元素球粒陨石标准化分布模式(图3)为右倾曲线, $LREE/HREE > 1$, $(La/Sm)_N > (Gd/Yb)_N$, $(La/Yb)_N$ 平均为 16.17,表明轻稀土较重稀土有较大富集,但大部分样品中钇较富集,反映矿区土壤富集 Y 的基本特征,大多数样品中有 Ce 负异常;其成因除上述外,还因为成磷环境处于氧化状态, Ce^{4+} 离子半径较小,难以进入磷灰石晶格造

成磷块岩 Ce 亏损而导致负异常。

对比研究表明,矿区土壤中稀土元素分布模式特征继承了原岩的特征。

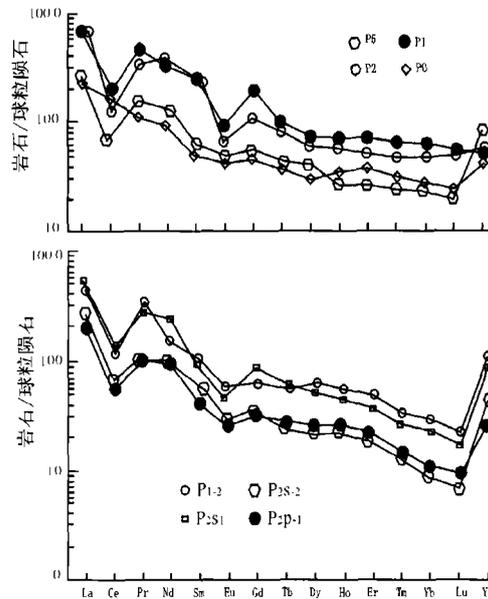


图3 磷块岩稀土球粒陨石标准化模式

Fig. 3 Chondrite-normalized REE pattern for ores from the Xinhua REE-bearing phosphorous deposit in Zhijin County

2 土壤中稀土元素含量

土壤中的稀土含量和组成与母岩类型有关,由火成岩发育的土壤因为稀土元素在不同岩体中有明显的分异,所以稀土含量变化较大,如花岗岩发育的红壤,8个稀土元素(La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb和Lu)含量高达 532×10^{-6} ,而海南岛的山地黄壤8个稀土元素含量不足 100×10^{-6} 。由沉积岩或沉积物发育的土壤,然而尽管成土母质各不相同,但其稀土含量变化较小,大多为 $(100 \sim 250) \times 10^{-6}$,稀土含量较火成岩区的土壤相对稳定。原因在于土壤均来自不同原岩,广州地区土壤中稀土含量较高[6](表3)也与原岩有密切关系。

表3 我国部分地区土壤中的稀土含量参数($\cdot 10^{-6}$)

Table 3 Some REE parameters for the soil samples in various locations in China (in $\cdot 10^{-6}$)

地区	土母质	土壤类型	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
广州	花岗岩	红壤	34.30	72.90	38.80	7.04	1.22	0.82	2.37	0.38
	冲积物	水稻土	45.00	101.00	51.30	7.18	2.18	1.55	3.56	0.49
	紫色页岩	红壤	47.30	106.00	62.30	8.42	2.10	0.86	2.28	0.43
	砂岩	红壤	10.70	108.00	47.60	4.10	0.61	0.60	1.26	0.30
	石灰岩	红色石灰土	53.90	83.00	72.50	9.29	2.96	1.68	4.87	0.73
松辽平原		土壤	34.40	70.70	35.10	5.90	1.17	0.77	2.52	0.42
天津	冲积物	潮土(29个平均值)	31.50	72.20	12.30	6.28	1.27	0.79	2.20	0.47

对比研究可知,织金新华含稀土磷矿区土壤稀土元素含量总量较高,与磷块岩风化而成的粘土矿物对稀土元素有吸附作用有关。

对比表 2 可知,绝大多数土样中稀土元素含量比岩石低,其原因有两种可能:一是岩石风化过程中形成易溶物而流失;二是氧化环境下,粘土矿物对稀土元素的吸附量小于 REE 易溶配合物的流失量。因而造成土壤中稀土元素含量较岩石低。但这种土壤也表现出比花岗岩土壤中(96 个平均值)稀土元素含量高的特征。

P_2S_{-1} 中稀土元素含量比土样 16 和 16-16 低,原因在于该样品属于风化蚀变岩石,说明岩石在风化过程中有稀土元素的流失,验证了土壤中稀土元素含量较岩石低的原因。

3 结 论

(1) 矿区土壤中普遍富集稀土元素与 Y、La、Nd; 以 Y 及轻稀土 La 元素等富集为主要特征。

(2) 矿区土壤中稀土元素分布模式特征继承了原岩的特征。

(3) 岩石风化而成的土壤中稀土总量比含稀土磷块岩低,表明磷块岩在风化过程中有部分稀土元素流失。轻稀土元素 La、Ce 及 Y 有较大量的集中,与磷块岩风化而成的粘土矿物对稀土元素的吸附作用有关^[6],但是粘土矿物对稀土元素的吸附量小于 REE 易溶配合物的流失量。

参考文献 (Reference):

[1] 郑淑芳,王砚耕. 贵州扬子区梅树村期磷块岩岩石学[A]. 贵

州上寒武系及寒武系界线[M]. 贵阳:贵州人民出版社, 1984. 135-146.

Zheng Shufang, Wang Yangeng. Petrological characteristics of Meishucun period phosphorite in Yangtze Platform [M]. Guiyang: Guizhou Peoples Press. 1984. 135-146. (in Chinese)

- [2] 张杰,陈代良. 贵州织金新华含稀土磷矿床扫描电镜研究[J]. 矿物岩石, 2000, 20(3): 59-64.
Zhang jie, Chen Dailiang. Scanning electron microscope study of the orebearing Ree in Xinhua phosphorite, Zhijin County, [J]. J. Mineral. Petro. , 2000, 20(3): 59-64. (in Chinese with English abstract)
- [3] 张杰,张覃,陈代良. 贵州织金新华含稀土磷矿床稀土元素地球化学及生物成矿基本特征[J]. 矿物岩石, 2003, 23(3): 35-40.
Zhang Jie, Zhang Qin, Chen Dailiang. REE geochemistry of the ore-bearing Ree in Xinhua phosphorite, Zhijin, Guizhou [J]. J. Mineral. Petro. . 2003, 23(3): 35-40. (in Chinese with English abstract)
- [4] 杨卫东,漆亮,鲁晓莺. 滇东早寒武世含磷岩系稀土元素地球化学特征及成因[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1995, 14(1): 224-227.
Yang Weidong, Qi Liang, Lu Xiaoying. Ree geochemistry and genesis of P-bearing series of the Early Cambrian [J]. Bull. Mineral. . Petrol. Geochem. , 1995, 14(4): 224-227. (in Chinese with English abstract)
- [5] 王中刚,于学元,赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1989. 231-324.
Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua. Rare elements geochemistry[M]. Beijing: Science Press. 1989. 231-324. (in Chinese)
- [6] Fulit A J. Geochemistry of REE elements on water and sediments[A]. Rare earth elements geochemistry[M]. 1984. 343-369.

The REE Concentration and Distribution in Soils from the Xinhua REE-bearing Phosphorous Deposit, Zhijin County, Guizhou Province

CHEN Ji-yan, ZHANG Jie

College of Resources and Environment, Guizhou University of Technology, Guiyang 550003, China

Abstract: The REE compositions of the soil samples collected from the cover soil of the phosphorite-ores of the Xinhua REE-bearing phosphorous deposit indicate that the soils are rich in REE elements with relatively high Σ REE contents, though their Σ REE contents are lower than those of the phosphorite. It seems that a part of REE was depleted during the phosphorite weathering. The abundant Y, La, Nd and the relative high ratios of LREEE/HREE indicate that REE was adsorbed in some extent by the clay minerals during the weathering process. However, The absorbed REE extent by clay minerals is smaller than the lost one of the dissolvable REE compound. The chondrite-normalized REE patterns and the Ce anomaly showed that the REE distribution pattern of the soil, covered on the phosphorite ores of the Xinhua REE-bearing phosphorous deposit, had inherited the characteristics from its original rocks.

Key words: REE elements; soil; REE-bearing phosphorites; Zhijin County, Guizhou Province