

磷块岩成矿过程及其稀土元素富集机理综述

雷梦丹¹, 钟日晨¹, 崔浩¹, 王赵依¹, 陈缓¹, 李艳霞¹, 于畅¹, 邓依^{1,2},
凌一凡¹, 李默洁¹, 黎子萌¹, 陈昂快¹

(1. 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083; 2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 磷块岩矿床是以细晶磷灰石为主要矿石矿物的一种海相沉积磷矿床, 形成于古元古代后6个历史时期的上升流地区, 与生物活动重要节点、大陆风化加剧时期密切相关。磷块岩矿床的形成受海平面升降、微生物活动与沉积物孔隙水中的物理化学条件等因素控制, 而形成高品质磷块岩矿床的关键是极低的沉积速率与周期性的海底风暴。部分磷块岩中异常富集中重稀土元素, 是潜在的稀土资源来源。磷块岩中稀土元素的主要赋存矿物为细晶磷灰石, 其中的稀土元素主要来源于沉积时期的海水和早期成岩时期的沉积物孔隙水, 并以吸附或晶格替代的方式储存于细晶磷灰石中。稀土元素可以通过形成稀土-碳酸盐络合物等方式吸附于海洋微粒表面, 当氧化还原条件变化时, 海洋微粒分解并将稀土元素释放至沉积物孔隙水中。本文通过文献综述发现不同海洋微粒对于稀土元素的吸附具有选择性, 从而导致不同的孔隙水具有不同的稀土元素配分模式, 进而影响磷块岩矿床中细晶磷灰石的稀土元素配分模式。细晶磷灰石对于稀土元素的富集不具有选择性, 故受海水影响较大时呈现重稀土元素富集特征, 而受孔隙水影响较大时则呈现中稀土元素凸起特征。由于异常富集稀土元素的磷块岩矿床常呈现中稀土元素凸起的稀土元素配分模式, 这与海底热液输入的铁锰氧化物的稀土元素配分特征以及早期成岩过程中孔隙水的稀土元素配分特征相符, 这或许指示着海底热液活动输入的铁锰氧化物及早期成岩过程对于磷块岩矿床稀土元素富集过程的影响。本文从磷块岩矿床的特征、时空分布及成矿的控制要素等方面对于磷块岩矿床的成矿过程进行了综述, 从磷块岩矿床的稀土元素含量及稀土元素异常分析磷块岩成矿过程中稀土元素的富集行为和分异行为, 并讨论了异常富集稀土元素的磷块岩中稀土元素可能存在的富集机理。研究磷块岩成矿过程及其稀土元素富集机理, 可以为异常富集稀土元素的磷块岩矿床的勘查开发提供理论依据, 对于保障稀土资源供应具有重要意义。

关键词: 磷块岩; 稀土元素; 深海沉积物; 早期成岩过程; 铁锰氧化物

中图分类号: P619.21⁺3; P618.7

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)05-1199-19

Review on metallogenic process and rare earth elements enrichment mechanism of phosphorite deposits

LEI Meng-dan¹, ZHONG Ri-chen¹, CUI Hao¹, WANG Zhao-yi¹, CHEN Huan¹, LI Yan-xia¹, YU Chang¹,
DENG Yi^{1,2}, LING Yi-fan¹, LI Mo-jie¹, LI Zi-meng¹ and CHEN Ang-kuai¹

(1. School of Civil and Resources Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Phosphorite deposit is a kind of marine sedimentary phosphate deposit with the francolite as the main ore mineral. These deposits were formed in the upwelling areas during six historical periods after Paleoproterozoic, and

收稿日期: 2023-10-09; 接受日期: 2023-12-08; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家重点研发计划重点专项项目(2021YFC2901703); 国家自然科学基金项目(42222303, 42203064); 中央高校基本科研业务费项目(FRF-TP-22-004C1)

作者简介: 雷梦丹(2000-), 女, 博士在读, 地质学专业, E-mail: leimengdan2000@163.com; 通讯作者: 钟日晨(1986-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 矿床地球化学方向, E-mail: zhongrichen@126.com。

are generally related to the biological activity and the intensity of continental weathering. The formation of phosphorite deposits is controlled by marine transgressions and regressions, microbial activities and physical and chemical conditions of sediment pore water. The key factors for the formation of phosphorite deposits with high rare earth elements (REEs) content are low sedimentation rate and periodic submarine storms. Some phosphorite deposits are rich in medium and heavy REEs, which are potential important REE resources. The main host mineral of REEs in phosphorite is francolite. The REEs in francolite are mainly derived from seawater in sedimentary period and sediment pore water in early diagenetic period, and are incorporated into francolite via adsorption or lattice substitution. REEs can be adsorbed on the surface of marine particles by forming as REEs-carbonate complex and released by the marine particles decomposing that is induced by the change of redox conditions in the sediment pore water. Through the previous research, it is found that different marine particles preferentially adsorb different REEs, which results in the formation of different REEs patterns of pore water and then affects the patterns of francolite in phosphorite deposits. The enrichment of REEs in francolite is equal for light, medium and heavy REEs and different REEs patterns in francolite are derived from contrasting fluid sources. In general, seawater can produce a HREEs-enriched pattern, and pore water might yield a MREEs-bulge pattern (enrichment of medium REEs). As the phosphorite deposits with significant REEs contents are characterized by MREEs-bulge patterns that are consistent with Fe-Mn (oxyhydr)oxides input by the submarine hydrothermal process and the pore water in the early diagenetic process, which may indicate the influence of the submarine hydrothermal activities and the early diagenetic process on the REEs enrichment mechanism of phosphorite deposits. In this paper, the metallogenic process of phosphorite deposits is summarized from the characteristics, spatiotemporal distribution and metallogenic control factors of phosphorite deposits; the enrichment behavior and differentiation behavior of REEs in the process of phosphorite mineralization are analyzed from the content and anomaly of REEs in phosphorite deposits; and the possible enrichment mechanism of REEs in phosphorite rocks with abnormal enrichment of REEs is revealed. The study of metallogenic process and REEs enrichment mechanism of phosphorite deposits is of great significance for the prospecting and exploitation of phosphorite deposits that are highly enriched in REEs.

Key words: phosphorite deposits; rare earth elements; deep-sea sediments; early diagenesis; Fe-Mn (oxyhydr)oxides

Fund support: China State Key Research Plan (2021YFC2901703); National Natural Science Foundation of China (42222303, 42203064); Fundamental Research Funds for the Central Universities (FRF-TP-22-004C1)

REY 是镧系稀土元素 (rare earth elements, REEs) 和钇 (Y) 元素的总称 (Zhang *et al.*, 2022), REY 对电子工业和可再生能源等新兴技术至关重要, 全球对它们的需求正在迅速增加 (Service, 2010; Chen *et al.*, 2011; Kato *et al.*, 2011; Chakhmouradian and Wall, 2012)。稀土元素通常分为轻稀土元素 (LREEs; La ~ Nd)、中稀土元素 (MREEs; Sm ~ Ho) 和重稀土元素 (HREEs; Er ~ Lu 和 Y) 三组 (Chen *et al.*, 2015)。其中, 中、重稀土元素对绿色能源、国防和电子工业的新兴技术尤其重要 (Humphries, 2010; Kato *et al.*, 2011; Long *et al.*, 2012)。世界上 85% 以上的 REY 供应来自两种矿床类型: 碱性岩-碳酸岩型矿床, 如中国白云鄂博矿床, 该种矿床供应了全球 80% 的轻稀土元素 (Orris and Grauch,

2002; Kynicky *et al.*, 2012); 离子吸附型黏土矿床, 供应了世界上大部分重稀土元素 (Bao and Zhao, 2008; Xu *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2018)。近年来, 随着电子工业及清洁能源产业的飞速发展, REY 的需求也快速增长, 世界稀土资源供应日益紧张, 寻找新的稀土资源迫在眉睫。最新的研究结果表明, 磷块岩矿床中含有丰富的稀土资源, 如上泥盆统磷块岩矿床中的稀土元素含量可达 1.8% (Kato *et al.*, 2011; Emsbo *et al.*, 2015)。更为重要的是, 磷块岩矿床中的稀土资源含量极高且易于提取, 开采难度小, 开采所造成的环境问题少, 或许可以成为未来 REY 资源的重要来源 (Kato *et al.*, 2011; Emsbo *et al.*, 2015; Peiravi *et al.*, 2021)。

目前, 前人对稀土元素在磷块岩中的含量和配

分模式已有广泛的研究(Ismael, 2002; Shi and Hu, 2005; Baioumy *et al.*, 2007),但是其中的稀土元素富集机制仍不清楚。研究发现磷块岩中的稀土元素大量赋存于磷灰石中(Lécuyer *et al.*, 1998; Reynard *et al.*, 1999; Lumiste *et al.*, 2019; 陈文祥等, 2022; 邢介奇等, 2022),而磷块岩形成过程中的生物活动、沉积作用、风化作用、成岩作用、热液活动等过程都可能影响磷灰石中稀土元素的浓度及其配分模式(McArthur and Walsh, 1984)。

① 生物活动,生物活动在磷块岩的形成过程中扮演了非常重要的角色,是形成自生磷灰石和生物磷灰石的关键,为 REY 富集提供了充足的载体(Freslon *et al.*, 2014; Emsbo *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2021a);

② 沉积作用,海水环境、陆源碎屑输入以及极低的沉积速率为磷块岩的形成提供了充足的磷和 REY (Kolodny, 1980; Föllmi *et al.*, 2009; Planavsky *et al.*, 2010; Pufahl and Groat, 2017; Yang *et al.*, 2021b);

③ 风化作用,动荡程度合适的水动力环境和周期性的海底风暴可以提高磷灰石的结晶程度,有利于高品质磷块岩的形成和 REY 的富集(Ilyin, 1998; Chen *et al.*, 2013; Pufahl and Groat, 2017);

④ 成岩作用,铁锰氧化物、有机质、黏土矿物等海洋微粒在成岩过程中因氧化还原等条件的变化将其在海水中吸附的 REY 释放到孔隙水中,随后孔隙水中的 REY 被磷灰石晶体吸附并最终晶格替代的形式保存于磷灰石中(Elderfield and Greaves, 1981; Elderfield *et al.*, 1981);

⑤ 热液活动,尽管没有热液活动的直接证据,但根据微量元素和流体包裹体的特征,一些研究认为部分磷块岩具有典型的热液特征(王敏等, 2004; 施春华, 2005; 郭海燕等, 2017; 刘喜强等, 2019)。富 REY 磷块岩矿床的稀土元素配分模式常与海水不同,呈现 MREEs 凸起的稀土元素配分模式(Emsbo *et al.*, 2015),前人将其归因于成岩作用(McArthur and Walsh, 1984; Shields and Stille, 2001),并认为早期成岩作用是 REY 富集的关键因素(Canfield, 1994; Haley *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2015),但早期成岩作用导致 REY 富集的具体机制尚不明确,热液活动对 REY 富集产生贡献的能力和方式也存在争议。

本文通过对磷块岩矿床研究现状的综述,对磷块岩矿床中稀土元素富集机制进行了梳理和总结,提出控制稀土元素富集过程的重要影响因素,从而为磷块岩矿床中稀土资源的找矿勘查及开发利用提

供理论依据,为保障稀土资源供应及支撑新一轮找矿战略突破行动奠定基础。

1 磷块岩矿床地质特征及成因

1.1 磷块岩矿床的资源特征

磷块岩矿床是以磷灰石为主要矿石矿物的一种海相沉积磷矿床(Pufahl and Groat, 2017),其中的磷灰石是世界上主要的磷肥来源(Emsbo *et al.*, 2015; 张亮等, 2017)。大多数磷块岩中磷(P_2O_5)的含量>18%(质量分数),最高可达35%(Glenn *et al.*, 1994)。部分磷块岩矿床伴生铀或稀土元素,是未来铀或稀土的潜在资源(Jarvis *et al.*, 1994; Castor, 2008; 范宏瑞等, 2020)。磷块岩矿床的平均铀含量在 $5.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ 之间,富有机质岩相的铀含量高达 3.0×10^{-3} (Baturin and Kochenov, 2001; Ragheb and Khasawneh, 2010)。磷块岩的稀土元素(REY)总量约在 $5.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ 之间,其中重稀土元素总量约为 $5.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-4}$,可与华南离子吸附型稀土矿床的重稀土元素含量相媲美。最富稀土的磷块岩矿床的稀土元素总量甚至可高达 1.8×10^{-2} ,重稀土元素总量达 7.0×10^{-3} (Emsbo *et al.*, 2015)。

1.2 磷块岩矿床的地质特征

磷块岩矿床的主要矿石矿物为细晶磷灰石 $[(Ca, Mg, Sr, Na)_{10}(PO_4, SO_4, CO_3)_6F_{2-3}]$ (Benmore *et al.*, 1983),是一种自生的富碳酸盐氟磷灰石(Jarvis *et al.*, 1994)。含动物化石的磷块岩矿床中还含有不同比例的碳磷灰石 $[Ca_5(PO_4, CO_3)_3(OH)]$,这是一种脊椎动物骨骼、牙釉质和牙本质里所含的磷灰石(McConnell, 1960)。未变质的细晶磷灰石通常含有约32%的 P_2O_5 、52%的CaO和4%的F,并含有 $(1.2 \pm 0.2)\%$ 的Na、 $(0.25 \pm 0.02)\%$ 的Sr、 $(0.36 \pm 0.03)\%$ 的Mg、 $(6.3 \pm 0.3)\%$ 的 CO_2 和 $(2.7 \pm 0.3)\%$ 的 SiO_2 (Jarvis *et al.*, 1994)。磷灰石经历变质作用会逐渐失去 CO_3^{2-} ,形成氟磷灰石或羟基磷灰石(刘魁梧, 1989; Girard *et al.*, 1993; Drummond *et al.*, 2015)。磷块岩中的磷灰石经历表生富集也可以形成次生的富铁、铝的磷酸盐矿物,如纤磷钙铝石 $[CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot (H_2O)]$ 、水磷铝碱石 $[(Na, K)CaAl_6(PO_4)_4(OH)_9 \cdot 3(H_2O)]$ 、银星石 $[(Al_3(PO_4)_2(OH, F)_3 \cdot 5(H_2O)]$ 、红磷铁矿 $[FePO_4 \cdot 2(H_2O)]$ 等(Bonnot-Courtois and Flicoteaux, 1989; Jarvis *et al.*,

1994; Drummond *et al.*, 2015)。磷块岩的脉石矿物主要为白云石、石英、方解石、黄铁矿、磁铁矿、长石类矿物和黏土矿物等(丁卫平, 2022; 蒋权等, 2023)。

现有的磷块岩分类方案主要基于磷块岩中泥晶磷灰石、化石碎片、改造成分、内碎屑颗粒等各组分的种类和丰度进行岩相分类(Riggs, 1979)。作为海相生物化学沉积岩,磷块岩的结构、构造与碳酸盐岩有诸多相似之处,故目前较为常用的分类方案为Trappe(2001)基于Dunham碳酸盐类分类法改进而来的磷块岩分类法。该方案主要基于磷块岩中磷质颗粒与泥晶磷灰石的相对含量对磷块岩进行分类,但未考虑陆源碎屑成分。

更为实用的分类方案是根据磷块岩是否经历后期改造将其岩相分为原始岩相和改造岩相(Föllmi, 1996)。原始岩相通常层状良好,其中磷(P_2O_5)的含量在2%~10%之间,不足以达到工业水平(30%)(Pufahl and Groat, 2017)。不同地质历史时期产生的原始岩相磷块岩具有不同的标志性组构:前寒武纪时常见富磷酸盐的叠层石,而埃迪卡拉纪出现掘穴动物后,原始岩相中出现了腕足类等底栖生物化石及有孔虫、硅藻和骨骼碎片等(Pufahl and Groat, 2017)。原始岩相的磷块岩常处于沉积速率极低,甚至为负沉积速率的环境中,因此其中还常存在海绿石、黄铁矿、白云石等自生沉积矿物(Glenn and Arthur, 1988)。改造岩相的磷块岩是原始岩相磷块岩形成后,经历动荡的水动力环境的改造而形成的一种粒状结构沉积岩。强烈的水环境动荡可以将原始岩相中除细晶磷灰石以外的其他自生矿物侵蚀掉,留下难以风化的磷酸盐球粒。这些磷酸盐球粒经过簸选、运输和再沉积后形成了富磷的粒状沉积岩,其中磷(P_2O_5)的含量可达35%(van Kauwenbergh, 2010)。周期性的海底风暴和洋流可以最大程度地富集磷酸盐球粒,形成厚度大、品位高的高品质磷块岩矿床(Pufahl *et al.*, 2003)。

1.3 磷块岩矿床的时间分布

在地质历史中,磷块岩矿床呈现出幕式爆发成矿的特征。自古元古代大氧化事件至今共有6次大规模成矿事件:古元古代(2 000~1 700 Ma)、震旦纪—寒武纪早中期、早奥陶纪、二叠纪、侏罗纪—古近纪、新近纪—现代(Pufahl and Groat, 2017; 图1)。磷块岩的形成时期与生物活动演化的重要节点及大陆风化加剧的时期有密切关系。

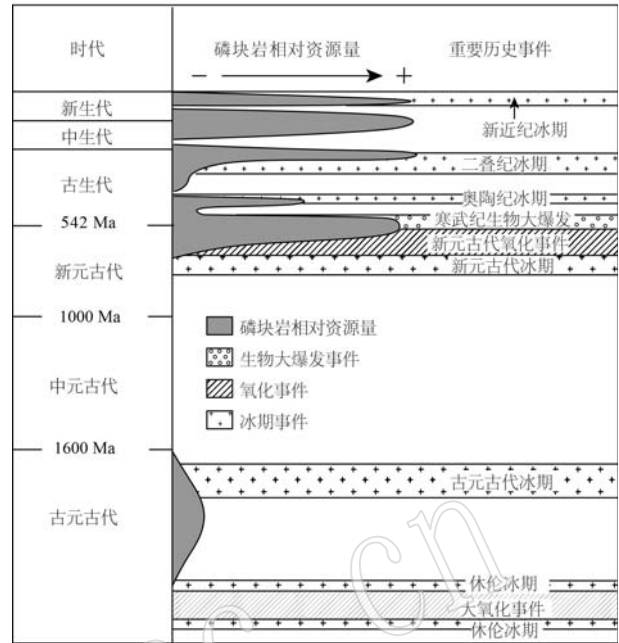


图1 磷块岩矿床规模的时间分布(据 Pufahl and Groat, 2017 修改)

Fig. 1 Temporal distribution of phosphorite deposits (modified from Pufahl and Groat, 2017)

磷块岩矿床的形成与生物活动密切相关。磷是生物活动所必需的营养元素,在生物体中存在大量的含磷有机物,这些含磷有机物是磷块岩矿床中磷的主要来源,因此生物活动繁盛有利于磷块岩矿床的形成(丁卫平, 2022)。细菌和藻类等浮游生物可以吸收海水中游离的磷酸根并将其转化为含磷有机物储存在体内,含磷有机物中的磷随生物体死亡被埋藏到沉积物中,并随着氧化还原条件及物理化学条件的变化被释放到沉积物孔隙水中,导致孔隙水中磷酸根含量的升高和细晶磷灰石的沉淀,从而形成磷块岩矿床(Schulz and Schulz, 2005; 密文天等, 2009)。地质历史上生物演化的重要节点伴随着大量磷块岩矿床的形成。古元古代是细菌、藻类等原核生物开始大规模繁盛的时期,这个时期也产生了地球历史上的第一批磷块岩矿床,且矿床中保存了微生物活动的证据,如叠层石化石等(Leland *et al.*, 2014)。寒武纪生物大爆发是生物演化的另一大事件,此时无论是生物种类还是生物量都迎来了一次井喷式的增长,磷块岩也在这一时期爆发式成矿。这一时期形成的磷块岩中常见大量的鱼牙、鱼骨等富含磷灰石的生物化石,并发现有腕足类等底栖生物化石及有孔虫、硅藻化石(东野脉兴, 1996;

Pufahl and Groat, 2017; Lumiste *et al.*, 2021)。

大陆风化可以使得大量陆源物质输入海洋,来自大陆风化的磷既促进了生物活动繁盛,也为磷块岩的形成提供了充足的物质基础(Zhang *et al.*, 2021),故陆源含磷物质的输入对于磷块岩的形成也十分关键。在地质历史上,大陆风化作用的剧烈程度与大气氧含量和古气候的变化息息相关(Papineau, 2010; Pufahl and Hiatt, 2012)。古元古代磷块岩的初次形成和震旦纪磷块岩的爆发式成矿分别可以与古元古代大氧化事件(GOE, 2 400~2 000 Ma前)和新元古代氧化事件(NOE, 750 Ma前)相吻合(Holland, 2006)。大氧化事件发生后,大气中的氧气含量急剧增加,达到了现今氧气含量的15%(Canfield, 2016)。氧气含量的升高促进了大陆岩石的风化作用,大量陆源含磷物质进入海洋,为磷块岩的形成提供了物质基础(Föllmi, 1996; Pufahl and Groat, 2017)。但是在这个时期,未见大型磷块岩矿床形成,只有薄层的与古海岸线平行的磷块岩(Drummond *et al.*, 2015; Hiatt *et al.*, 2015)。新元古代氧化事件后,大气的氧含量增加了50%,达到现今大气含氧量的1/4,在氧化事件晚期甚至达到现今大气30%的水平(Lyons *et al.*, 2014)。有研究者认为氧含量的增加会进一步促进大陆岩石的氧化风化作用,导致该时期海水中磷酸盐含量的大幅增加(Planavsky *et al.*, 2010)。然而,也有研究者发现新

元古代氧化事件前后大陆输入的磷通量并未显著升高,并提出这一时期磷块岩的爆发成矿缘于海洋磷循环方式的改变,而非大陆风化导致的磷通量增加(Laakso *et al.*, 2020)。除大气氧含量的变化以外,古气候的变化也可以通过影响大陆风化的强度而影响磷块岩矿床的形成。大规模的冰川活动常造成大陆地壳的强烈风化侵蚀,并向海洋大量输入含磷陆源物质,进而促进磷块岩的形成(Föllmi *et al.*, 2009)。历史上多次冰期与磷块岩爆发成矿时代吻合,如奥陶纪、二叠纪、新近纪的冰期均伴随着大量磷块岩的形成(Pufahl and Groat, 2017)。此外,气候变暖可以促进生物活动繁盛、加强浅海蒸发作用,也可以对磷块岩的形成产生促进作用(Filippelli, 2011)。

1.4 磷块岩矿床的空间分布

现今保存的古代磷块岩矿床中,大型矿床主要分布在北非、中东、中国和美国(Pufahl and Groat, 2017; 图2)。北非和中东的磷矿是晚白垩世-始新世南特提斯磷矿省的一部分,这是地球上最大的磷矿聚集区,占世界已知磷储量的85%以上(Pufahl *et al.*, 2003; Jasinski, 2016)。虽然中国新元古代晚期陡山沱组的磷储量仅占全球的5%,但其2016年的磷产量却占全球的45%。美国佛罗里达州和北卡罗来纳州的新近纪矿床占美国2016年磷产量的80%,而二叠纪磷矿则占10%(Jasinski, 2016)。

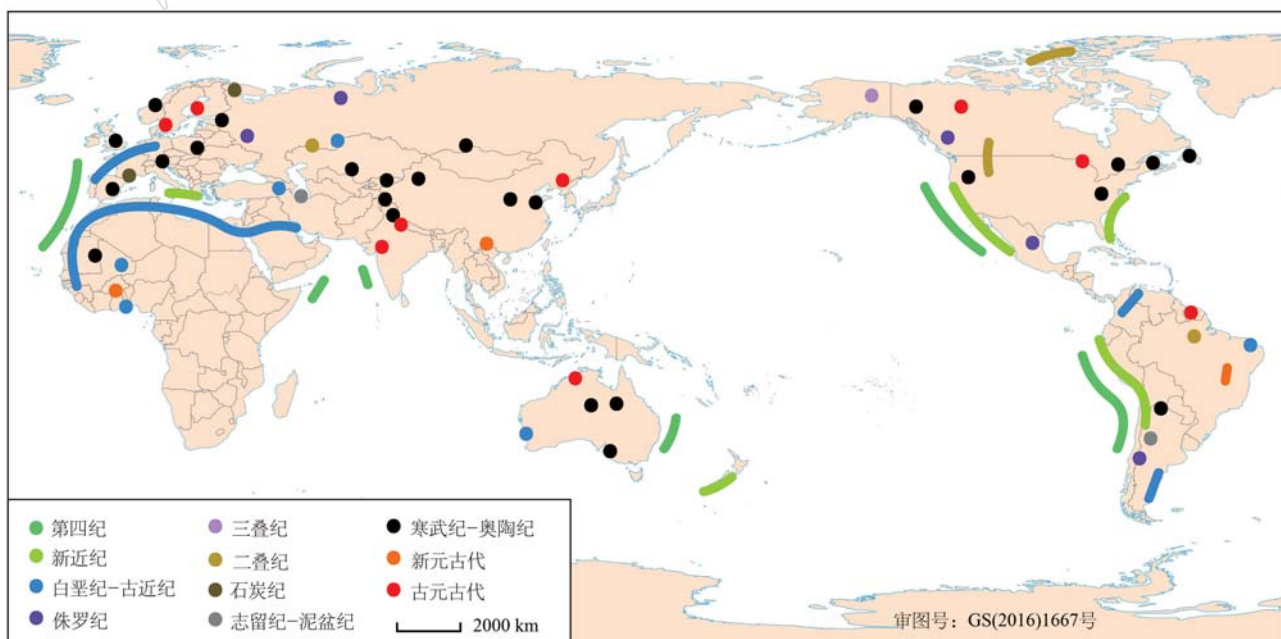


图2 不同时代磷块岩在地球上的空间分布(据 Pufahl and Groat, 2017 修改)

Fig. 2 The distribution of phosphorite deposits with different ages (modified from Pufahl and Groat, 2017)

现今正在形成的磷块岩主要分布在海洋上升流地区,如北美西部、南美和非洲南部大陆架(Robert, 2009)。上升流地区氧气含量充足,营养物质丰富,生物活动十分繁盛(Schulz and Schulz, 2005),可以形成大量含磷有机物。生物死亡后埋藏进入沉积物,含磷有机物在缺氧的沉积物孔隙水中分解释放出磷酸根。当孔隙水中磷酸根含量达到饱和时即形成细晶磷灰石的沉淀(Schulz and Schulz, 2005)。细晶磷灰石的长期积累和二次富集即形成磷块岩矿床。磷块岩根据形成环境的不同又可以分为大陆边

缘磷矿和浅海蒸发磷矿(Pufahl and Groat, 2017)。大陆边缘磷矿的上升流发生在相对远离海岸的大陆架边缘,富磷的上升流海水注入导致该地区生物活动繁盛,有利于形成磷块岩矿床(Pufahl and Groat, 2017; 图 3a)。浅海蒸发磷矿发生在近岸浅海,与大陆边缘磷矿不同,来自上升流的富磷海水可以进入大陆架浅海,并在整个浅海平台上沉积细晶磷灰石,形成大范围的高品质磷块岩矿床(Pufahl and Groat, 2017; 图 3b)。

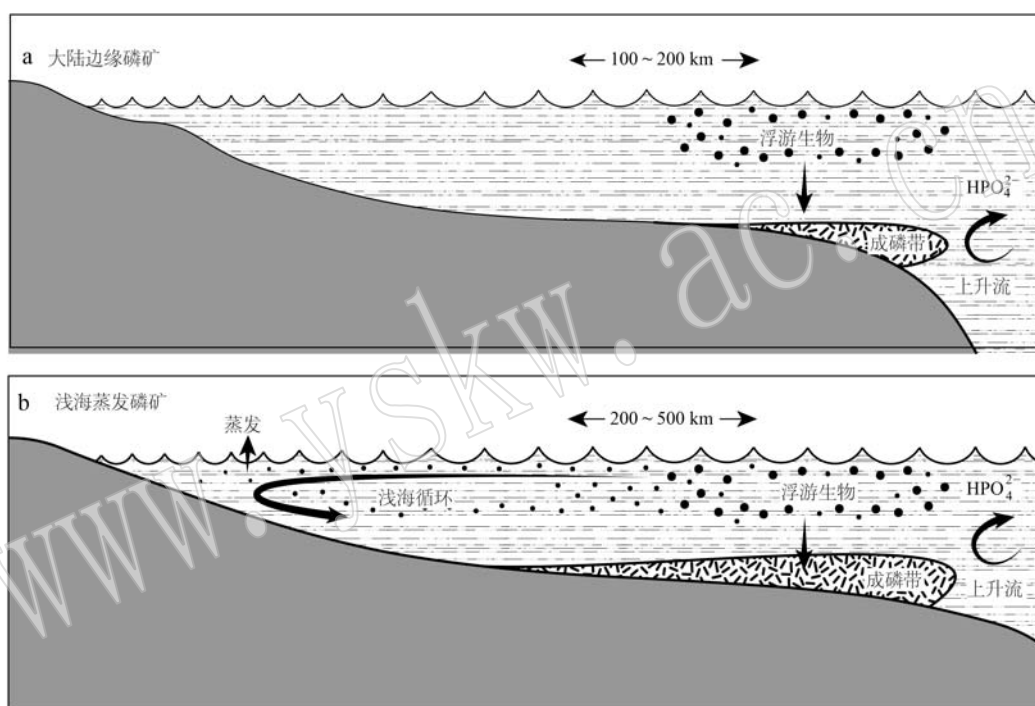


图 3 与上升流有关的磷块岩成因模式图(据 Pufahl and Groat, 2017 修改)

Fig. 3 The schematic diagram of upwelling-related phosphorite deposits (modified from Pufahl and Groat, 2017)

1.5 磷块岩矿床成矿的控制要素

磷块岩矿床的形成会受到许多因素的影响。宏观上看,磷块岩的形成会受到海平面升降的影响。前人通过研究 P 同位素、C 同位素发现,海进时浅海陆架面积增加,有机物理埋藏量增加,形成大量磷块岩;海退时陆架露出,此时难以形成大规模磷块岩矿化(Compton *et al.*, 1990, 1993; Mallinson and Compton, 1997)。微观上看,在微生物活动的作用下,当沉积物内孔隙水的物理化学条件达到磷灰石饱和时,孔隙水中可以析出磷灰石,形成磷块岩(Jarvis *et al.*, 1994)。在上升流强烈地区,深部海水含氧量较高且富含磷酸盐等营养物质,微生物活动旺

盛。海水中的微生物吸收海水溶解的磷酸盐,并以聚磷酸盐有机物的形式储存于细胞之中;当微生物埋藏于浅层沉积物之中时处于缺氧环境,其细胞内聚磷酸盐有机物发生分解,大量磷酸根被释放到沉积物孔隙水中,导致孔隙水中磷酸根含量上升(Schulz and Schulz, 2005)。而当孔隙水中的磷酸根含量 $>4.0 \times 10^{-5}$ mol/L 时则会引起自生磷灰石的沉淀(Schulz and Schulz, 2005; 图 4a)。在季节性的、较弱的上升流的环境中,生物活动较弱,底层海水和沉积物更加缺氧,此时铁氧化物(氢氧化物)也可以起到向孔隙水中泵送磷酸根的作用(Heggie *et al.*, 1990)。铁氧化物(氢氧化物)可以吸附低氧的底层

海水中的磷酸盐,并发生沉淀。随着埋深不断增加,所处环境逐渐还原,含有三价铁元素的铁氧化物(氢氧化物)被还原、溶解,其吸附的磷酸盐被释放到孔隙水中。而由于铁氧化物(氢氧化物)氧化还原边界

的存在,铁氧化物(氢氧化物)在浅层沉积物中存在沉淀溶解循环。通过这一途径,海水中的磷酸盐可以不断被铁氧化物(氢氧化物)输送至沉积物孔隙水中,并形成磷灰石沉淀(Pufahl and Groat, 2017; 图4b)。

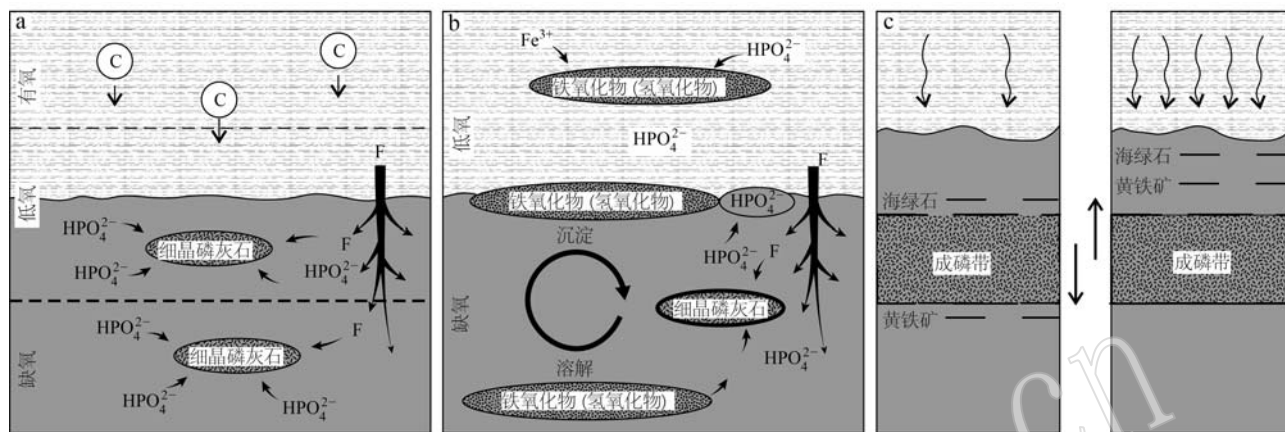


图4 磷块岩形成过程(据 Pufahl and Groat, 2017 修改)

Fig. 4 The formation processes of phosphorite deposits (modified from Pufahl and Groat, 2017)

a—强上升流环境,有机质(C)在沉积物中被微生物降解使孔隙水中 HPO_4^{2-} 的浓度上升,沉淀出自生磷灰石,F表示从海水中扩散至沉积物的深度控制磷灰石沉淀的深度;b—弱上升流环境,铁氧化物(氢氧化物)受氧化还原条件控制,存在浅层沉淀、深层溶解的循环,可以持续向孔隙水中泵送磷酸盐,该过程可以使得孔隙水中保持较高的磷酸盐浓度;c—磷块岩自生矿物深度分层现象。当有机质沉积速率低时,氧化还原界面向下扩展,海绿石和黄铁矿沉淀等反应位于沉积物深处;当有机质沉积速率变高时,氧化还原反应界面向上延伸至沉积物-水界面。黑色箭头表示黄铁矿沉淀带随有机质富集程度的不同而变化的方向

a—strong upwelling environment where microbial degradation of sedimentary organic matter (C) in the sediment increases the dissolved phosphate concentration of pore water, causing the precipitation of authigenic francolite, precipitation is limited at depth by diffusion of seawater-derived F^- ; b—weak upwelling environment where cyclic precipitation of Fe-(oxyhydr)oxide and its dissolution below the Fe-redox boundary during burial pumps phosphate into pore water, which maintains high phosphate concentrations of pore water; c—depth-stratified paragenesis phenomenon of phosphorite deposits. When deposition of sedimentary organic matter is low, the redox interface expands downwards, glauconite and pyrite precipitation are located deeper beneath the sea floor. Increased productivity and delivery of organic matter to the sea floor causes redox boundaries to telescope up towards the sediment-water interface. Black arrows show the direction that the zone of pyrite precipitation shifts in response to differences in organic matter accumulation

磷块岩形成过程中,磷灰石的沉淀所伴随的氧化还原条件变化会控制共生的其他自生矿物的生成,形成磷块岩矿床特有的自生矿物深度分层现象(Glenn and Arthur, 1988; 图4c)。在沉积物逐步埋藏过程中,从早到晚生成海绿石、黄铁矿、白云石;完整的深度分层序列在空间上则表现为从浅至深为海绿石、黄铁矿、白云石的层序。缺氧孔隙水中,微生物将铁氧化物(氢氧化物)部分还原,并生成海绿石(Glenn and Arthur, 1988; Pufahl and Grimm, 2003)。随着深度进一步加大,体系更加还原,细菌还原铁和硫酸盐,生成 Fe^{2+} 和还原性硫,并发生黄铁矿沉淀。又因为硫酸盐是白云石沉淀的动力学抑制剂(Baker and Burns, 1985; Slaughter and Hill, 1991),随着深度进一步加大,当硫酸盐耗尽时,白云石发生沉淀。

在沉积物不断被埋藏的过程中,磷酸盐不断被释放进入孔隙水,因此磷灰石可以于这个共生序列的任何阶段沉淀(Glenn and Arthur, 1988)。但是,细晶磷灰石(氟碳磷灰石)的沉淀需要上覆海水中的 F^- 的加入,且磷灰石的溶解度也受孔隙水中 Mg^{2+} 的浓度和 pH 值的影响。上述因素均受到沉积物深度的影响,例如孔隙水中的 F^- 含量受控于上覆海水向沉积物中扩散 F^- 的能力, Mg^{2+} 的浓度与白云石沉淀相关,而有机物降解会导致孔隙水中的 pH 值升高。因此,在沉积物中,磷灰石会在某一深度段内沉积,从而形成一个受深度控制的成磷带(Glenn *et al.*, 1988; Jarvis *et al.*, 1994)。而有机质沉积速率与氧化还原环境变化对磷块岩的自生矿物深度分层的位置具有一定影响。当有机质沉积速率低时,氧化还

原界面向下扩展,海绿石和黄铁矿沉淀等反应位于沉积物深处,当有机质沉积速率变高时,该反应向上延伸至沉积物-水界面(Pufahl and Groat, 2017)。

形成高品位磷块岩的必要因素是极低的沉积速率和适当动荡程度的水动力环境(Pufahl and Groat, 2017)。当沉积速率极低甚至为负时,碎屑沉积物较少,细晶磷灰石及其他自生矿物发生大量积累,形成磷灰石含量较高的原始岩相。原始岩相的长期积累可以形成厚度为1~5 m、横向延伸数十公里的磷矿带(Pufahl and Groat, 2017)。而动荡的水力环境则可以使原始岩相中的磷灰石发生进一步的富集浓缩,进而提高磷块岩的矿石品位。磷灰石较原始岩相中的其他自生沉积矿物(如碳酸盐矿物)更耐风化,当出现海底风暴等动荡的水力环境时,原始岩相中的其他矿物被剥蚀,而磷灰石则可以保存下来(Pufahl and Groat, 2017)。周期性的海底风暴可以在对磷灰石侵蚀较少的情况下对原始岩相进行筛选、运输和再沉积,将磷酸盐沉积物浓缩成厚层的高品位富磷酸盐(可含有30%~35% P_2O_5)矿体(Glenn *et al.*, 1994; Van Kauwenbergh, 2010)。海底风暴

的强度决定了磷块岩矿床的改造程度,而两次风暴之间的时间间隔则决定了是否积累了足够的原始磷酸盐沉积物可供改造。精确的平衡可以确保两次风暴之间积累足够多的原始磷酸盐,且发生有效的改造。因此,动荡程度合适的水动力环境对于高品质磷块岩的形成十分重要(Pufahl and Groat, 2017)。

2 磷块岩中的稀土元素富集

2.1 磷块岩矿床中的 REY 含量及 REY 异常

磷块岩的 REY 总含量在 $5.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ 之间,重稀土元素(以 Y 元素为主)总量在 $5.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ 之间(Emsbo *et al.*, 2015)。将磷块岩矿床的稀土元素含量经 PAAS(Post Archean Australian Shale, 澳大利亚后太古代平均页岩; McLennan, 1989)归一化处理,通常显现出 3 种类型的配分模式:平坦分布型、MREEs 凸起型和 HREEs 富集型(Chen *et al.*, 2015),各时代磷块岩的稀土元素含量及配分模式如图 5 所示。前人认为 HREEs 富集模式继承自海水的稀土元素配分模式(Valetich *et al.*, 2022),而

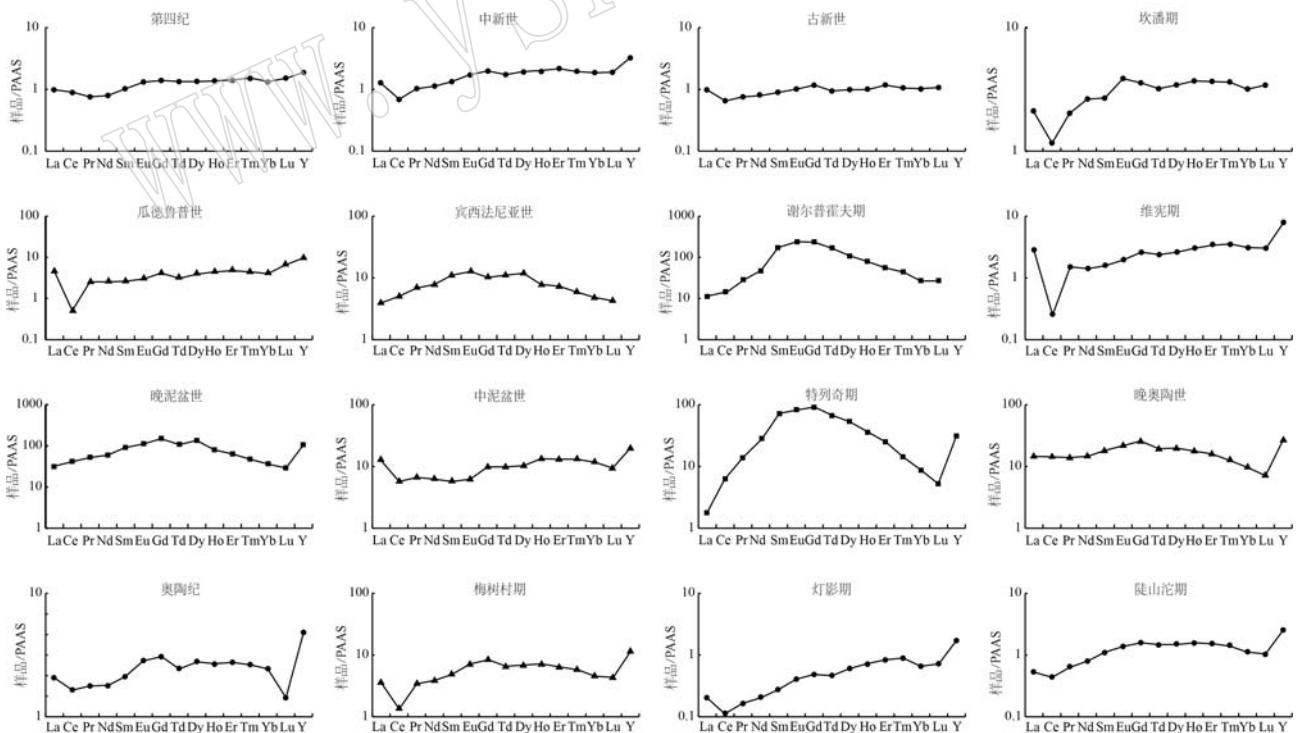


图 5 各时代磷块岩稀土元素 PAAS 标准化配分模式图(据陈满志等, 2019 修改; 澳大利亚页岩据 McLennan, 1989)

Fig. 5 PAAS-normalized REEs distribution patterns for phosphorites of different ages (modified from Chen Manzhi *et al.*, 2019; PAAS after McLennan, 1989)

正方形、三角形、圆形分别为稀土元素含量极高、较高、较低的磷块岩矿床

the points of squares, triangles, circles are the REEs distribution patterns of phosphorite deposits with REEs contents ranging from high to low, respectively

MREEs 凸起则与早期成岩作用及孔隙水中的稀土元素的加入相关 (Yang *et al.*, 2022)。但成矿过程不可能只受单一因素的影响,每个矿床的稀土元素配分模式都是多种不同稀土元素分异机制共同作用的结果 (Chen *et al.*, 2015)。

除了总体性的稀土元素分异,还存在个别元素因其特异性出现偏离总体的变化趋势的现象,以 Ce 异常、Eu 异常、Gd 异常、Y 异常较为常见 (Khan *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2015)。此处所提到的元素亏损、富集等均为 PAAS 归一化的元素含量,而不代表某元素绝对含量的高低。

2.2 磷块岩矿床中 REY 的来源与富集过程

磷块岩中 REY 的含量与磷含量呈显著正相关 (李帅等, 2017),说明 REY 主要赋存于磷灰石中 (陈文祥等, 2022; 邢介奇等, 2022)。此外,也有学者在磷块岩中发现以离子吸附形式赋存于黏土矿物之中的稀土元素和数量极其稀少的稀土独立矿物,说明 REY 也存在不赋存于磷灰石中的现象 (陈文祥等, 2022)。

磷块岩中的稀土元素直接或间接来自于海水 (Pufahl and Groat, 2017; Valetich *et al.*, 2022),而前人认为海水中的稀土元素主要有 3 个来源:大陆风化输入、海底热液输入、海洋沉积物释放 (Chen *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2019)。^① 大陆风化输入,河流或大气可以将大陆碎屑中的稀土元素以胶体、颗粒、溶液、气溶胶等形式搬运到海水中,是海水中新加入稀土元素的主要途径,年通量约 6.9×10^7 mol; ^② 海底热液输入,由大洋中脊或海底火山喷发导致稀土元素输入到海水中,其年通量相关量化研究较少,但通常认为其年通量低于大陆风化; ^③ 海洋沉积物释放,海岸或陆架沉积物与海水接触会不断吸收海水中的稀土元素,同时也会不断向海水中释放稀土元素,使得其重新进入海水。该来源年通量最大,可达约 4.5×10^8 mol。

磷块岩中的磷灰石对于稀土元素的富集主要发生在沉积时期和早期成岩过程。沉积时期,沉积物表面形成的细晶磷灰石暴露在海水中,吸收海水中的稀土元素。由于磷块岩的形成环境通常沉积速率极低,磷灰石可以长期与海水接触,并不断吸收积累稀土元素 (Valetich *et al.*, 2022)。早期成岩过程中,沉积物中的有机物、铁锰氧化物 (氢氧化物) 等组分也会吸附海水中的稀土元素并将其带入沉积物之中,并在埋藏过程中因氧化还原条件变化和生物活

动发生分解,进而释放出其吸附的稀土元素,形成富稀土元素的沉积物孔隙水 (Chen *et al.*, 2015)。这个过程中,沉积物内的磷灰石可以吸收孔隙水中的稀土元素发生二次富集。若磷块岩经历反复多次的海底风暴改造,已经历早期成岩期稀土富集的磷灰石可再次暴露在海水中,并经历多次的早期成岩过程,进而积累极大量的稀土元素 (Zhang *et al.*, 2022)。沉积后的变质热液活动会继续改造磷块岩,但其通常会降低磷灰石中的稀土元素含量。前人曾对比变质热液改造前后的磷块岩样品,发现改造后的磷灰石中稀土元素含量更低,进而提出后期变质热液活动不利于磷块岩中稀土的富集的观点 (Xing *et al.*, 2021)。

2.3 磷块岩矿床的稀土元素分异过程

磷块岩形成过程中的稀土元素的多种存在形式以及以磷灰石、有机物颗粒、铁锰氧化物 (氢氧化物)、黏土矿物为主的多种海洋微粒对于稀土元素的选择性吸附和解吸导致了稀土元素的分异。而海洋微粒在磷块岩形成过程中的沉积时期和早期成岩过程中的行为又导致了稀土元素存在形式的变化。

2.3.1 沉积时期稀土元素的分异行为

沉积时期,磷灰石对稀土元素的富集以吸附为主,且不发生分异 (Elderfield and Pagett, 1986; Chen *et al.*, 2015)。磷灰石中的稀土元素直接或间接来自于海水,常常继承海水的地球化学特征。前人研究表明,不同地质历史时期的古海水均具有与现代海水相似的稀土元素配分模式,都呈现出重稀土元素富集、强烈的 Ce 负异常、Y 正异常的特征 (Sholkovitz *et al.*, 1994)。海水呈现重稀土元素富集模式的现象与海水中稀土碳酸盐配合物的行为密切相关。

海水中,稀土元素主要以稀土碳酸盐配合物的形式存在,包括带正电的稀土-单碳酸盐配合物 $\text{Ln}(\text{CO}_3)^+$,以及带负电的稀土-双碳酸盐配合物 $\text{Ln}(\text{CO}_3)^{2-}$,其中“Ln”表示任何镧系元素 (Ohta and Kawabe, 2000a; Tang and Johannesson, 2010)。由于稀土-双碳酸盐配合物的稳定常数随稀土元素原子序数的增加而增加 (即重稀土-双碳酸盐配合物较轻稀土-双碳酸盐配合物更加稳定),而稀土-单碳酸盐配合物的稳定性变化规律则正好相反。故而,轻稀土元素更倾向于形成单碳酸盐配合物,而重稀土元素更倾向于形成双碳酸盐配合物 (Ohta and Kawabe, 2000b; Luo and Byrne, 2004)。带有正电价的稀土-单碳酸盐配合物更易吸附在有机物、铁锰氧化物等

海洋微粒上,并随着海洋微粒的沉淀被从海水中去除(Sholkovitz *et al.*, 1994; Arraes-Mescoff *et al.*, 2001)。随着海水深度的增加,海洋微粒被去除的现象更明显,轻稀土元素亏损、重稀土元素富集的趋势越加显著(Nozaki and Alibo, 2003; Zhang *et al.*, 2019)。这种 LREE 更易被海洋微粒吸附的现象,还会导致轻、重稀土元素在海洋中的滞留时间不同。通常 LREEs 更易于与海洋微粒结合而沉淀,故其在海洋中的滞留时间较短,如 Pr 的滞留时间约 240 年;而 HREEs 则滞留时间较长,如 Lu 的滞留时间约 2 890 年(Broecker and Peng, 1982)。前人研究发现,黏土矿物因其晶体结构及表面电荷的特征,可以通过离子交换、静电吸附、表面络合等方式选择性吸收大量稀土元素(Zhao *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2019),并呈现 HREEs 富集的稀土元素配分模式(Bao and Zhao, 2008)。河水中的黏土矿物可以以悬浮颗粒物的形式吸附、迁移稀土元素进入海洋(Ohta *et al.*, 2009; Le Meur *et al.*, 2016; Su *et al.*, 2017),对海洋稀土配分模式有一定贡献。因此,海水具有轻稀土元素亏损、重稀土元素富集的稀土元素配分特征。

作为变价元素,Ce 与其他稀土元素具有截然不同的地球化学行为,其在海水中的滞留时间仅约 50 年。大氧化事件后的海水为相对氧化的环境,Ce 被氧化为+4 价并形成难溶的 Ce 氧化物,会被快速从海水中清除,从而形成海水明显的 Ce 负异常特征。Ce 氧化物在海水中的表现与海洋微粒类似,会随着海水深度的增加被从海水中去除,因此 Ce 负异常特征也会随着海水深度加深而更加明显(Zhang *et al.*, 2019)。Y 的地球化学性质与镧系元素类似,海水和磷块岩中均存在显著的 Y 正异常,表现为 Y 相对于其孪生元素 Ho 更加富集,即样品具有较高的 Y/Ho 值。部分学者认为海水具有高 Y/Ho 值是铁锰氧化物(氢氧化物)颗粒对 Y 和 Ho 的吸附能力差异较大所导致的,即铁锰氧化物(氢氧化物)颗粒对 Y 具有更强的吸附能力(Yu *et al.*, 2021; 龚兴祥等, 2022)。海水的 Y/Ho 值较多数岩石和热液流体更高,该值也常用作判别海水、热液、陆源稀土来源的重要指标(Zhang *et al.*, 2022)。

由于磷灰石对于轻、重稀土元素呈现无差别的吸附(Elderfield and Pagett, 1986; Chen *et al.*, 2015),且海水的稀土元素配分模式呈现轻微重稀土元素富集的现象(Sholkovitz *et al.*, 1994; Valetich

et al., 2022),长期与海水接触且受成岩过程影响较小的磷灰石通常可以复现古海水的重稀土元素富集的配分模式并继承较为明显的 Ce 负异常(Elderfield and Pagett, 1986; Grandjean *et al.*, 1987)。因此,前人常将磷灰石的稀土元素配分模式作为重建古海水化学特征及古海洋环境的指标(Song *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2013),但该指标只在受早期成岩过程影响较小的情况下可以准确反映古海水特征(Chen *et al.*, 2015)。不同时期的磷块岩矿床中,磷灰石的稀土元素含量及稀土元素配分模式均有较大差别,有人据此提出不同时期古海水具有不同的化学成分及稀土元素配分模式的观点(McArthur and Walsh, 1984; Grandjean *et al.*, 1987; Picard *et al.*, 2002)。但前人对同时期其他海相化学沉积岩的稀土元素配分模式,发现地质历史过程中海水的稀土元素配分模式并无显著变化,而不同时期磷块岩矿床稀土元素配分模式的差异更可能来源于早期成岩过程的叠加影响(Shields and Webb, 2004)。

2.3.2 早期成岩过程中稀土元素的分异行为

在早期成岩过程中,孔隙水中的稀土元素会对磷块岩的稀土元素配分模式产生显著影响,经历过早期成岩过程改造的磷块岩矿床很少保留沉积时期所继承的海水的稀土元素配分特征(McArthur and Walsh, 1984; Shields and Stille, 2001),其中大多数呈现中稀土元素凸起的稀土元素配分模式且具有较高稀土元素含量(Emsbo *et al.*, 2015)。有机物颗粒、铁锰氧化物(氢氧化物)均可在沉积时期选择性吸附稀土元素或稀土元素配合物,并在早期成岩过程中释放稀土元素从而造成孔隙水中的稀土元素异常(Chen *et al.*, 2015)。而磷灰石作为磷块岩矿床中稀土元素重要的汇,无差别吸附孔隙水中的稀土元素后,其稀土元素配分模式被孔隙水中稀土元素配分模式所覆盖(Elderfield and Pagett, 1986; Chen *et al.*, 2015)。而高品质磷块岩形成过程中会因周期性的海底风暴而经历多次成岩过程(Zhang *et al.*, 2022),有机物颗粒、铁锰氧化物(氢氧化物)反复将海水中的稀土元素输送至孔隙水中供磷灰石吸附吸收,使得磷灰石中的稀土元素相较于沉积时期显著提高且稀土元素配分模式有显著的变化(Canfield, 1994; Haley *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2015)。

有机质在海水中主要以颗粒有机碳的形式存在,而轻稀土元素相较于重稀土元素更易吸附在颗

粒有机碳上并随之发生沉降,被从海水中去除(Byrne and Kim, 1990; Sholkovitz *et al.*, 1994; Tachikawa *et al.*, 1997; Arraes-Mescoff *et al.*, 2001)。而颗粒有机碳被埋藏后会在沉积物中发生分解,形成可以溶解于沉积物孔隙水中的溶解有机碳,并将从海水中吸收的稀土元素释放出来(Canfield, 1994)。有研究者认为这一过程可能会形成富轻稀土元素的孔隙水,其地球化学特征叠加于沉积期富重稀土元素的磷灰石之上,可能产生具有平坦稀土元素配分模式的磷块岩(Murray *et al.*, 1991)。然而,也有研究表明,颗粒有机碳分解而生成的溶解有机碳倾向于吸附重稀土元素,这可能有助于重稀土元素在孔隙水中的富集,最终导致磷灰石在早期成岩过程继续富集重稀土元素(Haley *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2012)。

铁锰氧化物(氢氧化物)颗粒也可以从海水中吸附大量稀土元素,并在早期成岩过程中因氧化还原条件的变化发生分解,将稀土元素释放到孔隙水中(Heggie *et al.*, 1990)。前人认为部分磷块岩内中稀土元素凸起的地球化学特征与铁锰氧化物(氢氧化物)的影响关系密切,但其具体机理还存在较大争议(Chen *et al.*, 2015)。部分研究者认为铁锰氧化物(氢氧化物)可以选择性吸附海水中的中稀土元素,并在早期成岩过程中将其释放到孔隙水中,最后使得磷灰石具有中稀土元素凸起的稀土元素配分模式(Haley *et al.*, 2004; Gutjahr *et al.*, 2007; Bayon *et al.*, 2011);也有学者认为胶体态锰氧化物(氢氧化物)倾向于产生强烈的负表面电荷,吸引带正电的 $\text{Ln}(\text{CO}_3)^+$,而无定形铁氧化物(氢氧化物)则具有轻微的正表面电荷,可吸引带负电的 $\text{Ln}(\text{CO}_3)^{2-}$ (Soyol-Erdene and Huh, 2013)。如前文所述,轻稀土元素倾向于形成单碳酸盐配合物,而重稀土元素倾向于形成双碳酸盐配合物,这导致锰氧化物(氢氧化物)会优先吸附LREEs,而铁氧化物(氢氧化物)优先吸附HREEs。在成岩过程中,二者的共同吸附作用会导致孔隙水中同时亏损轻、重稀土元素,呈现出中稀土元素凸起的地球化学,这一特征最终被磷灰石所继承,形成其中稀土元素凸起的稀土元素配分模式(Ohta and Kawabe, 2000b; Prakash *et al.*, 2012)。

早期成岩过程初期,磷灰石以吸附的方式对孔隙水中的稀土元素进行吸收(Elderfield and Pagett, 1986; Chen *et al.*, 2015),而当进入埋深较大的晚期

成岩过程时,磷灰石以晶格替代的方式富集稀土元素(Liao *et al.*, 2019)。这是由于稀土元素与磷灰石中的 Ca^{2+} 离子半径类似,稀土元素可通过 $\text{REE}^{3+} + \text{Na}^+ \leftrightarrow 2 \text{Ca}^{2+}$ 以及 $\text{REE}^{3+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+}$ 的方式取代原来的磷灰石中的 Ca^{2+} ,进入磷灰石晶格(Chen *et al.*, 2015; Hughes and Rakovan, 2015; Liao *et al.*, 2019)。而磷灰石在经晶格替代方式发生稀土元素富集时是具有选择性的,可以导致明显的中稀土元素凸起现象(Kidder *et al.*, 2003; Trotter and Eggins, 2006; Bright *et al.*, 2009)。磷灰石通过吸附方式吸收稀土元素,会呈现明显的外层稀土元素富集现象(Zhang *et al.*, 2022),而前人在磷灰石纳米晶体边界发现了晶格替代的现象(Liao *et al.*, 2019),说明晶格替代可以使得外层高浓度的稀土元素向核部扩散,并在反复多次的成岩过程中逐渐形成均匀的富稀土磷灰石球粒(Zhang *et al.*, 2022)。

3 磷块岩中 REY 超常富集的可能机制

3.1 早期成岩过程的重要贡献

前文提到磷块岩中磷灰石对于稀土元素的富集主要发生在沉积时期和早期成岩过程两个环节。沉积时期,磷灰石中 REY 的主要来源为海水(Elderfield and Pagett, 1986; Grandjean *et al.*, 1987),故而磷灰石与海水的接触时间是决定磷块岩中稀土元素含量的关键。由于磷块岩的形成环境中沉积速率通常极低甚至为负,这使得磷灰石可以在沉积物-海水界面长期且稳定地与海水接触(Pufahl and Groat, 2017)。在这个过程中,磷灰石可以不断从海水中吸取稀土元素并储存,达到较高的稀土元素含量。但从图5中的统计可见,具有异常高稀土元素含量的磷块岩矿床通常不具有典型的海水稀土元素配分特征(重稀土元素富集,Ce 负异常),这说明仅靠沉积时期吸附的稀土元素并不足以形成超常富集 REY 的磷块岩矿床。

早期成岩过程中,REY 的主要来源为沉积物孔隙水,而沉积物孔隙水中的稀土元素来源于早期成岩过程中分解的有机物及铁锰氧化物(氢氧化物)颗粒(Chen *et al.*, 2015)。有机物及铁锰氧化物(氢氧化物)颗粒在进入沉积物前,会长期与海水接触,并选择性地吸附海水中的稀土元素(Byrne and Kim, 1990; Sholkovitz *et al.*, 1994; Haley *et al.*, 2004; Soyol-Erdene and Huh, 2013)。而当这些颗粒进入

沉积物后,早期成岩过程中的生物活动会分解有机质并将其中的稀土元素释放到沉积物孔隙水中(Canfield, 1994)。有机物的分解也会导致沉积物中出现缺氧区,缺氧区中铁锰氧化物(氢氧化物)发生分解,也会向沉积物孔隙水中释放稀土元素(Gutjahr *et al.*, 2007; Bayon *et al.*, 2011)。二者可以使得沉积物孔隙水中的稀土元素浓度达到一个较高的水平,而孔隙水中的稀土元素最终会转移到磷灰石当中,并导致磷灰石的中稀土凸起的特征(Haley *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2015)。图5中超常富集 REY 的磷块岩矿床均可以观察到较为明显的中稀土元素凸起特征,说明早期成岩过程中叠加的稀土元素总量应远超沉积时期吸附的元素,导致沉积期形成的、具有海水特征的稀土元素配分模式已无法识别。因此,早期成岩过程的稀土元素富集可能对形成超常富集 REY 的磷块岩矿床至关重要。

对纳米比亚大陆架沉积物中的现代海底磷块岩样品的研究发现,该地区磷灰石球粒中存在明显的环带结构,且稀土元素含量及配分模式存在差异(Lumiste *et al.*, 2019)。在磷灰石球粒的中心部位,其稀土元素含量较低且呈现重稀土元素富集,反映沉积阶段的海水特征;而球粒外层稀土元素富集且呈现中稀土凸起特征,反映早期成岩过程的孔隙水贡献。前人对云南昆阳梅树村磷矿的磷灰石中的稀土元素原位分析也发现,该矿床磷灰石球粒的外层稀土元素含量较高,并推测其代表早期成岩过程所导致的稀土元素富集事件(Zhang *et al.*, 2022)。此外,在贵州织金等部分地区的磷块岩中,磷灰石球粒不存在明显的环带,但中稀土元素凸起现象明显(Zhang *et al.*, 2022),这可能是磷块岩形成后因稀土元素扩散(Liao *et al.*, 2019)、成分趋于均一所造成的现象。

3.2 海底热液活动的潜在贡献

前人在对织金等地区富稀土元素磷块岩矿床进行研究时发现,其地球化学数据呈现为 Eu 正异常的特点, Eu 元素与其他稀土元素的分异主要发生在岩浆过程之中,常与斜长石分离结晶、堆晶或其岩浆源区的残留相关。而 Eu 正异常通常被认为是岩浆热液或海底热液流体参与稀土元素富集的判据(Michard *et al.*, 1983; Mitra *et al.*, 1994; Bau *et al.*, 2010; Khan *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2012; Fan *et al.*, 2013; Zhu *et al.*, 2014),这说明部分磷块岩中的稀土元素富集作用可能与海底热液活动有

关(施春华等, 2006; 郭海燕等, 2017; 刘喜强等, 2019)。然而,也有研究者认为每年通过海底热液输入海洋的稀土元素几乎可以忽略不计(Chen *et al.*, 2015)。因此,海底热液活动是否可以直接为磷块岩提供稀土元素,尚存在争议。

除海底热液流体直接提供稀土元素以外,海底热液活动还可能通过向大洋中释放铁锰氧化物(氢氧化物)颗粒的方式,间接控制磷块岩中稀土元素的富集。在部分地区的现代深海远洋沉积物中,也存在显著的稀土元素富集,其主要稀土元素赋存矿物为生物成因磷灰石(如鱼类骨骼、牙齿)、铁锰氧化物(氢氧化物)、十字沸石等(Kato *et al.*, 2011; Liao *et al.*, 2019)。尽管现代远洋沉积物的沉积环境、沉积物组成与磷块岩不同,但其稀土元素富集机制与磷块岩具有可对比之处。目前研究普遍认为,铁锰氧化物(氢氧化物)从海水中吸附稀土元素,其后在成岩过程中释放进入孔隙水,是控制远洋沉积物内生物磷灰石中稀土元素富集的关键过程(Byrne and Kim, 1993; Bau *et al.*, 1996; Takahashi *et al.*, 2015; Bi *et al.*, 2021; Abbott *et al.*, 2022; Ren *et al.*, 2022)。前人在统计太平洋深海远洋沉积物的稀土元素含量时,发现离太平洋中脊越近的深海沉积物稀土元素含量越高,且沉积物中的稀土元素含量与海水的 He 同位素异常(反映海底热液流体加入海水)高度吻合(Kato *et al.*, 2011)。前人在对富稀土元素的深海沉积物进行研究时发现,距离海底热液喷口较近的沉积物具有更高的稀土元素含量,并指出这是因为有更多的铁锰氧化物(氢氧化物)输入所导致的(Liao *et al.*, 2022),佐证了海底热液活动对于稀土元素富集的重要贡献。在磷块岩的稀土元素富集过程中,有可能存在与远洋沉积物稀土元素富集类似的机制,即海底热液喷口所喷出的细粒铁锰氧化物(氢氧化物),经远距离漂流至磷块岩形成的浅海环境,携带大量稀土元素发生沉积,进入磷块岩之中,并最终造成磷块岩的稀土元素富集。

在世界范围内,稀土元素超常富集的磷块岩通常呈现中稀土元素凸起的配分特征(图5),而前人研究发现铁锰氧化物(氢氧化物)也常具有典型的中稀土元素凸起的配分模式(Chen *et al.*, 2015),这暗示铁锰氧化物(氢氧化物)所吸附的稀土元素加入磷块岩,有可能是造成部分磷块岩中稀土元素超常富集的机制。研究表明,海底热液喷口中可以喷出大量的铁锰氧化物(氢氧化物)颗粒,其中较大颗粒的

铁锰氧化物(氢氧化物)颗粒会在喷口附近发生快速沉淀,而小颗粒的铁锰氧化物可以随着洋流扩散至数千公里外浅海地区,造成海洋中铁、锰元素含量异常升高(Fitzsimmons *et al.*, 2014)。笔者推测,小颗粒的铁锰氧化物(氢氧化物)在远距离漂流过程中,长期与海水接触,有可能会吸附大量的稀土元素。在漂流至浅海地区后,部分富集稀土元素的铁锰氧化物(氢氧化物)在磷块岩中沉积,并在早期成岩过程中将稀土元素释放出来,形成富含稀土元素的孔隙水。磷灰石吸收孔隙水中的稀土元素,最终形成了具有中稀土元素凸起特征的、稀土元素超常富集的磷块岩。

4 结论

(1) 磷块岩矿床的主要矿石矿物为细晶磷灰石。磷块岩分布于古元古代后的6个成矿时期的海洋上升流地区,时间上与生物活动演化的重要节点、大陆风化加剧的地质事件相关联,其形成受海平面升降、微生物活动、孔隙水中物理化学条件控制。极低的沉积速率和周期性的海底风暴是形成高品质磷块岩矿床的必要因素。

(2) 磷块岩矿床中 REY 含量丰富,尤其富集中、重稀土元素。磷块岩中的 REY 主要赋存于磷灰石中。仅经过沉积形成的磷灰石会呈现与海水相似的重稀土元素富集的稀土元素配分模式,而经过早期成岩作用形成的磷灰石中稀土元素含量较高,且呈现与孔隙水相似的中稀土元素凸起的稀土元素配分模式。

(3) 磷块岩在早期成岩过程中的稀土元素分异行为是由铁锰氧化物、有机物等海洋微粒对稀土元素选择性吸附和解吸共同作用的结果,不同比例的海洋微粒的参与会导致不同的磷块岩稀土元素配分模式。

(4) 极富 REY 的磷块岩通常呈现中稀土凸起的稀土元素配分模式,而中稀土元素凸起的配分模式与铁锰氧化物较为相似。鉴于铁锰氧化物通常在海底热液喷发过程中产生,这暗示了海底热液可以通过输送铁锰氧化物的方式影响磷块岩矿床 REY 的富集过程。

致谢 感谢中国科学院地球化学研究所胡瑞忠院士和中山大学孙晓明教授对于磷块岩中稀土元素

富集过程的指点与启发,感谢课题组成员张敏师姐和林陈雨师弟提供的帮助和支持。

References

- Abbott A N, Löhr S C, Payne A, *et al.* 2022. Widespread lithogenic control of marine authigenic neodymium isotope records? Implications for paleoceanographic reconstructions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 319: 318~336.
- Arraes-Mescoff R, Roy-Barman M, Coppola L, *et al.* 2001. The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles[J]. *Marine Chemistry*, 73(1): 1~19.
- Baioumy H M, Tada R and Gharai M H M. 2007. Geochemistry of Late Cretaceous phosphorites in Egypt: Implication for their genesis and diagenesis[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 49(1~2): 12~28.
- Baker P A and Burns S J. 1985. Occurrence and formation of dolomite in organic-rich continental margin sediments[J]. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69(11): 1 917~1 930.
- Bao Z W and Zhao Z H. 2008. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 33(3~4): 519~535.
- Baturin G N and Kochenov A V. 2001. Uranium in phosphorites[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 36(4): 303~321.
- Bau M, Balan S, Schmidt K, *et al.* 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(3~4): 310~316.
- Bau M, Koschinsky A, Dulski P, *et al.* 1996. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(10): 1 709~1 725.
- Bayon G, Birot D, Ruffine L, *et al.* 2011. Evidence for intense REE scavenging at cold seeps from the Niger Delta margin[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 312(3~4): 443~452.
- Benmore R A, Coleman M L and McArthur J M. 1983. Origin of sedimentary francolite from its sulphur and carbon isotope composition [J]. *Nature*, 302: 516~518.
- Bi D J, Shi X F, Huang M, *et al.* 2021. Geochemical and mineralogical characteristics of deep-sea sediments from the western North Pacific Ocean: Constraints on the enrichment processes of rare earth elements[J]. *Ore Geology Reviews*, 138: 104318.

- Bonnot-Courtois C and Flicoteaux R. 1989. Distribution of rare-earth and some trace elements in Tertiary phosphorites from the Senegal Basin and their weathering products[J]. *Chemical Geology*, 75(4): 311~328.
- Bright C A, Cruse A M, Lyons T W, *et al.* 2009. Seawater rare-earth element patterns preserved in apatite of Pennsylvanian conodonts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(6): 1 609~1 624.
- Broecker W S and Peng T. 1982. *Tracers in the Sea*[M]. New York: Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University.
- Byrne R H and Kim K H. 1990. Rare earth element scavenging in seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(10): 2 645~2 656.
- Byrne R H and Kim K H. 1993. Rare earth precipitation and coprecipitation behavior: The limiting role of PO_4^{3-} on dissolved rare earth concentrations in seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3): 519~526.
- Canfield D E. 1994. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments[J]. *Chemical Geology*, 114(3-4): 315~329.
- Canfield D E. 2016. *Oxygen: A Four Billion Year History*[M]. Princeton: Princeton University Press.
- Castor S B. 2008. Rare earth deposits of North America[J]. *Resource Geology*, 58(4): 337~347.
- Chakhmouradian A R and Wall F. 2012. Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more)[J]. *Elements*, 8(5): 333~340.
- Chen J B, Algeo T J, Zhao L S, *et al.* 2015. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China[J]. *Earth-Science Reviews*, 149: 181~202.
- Chen J Y, Yang R D, Wei H R, *et al.* 2013. Rare earth element geochemistry of Cambrian phosphorites from the Yangtze Region[J]. *Journal of Rare Earths*, 31(1): 101~112.
- Chen L, Liu Y S, Hu Z C, *et al.* 2011. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%[J]. *Chemical Geology*, 284(3~4): 283~295.
- Chen Manzhi, Fu Yong, Xia Yong, *et al.* 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, *et al.* 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).
- Compton J S, Hodell D A, Garrido J R, *et al.* 1993. Origin and age of phosphorite from the south-central Florida Platform: Relation of phosphogenesis to sea-level fluctuations and $\delta^{13}\text{C}$ excursions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(1): 131~146.
- Compton J S, Snyder S W and Hodell D A. 1990. Phosphogenesis and weathering of shelf sediments from the southeastern United States: Implications for Miocene $\delta^{13}\text{C}$ excursions and global cooling[J]. *Geology*, 18(12): 1 227~1 230.
- Ding Weiping. 2022. Role of bacteria in rare earth phosphorite and its application: Relation and utilization of phosphorus, apatite, phosphorite, biophosphate, bacteria and rare earth element [J]. *Science Technology and Engineering*, 22(9): 3 464~3 472 (in Chinese with English abstract).
- Dongye Maixing. 1996. Circulation and precipitation of phosphorus in oceanic basins[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 18(3): 191~195 (in Chinese with English abstract).
- Drummond J B R, Pufahl P K, Porto C G, *et al.* 2015. Neoproterozoic peritidal phosphorite from the Sete Lagoas Formation (Brazil) and the Precambrian phosphorus cycle [J]. *Sedimentology*, 62(7): 1 978~2 008.
- Elderfield H and Greaves M J. 1981. Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 55(1): 163~170.
- Elderfield H, Hawkesworth C J, Greaves M J, *et al.* 1981. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(4): 513~528.
- Elderfield H and Pagett R. 1986. Rare earth elements in ichthyoliths: Variations with redox conditions and depositional environment[J]. *Science of the Total Environment*, 49: 175~197.
- Emsbo P, McLaughlin P I, Breit G N, *et al.* 2015. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis?[J]. *Gondwana Research*, 27(2): 776~785.
- Fan Hongrui, Niu Hecai, Li Xiaochun, *et al.* 2020. The types, ore genesis and resource perspective of endogenic REE deposits in China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3 778~3 793 (in Chinese with English abstract).
- Fan H F, Wen H J, Zhu X K, *et al.* 2013. Hydrothermal activity during Ediacaran-Cambrian transition: Silicon isotopic evidence[J]. *Precambrian Research*, 224: 23~35.
- Filippelli G M. 2011. Phosphate rock formation and marine phosphorus geochemistry: The deep time perspective [J]. *Chemosphere*, 84(6): 759~766.

- Fitzsimmons J N, Boyle E A and Jenkins W J. 2014. Distal transport of dissolved hydrothermal iron in the deep South Pacific Ocean[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(47): 16 654~16 661.
- Föllmi K B. 1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits[J]. *Earth—Science Reviews*, 40(1~2): 55~124.
- Föllmi K B, Hosein R, Arn K, *et al.* 2009. Weathering and the mobility of phosphorus in the catchments and forefields of the Rhône and Oberaar glaciers, central Switzerland: Implications for the global phosphorus cycle on glacial-interglacial timescales[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(8): 2 252~2 282.
- Freslon N, Bayon G, Toucanne S, *et al.* 2014. Rare earth elements and neodymium isotopes in sedimentary organic matter[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 177~198.
- Girard J P, Flicoteaux R, Walter A V, *et al.* 1993. Oxygen and carbon isotope composition of structural carbonate in weathering apatites from laterites, southern Brazil and western Senegal[J]. *Applied Geochemistry*, 8(6): 617~632.
- Glenn C R and Arthur M A. 1988. Petrology and major element geochemistry of Peru margin phosphorites and associated diagenetic minerals: Authigenesis in modern organic-rich sediments[J]. *Marine Geology*, 80(3~4): 231~267.
- Glenn C R, Arthur M A, Yeh H W, *et al.* 1988. Carbon isotopic composition and lattice-bound carbonate of Peru-Chile margin phosphorites [J]. *Marine Geology*, 80(3~4): 287~307.
- Glenn C R, Ollmj K F, Gr K A, *et al.* 1994. Phosphorus and phosphorites: Sedimentology and environments of formation[J]. *Eclogae Geologicae Helveticae*, 87(3): 747~788.
- Gong Xingxiang, Xia Yong, Wu Shengwei, *et al.* 2022. Discussion on yttrium enrichment process in marine phosphorites: Take the boreholes of ZK819 and ZK2704 for examples in Zhijin area[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 42(2): 247~256 (in Chinese with English abstract).
- Grandjean P, Cappetta H, Michard A, *et al.* 1987. The assessment of REE patterns and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in fish remains[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 84(2~3): 181~196.
- Guo Haiyan, Xia Yong, He Shan, *et al.* 2017. Geochemical characteristics of Zhijin phosphoritetype rare-earth deposit, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 37(6): 755~763 (in Chinese with English abstract).
- Gutjahr M, Frank M, Stirling C H, *et al.* 2007. Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe-Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments[J]. *Chemical Geology*, 242(3~4): 351~370.
- Haley B A, Klinkhammer G P and McManus J. 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6): 1 265~1 279.
- Heggie D T, Skyring G W, OBrien G W, *et al.* 1990. Organic carbon cycling and modern phosphorite formation on the East Australian continental margin: An overview[J]. *Geological Society of London Special Publications*, 52(1): 87~117.
- Hiatt E E, Pufahl P K and Edwards C T. 2015. Sedimentary phosphate and associated fossil bacteria in a Paleoproterozoic tidal flat in the 1.85 Ga Michigamme Formation, Michigan, USA[J]. *Sedimentary Geology*, 319: 24~39.
- Holland H D. 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B: Biological Sciences*, 361(1 470): 903~915.
- Hughes J M and Rakovan J F. 2015. Structurally robust, chemically diverse: Apatite and apatite supergroup minerals[J]. *Elements*, 11(3): 165~170.
- Humphries M. 2010. Rare earth elements: The global supply chain[R]. Washington: Congressional Research Service.
- Ilyin A V. 1998. Rare-earth geochemistry of 'old' phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate [J]. *Chemical Geology*, 144(3-4): 243~256.
- Ismael I S. 2002. Rare earth elements in Egyptian phosphorites[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 21(1): 19~28.
- Jarvis I, Burnett W C, Nathan Y, *et al.* 1994. Phosphorite geochemistry—State-of-the-art and environmental concerns[J]. *Eclogae Geologicae Helveticae*, 87(3): 643~700.
- Jasinski S M. 2016. Phosphate rock 2016[R]. Mineral Commodity Summaries. Reston: US Geological Survey.
- Jiang Quan, Yang Yong, Tang Yun, *et al.* 2023. A study on process mineralogy of interbedded REE-rich phosphorite rocks in the Zhijin deposit, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 43(3): 358~370 (in Chinese with English abstract).
- Kato Y, Fujinaga K, Nakamura K, *et al.* 2011. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements[J]. *Nature Geoscience*, 4: 535~539.
- Khan K F, Dar S A and Khan S A. 2012. Rare earth element (REE) geochemistry of phosphorites of the Sonrai area of Paleoproterozoic Bijawar basin, Uttar Pradesh, India[J]. *Journal of Rare Earths*, 30(5): 507~514.
- Kidder D L, Krishnaswamy R and Mapes R H. 2003. Elemental mobility in phosphatic shales during concretion growth and implications for

- provenance analysis[J]. *Chemical Geology*, 198(3~4): 335~353.
- Kim J H, Torres M E, Haley B A, *et al.* 2012. The effect of diagenesis and fluid migration on rare earth element distribution in pore fluids of the northern Cascadia accretionary margin[J]. *Chemical Geology*, 291: 152~165.
- Kolodny Y. 1980. Carbon isotopes and depositional environment of a high productivity sedimentary sequence-The case of the Mishash-Ghareb Formations, Israel[J]. *Israel Journal of Earth-Sciences*, 29: 147~156.
- Kynicky J, Smith M P and Xu C. 2012. Diversity of rare earth deposits: The key example of China[J]. *Elements*, 8(5): 361~367.
- Laakso T A, Sperling E A, Johnston D T, *et al.* 2020. Ediacaran reorganization of the marine phosphorus cycle[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117(22): 11 961~11 967.
- Le Meur M, Montargès-Pelletier E, Bauer A, *et al.* 2016. Characterization of suspended particulate matter in the Moselle River (Lorraine, France): Evolution along the course of the river and in different hydrologic regimes[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 16(5): 1 625~1 642.
- Lécuyer C, Grandjean P, Barrat J A, *et al.* 1998. $\delta^{18}\text{O}$ and REE contents of phosphatic brachiopods: A comparison between modern and lower Paleozoic populations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(14): 2 429~2 436.
- Lepland A, Joosu L, Kirsimäe K, *et al.* 2014. Potential influence of sulphur bacteria on Palaeoproterozoic phosphogenesis[J]. *Nature Geoscience*, 7: 20~24.
- Li Shua, Wu Wenfang, Liu Jia, *et al.* 2017. Study on occurrence state of rare earth elements in phosphate rock[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 11: 8~10 (in Chinese with English abstract).
- Liao J L, Chen J Y, Sun X M, *et al.* 2022. Quantifying the controlling mineral phases of rare-earth elements in deep-sea pelagic sediments[J]. *Chemical Geology*, 595: 120792.
- Liao J L, Sun X M, Li D F, *et al.* 2019. New insights into nanostructure and geochemistry of bioapatite in REE-rich deep-sea sediments; LA-ICP-MS, TEM, and Z-contrast imaging studies[J]. *Chemical Geology*, 512: 58~68.
- Liu Kuiwu. 1989. The evolution of apatite minerals in the diagenetic processes[J]. *Acta Geologica Sinica*, 63(4): 310~323, 385~386 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xiqiang, Zhang Hui, Tang Yong, *et al.* 2019. Effect of hydrothermal process on the Zhijin phosphorite-type REE deposit in Guizhou Province; Evidence from fluid inclusions[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 39(4): 403~411 (in Chinese with English abstract).
- Long K R, Van Gosen B S, Foley N K, *et al.* 2012. The principal rare earth elements deposits of the United States: A summary of domestic deposits and a global perspective[C]// Sinding-Larsen R, Wellmer F W. *Non-Renewable Resource Issues, International Year of Planet Earth*. Dordrecht: Springer.
- Lumiste K, Lang L, Paiste P, *et al.* 2021. Heterogeneous REE+Y distribution in Early Paleozoic shelly phosphorites; Implications for enrichment mechanisms[J]. *Chemical Geology*, 586: 120590.
- Lumiste K, Mänd K, Bailey J, *et al.* 2019. REE+Y uptake and diagenesis in Recent sedimentary apatites[J]. *Chemical Geology*, 525: 268~281.
- Luo Y R and Byrne R H. 2004. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(4): 691~699.
- Lyons T W, Reinhard C T and Planavsky N J. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere[J]. *Nature*, 506: 307~315.
- Mallinson D J and Compton J S. 1997. Linking phosphogenic episodes on the southeast U. S. margin to marine $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ records[J]. *Geology*, 25(2): 103.
- McArthur J M and Walsh J N. 1984. Rare-earth geochemistry of phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 47(3~4): 191~220.
- McConnell D. 1960. The crystal chemistry of dahllite[J]. *American Mineralogist*, 45(1~2): 209~216.
- McLennan S M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks; Influence of provenance and sedimentary processes[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 21(1): 169~200.
- Mi Wentian, Lin Li, Zhou Yuhua, *et al.* 2009. Biomarkers of the phosphorites and their indicators of the sedimentary environments of the Doushantuo Formation in Weng'an, Guizhou[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 29(2): 55~59 (in Chinese with English abstract).
- Michard A, Albarède F, Michard G, *et al.* 1983. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N)[J]. *Nature*, 303: 795~797.
- Mitra A, Elderfield H and Greaves M J. 1994. Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Marine Chemistry*, 46(3): 217~235.
- Murray R W, Buchholtzen Brink M R, Brumsack H J, *et al.* 1991. Rare earth elements in Japan Sea sediments and diagenetic behavior of Ce/Ce*: Results from ODP Leg 127[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(9): 2 453~2 466.
- Nozaki Y and Alibo D S. 2003. Importance of vertical geochemical

- processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 205(3~4): 155~172.
- Ohta A and Kawabe I. 2000a. Rare earth element partitioning between Fe oxyhydroxide precipitates and aqueous NaCl solutions doped with NaHCO_3 : Determinations of rare earth element complexation constants with carbonate ions[J]. *Geochemical Journal*, 34(6): 439~454.
- Ohta A and Kawabe I. 2000b. Theoretical study of tetrad effects observed in REE distribution coefficients between marine Fe-Mn deposit and deep seawater, and in REE(III)-carbonate complexation constants [J]. *Geochemical Journal*, 34(6): 455~473.
- Ohta A, Kagi H, Nomura M, *et al.* 2009. Coordination study of rare earth elements on Fe oxyhydroxide and Mn dioxides: Part I. Influence of a multi-electron excitation on EXAFS analyses of La, Pr, Nd, and Sm[J]. *American Mineralogist*, 94(4): 467~475.
- Orris G J and Grauch R I. 2002. Rare earth element mines, deposits, and occurrences[R]. Reston: US Geological Survey.
- Papineau D. 2010. Global biogeochemical changes at both ends of the Proterozoic: Insights from phosphorites[J]. *Astrobiology*, 10(2): 165~181.
- Peiravi M, Dehghani F, Ackah L, *et al.* 2021. A review of rare-earth elements extraction with emphasis on non-conventional sources: Coal and coal byproducts, iron ore tailings, apatite, and phosphate byproducts[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 38(1): 1~26.
- Picard S, Lécuyer C, Barrat J A, *et al.* 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(1~2): 1~16.
- Planavsky N J, Rouxel O J, Bekker A, *et al.* 2010. The evolution of the marine phosphate reservoir[J]. *Nature*, 467: 1 088~1 090.
- Prakash L S, Ray D, Paropkari A L, *et al.* 2012. Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe-Mn-oxides: Comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits[J]. *Chemical Geology*, 312~313: 127~137.
- Pufahl P K and Grimm K A. 2003. Coated phosphate grains: Proxy for physical, chemical, and ecological changes in seawater[J]. *Geology*, 31(9): 801~804.
- Pufahl P K and Groat L A. 2017. Sedimentary and igneous phosphate deposits: Formation and exploration[J]. *Economic Geology*, 112(3): 483~516.
- Pufahl P K and Hiatt E E. 2012. Oxygenation of the Earth's atmosphere-ocean system: A review of physical and chemical sedimentologic responses[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 32(1): 1~20.
- Pufahl P K, Grimm K A, Abed A M, *et al.* 2003. Upper Cretaceous (Campanian) phosphorites in Jordan: Implications for the formation of a South Tethyan phosphorite giant[J]. *Sedimentary Geology*, 161(3~4): 175~205.
- Ragheb M and Khasawneh M. 2010. Uranium fuel as byproduct of phosphate fertilizer production[C]//2010 1st International Nuclear and Renewable Energy Conference (INREC). Amman, Jordan: IEEE, 1~15.
- Ren J B, Jiang X X, He G W, *et al.* 2022. Enrichment and sources of REY in phosphate fractions: Constraints from the leaching of REY-rich deep-sea sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 335: 155~168.
- Reynard B, Lécuyer C and Grandjean P. 1999. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions [J]. *Chemical Geology*, 155(3~4): 233~241.
- Riggs S R. 1979. Petrology of the tertiary phosphorite system of Florida [J]. *Economic Geology*, 74(2): 195~220.
- Robert C M. 2009. *Global Sedimentology of the Ocean: An Interplay Between Geodynamics and Paleoenvironment*[M]. 1st edition. Oxford: Elsevier.
- Schulz H N and Schulz H D. 2005. Large sulfur bacteria and the formation of phosphorite[J]. *Science*, 307(5 708): 416~418.
- Service R F. 2010. Nations move to head off shortages of rare earths[J]. *Science*, 327(5 973): 1 956~1 957.
- Shi Chunhua. 2005. Formation of Phosphorite Deposit, Breakup of Rodinia Supercontinent and Biology Explosion—A Case Study of Weng'an, Kaiyang and Zhijin Phosphorite Deposits of Guizhou Province[D]. Guiyang: Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English abstract).
- Shi C H and Hu R Z. 2005. REE geochemistry of early Cambrian phosphorites from Gezhongwu formation at Zhijin, Guizhou Province, China[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 24(2): 166~172.
- Shi Chunhua, Hu Ruizhong and Wang Guozhi. 2006. Element geochemistry of Zhijin phosphorites, Guizhou Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 26(2): 169~174 (in Chinese with English abstract).
- Shields G A and 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(1~2): 29~48.
- Shields G A and Webb G E. 2004. Has the REE composition of seawater changed over geological time? [J]. *Chemical Geology*, 204(1~2):

- 103~107.
- Sholkovitz E R, Landing W M and Lewis B L. 1994. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(6): 1 567~1 579.
- Slaughter M and Hill R J. 1991. The influence of organic matter in organogenic dolomitization [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 61(2): 296~303.
- Song H J, Wignall P B, Tong J N, *et al.* 2012. Geochemical evidence from bio-apatite for multiple oceanic anoxic events during Permian-Triassic transition and the link with end-Permian extinction and recovery[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 353-354: 12~21.
- Soyol-Erdene T O and Huh Y. 2013. Rare earth element cycling in the pore waters of the Bering Sea Slope (IODP Exp. 323)[J]. *Chemical Geology*, 358: 75~89.
- Su N, Yang S Y, Guo Y L, *et al.* 2017. Revisit of rare earth element fractionation during chemical weathering and river sediment transport [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(3): 935~955.
- Tachikawa K, Handel C and Dupré B. 1997. Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in settling particulate material of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site) [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 44(11): 1769~1792.
- Takahashi Y, Hayasaka Y, Morita K, *et al.* 2015. Transfer of rare earth elements (REE) from manganese oxides to phosphates during early diagenesis in pelagic sediments inferred from REE patterns, X-ray absorption spectroscopy, and chemical leaching method [J]. *Geochemical Journal*, 49(6): 653~674.
- Tang J W and Johannesson K H. 2010. Ligand extraction of rare earth elements from aquifer sediments: Implications for rare earth element complexation with organic matter in natural waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23): 6 690~6 705.
- Trappe J. 2001. A nomenclature system for granular phosphate rocks according to depositional texture [J]. *Sedimentary Geology*, 145(1~2): 135~150.
- Trotter J A and Eggins S M. 2006. Chemical systematics of conodont apatite determined by laser ablation ICPMS [J]. *Chemical Geology*, 233(3~4): 196~216.
- Valetich M, Zivak D, Spandler C, *et al.* 2022. REE enrichment of phosphorites: An example of the Cambrian Georgina Basin of Australia [J]. *Chemical Geology*, 588: 120654.
- van Kauwenbergh S J. 2010. World Phosphate Rock Reserves and Resources [M]. Muscle Shoals: IFDC.
- Wang D H, Zhao Z, Yu Y, *et al.* 2018. Exploration and research progress on ion-adsorption type REE deposit in South China [J]. *China Geology*, 1(3): 415~424.
- Wang Min, Sun Xiaoming and Ma Mingyang. 2004. Rare earth elements geochemistry and genesis of Xinhua large-size phosphorite deposit in western Guizhou [J]. *Mineral Deposits*, 23(4): 484~493 (in Chinese with English abstract).
- Xing J Q, Jiang Y H, Xian H Y, *et al.* 2021. Hydrothermal activity during the formation of REY-rich phosphorites in the early Cambrian Gezhongwu Formation, Zhijin, South China: A micro- and nano-scale mineralogical study [J]. *Ore Geology Reviews*, 136: 104224.
- Xing Jieqi, Zhang Zeyang, Xian Haiyang, *et al.* 2022. Enrichment mechanism, occurrence state and availability of REEs in the Zhijin phosphorite deposit, Guizhou, China [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 41(3): 505~516 (in Chinese with English abstract).
- Xu C, Kynický J, Smith M P, *et al.* 2017. Origin of heavy rare earth mineralization in South China [J]. *Nature Communications*, 8(1): 14598.
- Yang H Y, Xiao J F, Xia Y, *et al.* 2021b. Phosphorite generative processes around the Precambrian-Cambrian boundary in South China: An integrated study of Mo and phosphate O isotopic compositions [J]. *Geoscience Frontiers*, 12(5): 101187.
- Yang H Y, Zhao Z F, Cao X M, *et al.* 2022. Geochemistry of apatite individuals in Zhijin phosphorites, South China: Insight into the REY sources and diagenetic enrichment [J]. *Ore Geology Reviews*, 150: 105169.
- Yang H Y, Zhao Z F, Xia Y, *et al.* 2021a. REY enrichment mechanisms in the early Cambrian phosphorite from South China [J]. *Sedimentary Geology*, 426: 106041.
- Yang M J, Liang X L, Ma L Y, *et al.* 2019. Adsorption of REEs on kaolinite and halloysite: A link to the REE distribution on clays in the weathering crust of granite [J]. *Chemical Geology*, 525: 210~217.
- Yu M, Shi X F, Huang M, *et al.* 2021. The transfer of rare earth elements during early diagenesis in REY-rich sediments: An example from the Central Indian Ocean Basin [J]. *Ore Geology Reviews*, 136: 104269.
- Zhang H J, Fan H F, Wen H J, *et al.* 2022. Controls of REY enrichment in the early Cambrian phosphorites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 324: 117~139.
- Zhang J, Liu Q, He Q, *et al.* 2019. Rare earth elements and their isotopes in the ocean [C]//Cochran J K, Bokuniewicz H J and Yager P L. *Encyclopedia of Ocean Sciences*, 3rd Edition. London: Academic Press, 181~197.

- Zhang Liang, Yang Huipeng, Feng Ansheng, *et al.* 2017. Study on general situation and analysis of supply and demand of global phosphate resource [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 37 (5): 105~112 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Z Y, Jiang Y H, Niu H C, *et al.* 2021. Enrichment of rare earth elements in the early Cambrian Zhijin phosphorite deposit, SW China: Evidence from francolite micro-petrography and geochemistry [J]. *Ore Geology Reviews*, 138: 104342.
- Zhao L S, Chen Z Q, Algeo T J, *et al.* 2013. Rare-earth element patterns in conodont albid crowns: Evidence for massive inputs of volcanic ash during the latest Permian biocrisis? [J]. *Global and Planetary Change*, 105: 135~151.
- Zhu B, Jiang S Y, Yang J H, *et al.* 2014. Rare earth element and Sr-Nd isotope geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian Niutitang Formation, NW Hunan Province, South China [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 398: 132~143.
- 律与资源展望[J]. *科学通报*, 65(33): 3 778~3 793.
- 龚兴祥, 夏 勇, 吴盛炜, 等. 2022. 海相磷块岩中钇富集过程探讨: 以织金 ZK819 和 ZK2704 孔为例[J]. *矿物学报*, 42(2): 247~256.
- 郭海燕, 夏 勇, 何 珊, 等. 2017. 贵州织金磷块岩型稀土矿地球化学特征[J]. *矿物学报*, 37(6): 755~763.
- 蒋 权, 杨 勇, 唐 云, 等. 2023. 贵州织金互层型稀土磷块岩工艺矿物学研究[J]. *矿物学报*, 43(3): 358~370.
- 李 帅, 武文芳, 刘 佳, 等. 2017. 磷块岩中稀土元素赋存状态研究[J]. *化工矿物与加工*, 11: 8~10.
- 刘魁梧. 1989. 成岩作用中磷灰石矿物的演变[J]. *地质学报*, 63 (4): 310~323, 385~386.
- 刘喜强, 张 辉, 唐 勇, 等. 2019. 贵州织金磷块岩型稀土矿与热液作用: 流体包裹体证据[J]. *矿物学报*, 39(4): 403~411.
- 密文天, 林 丽, 周玉华, 等. 2009. 贵州瓮安陡山沱组磷块岩生物标志物特征及对沉积环境的指示[J]. *沉积与特提斯地质*, 29 (2): 55~59.
- 施春华. 2005. 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: 中国科学院研究生院地球化学研究所.
- 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.
- 王 敏, 孙晓明, 马名扬. 2004. 黔西新华大型磷矿磷块岩稀土元素地球化学及其成因意义[J]. *矿床地质*, 23(4): 484~493.
- 邢介奇, 张泽阳, 鲜海洋, 等. 2022. 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*, 41(3): 505~516.
- 张 亮, 杨卉芑, 冯安生, 等. 2017. 全球磷矿资源开发利用现状及市场分析[J]. *矿产保护与利用*, 37(5): 105~112.

附中文参考文献

- 陈满志, 付 勇, 夏 勇, 等. 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, 等. 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.
- 丁卫平. 2022. 细菌在稀土磷块岩成矿中的作用及其应用——磷、磷灰石、磷块岩、生物磷酸盐、细菌与稀土关系和利用[J]. *科学技术与工程*, 22(9): 3 464~3 472.
- 东野脉兴. 1996. 海洋中磷的循环与沉积作用[J]. *化工矿产地质*, 18(3): 191~195.
- 范宏瑞, 牛贺才, 李晓春, 等. 2020. 中国内生稀土矿床类型、成矿规