

四川什邡式磷矿床中、重稀土元素富集规律及资源潜力 ——以绵竹清平磷矿为例

代作文, 谢玉玲, 徐航航, 曲云伟, 秦绪岩

(北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083)

摘要: 什邡式磷矿床是我国重要的磷矿类型, 其以矿床规模大、矿石磷品位高和富含稀土元素为特征。然而, 对该类型矿床中稀土元素的富集规律及资源潜力尚缺乏详细的研究。本文以四川绵竹典型的什邡式磷矿床——清平磷矿为研究对象, 在野外地质调研基础上, 对矿区含磷层(磷块岩层、深灰色和褐红色富硫-磷-铝-锶层)和顶、底板岩石(白云岩)开展系统的显微岩相学、扫描电镜/能谱分析和全岩地球化学分析, 探索矿床中稀土元素的分布和富集特征, 并在此基础上揭示四川什邡式磷矿床中伴生的稀土资源潜力。结果显示, 清平磷矿顶、底板白云岩稀土元素(La-Lu+Y)含量低(平均 13.6×10^{-6}), 磷块岩稀土元素含量中等(平均 280.0×10^{-6}), 而富硫-磷-铝-锶层稀土元素高度富集(平均 2053.9×10^{-6}), 尤其是褐红色富硫-磷-铝-锶层(高达 3257.2×10^{-6})。结合前人已有的分析数据, 四川什邡式磷矿床中的富硫-磷-铝-锶层的稀土元素含量平均为 2259.4×10^{-6} , 最高达 3286.8×10^{-6} , 其中的中、重稀土元素(Sm-Lu+Y)平均为 1276.9×10^{-6} , 最高达 213.0×10^{-6} , 在稀土元素总量中的占比高, 达55.1%, 远高于华南离子吸附型稀土矿、织金磷矿中伴生的稀土元素以及富稀土元素的深海沉积物。初步估算, 四川什邡式磷矿床伴生的总稀土元素潜在资源量达25.2万吨, 其中的中、重稀土元素含量达15.6万吨, 仅富硫-磷-铝-锶层中伴生的中、重稀土元素就高达9.6万吨。因此, 四川什邡式磷矿床具有重要的经济和社会价值, 对其中的中、重稀土元素的开发利用将有望缓解我国中、重稀土元素资源短缺的现状。

关键词: 什邡式磷矿床; 清平磷矿; 稀土元素; 绵竹; 四川

中图分类号: P619.21⁺³

文献标识码:A

文章编号: 1000-6524(2024)05-1175-13

Enrichment regularity and resource potential of medium and heavy rare earth elements in Shifang-type phosphorite deposits, Sichuan: A case study of Qingping phosphorite deposit in Mianzhu

DAI Zuo-wen, XIE Yu-ling, XU Hang-hang, QU Yun-wei and QIN Xu-yan

(Civil and Resource Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Shifang-type phosphorite deposit is an important type of phosphorite deposit in China, which is characterized by large scale, high phosphorus grade, and enrichment in rare earth elements (REEs). However, the enrichment regularity and resource potential of REEs in this type of deposit are not studied in detail. This study takes the typical Shifang-type phosphorite deposit in Mianzhu, Sichuan Province, as the research object. Based on field geological investigation, the distribution and enrichment characteristics of REEs in the deposit are explored through microscopic petrographic observation, scanning electron microscope/energy disperse spectroscopy imaging,

收稿日期: 2024-06-10; 接受日期: 2024-08-25; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2901703)

作者简介: 代作文(1988-), 男, 汉族, 讲师, 从事关键金属成矿作用研究, E-mail: daizuowen@ustb.edu.cn; 通讯作者: 谢玉玲(1963-), 教授, 从事稀土成矿作用研究, E-mail: yulingxie63@hotmail.com。

and whole-rock geochemical analysis for the phosphorus-bearing layers (phosphorite layer, dark grey and maroon S-P-Al-Sr-rich layers) and their roof and floor rocks (dolomite) in the mining area. In turn, the potential resource of REEs in Shifang-type phosphorite deposits in Sichuan Province is discussed. The results showed that the total REEs (La-Lu+Y) contents in the roof and floor dolomites of the phosphorus-bearing layers are very low (13.6×10^{-6} on average), the REEs contents in the phosphorite are medium (280.0×10^{-6} on average), while the REEs contents in the S-P-Al-Sr-rich layers are extremely high ($2\,053.9 \times 10^{-6}$ on average), especially the maroon S-P-Al-Sr-rich layer (up to $3\,257.2 \times 10^{-6}$). Together with previously published REEs content data from adjacent phosphorite deposit, the average REEs content in S-P-Al-Sr-rich layers in the Shifang-type phosphorite deposits in Sichuan Province is $2\,259.4 \times 10^{-6}$ with the maximum up to $3\,286.8 \times 10^{-6}$, of which the average concentration of medium and heavy REEs (Sm~Lu+Y) is $1\,276.9 \times 10^{-6}$ with the maximum up to $2\,213.0 \times 10^{-6}$, accounting for 55.1% of the total REEs. REEs contents in the Shifang-type phosphorite deposits in Sichuan Province are much higher than those in ion adsorption-type REEs deposits in southern China, Zhijin REEs-bearing phosphorite deposit, and REEs-rich deep-sea sediments. According to preliminary estimates, the total potential REEs resources associated with the Shifang-type phosphorite deposits in Sichuan Province can reach 252 000 tons, 156 000 tons of which are medium and heavy REEs. The potential medium and heavy REEs resources in the S-P-Al-Sr-rich layer alone can reach 96 000 tons. Therefore, the Shifang-type phosphorite deposits in Sichuan Province have important economic and social value, and the development and utilization of REEs in these deposits are expected to alleviate the current shortage of medium and heavy REEs in China.

Key words: Shifang-type phosphorite deposit; Qingping phosphorite deposit; rare earth elements; Mianzhu; Sichuan Province

Fund support: National Key Research and Development Program of China (2021YFC2901703)

稀土元素(简称稀土, REEs)是指15个镧系元素和钪、钇等17个金属元素的总称,常可分为轻(LREE: La、Ce、Pr、Nd、Pm)、中(MREE: Sm、Eu、Gd、Tb、Dy)、重(HREE: Ho、Er、Tm、Yb、Lu和Sc、Y)稀土元素3组。稀土因其独特的光、电、磁等物理化学性质,在现代工业和高精尖领域有着广泛的应用,如航空航天、国防军工、绿色能源、新能源汽车等,被形象地称为工业“维生素”。由于其在国民经济发展过程中重要的社会经济意义和国家战略意义(侯增谦等,2020;何宏平等,2022),稀土已成为世界各国竞相争夺的战略性资源,被美国(USDI and USGS, 2017)、欧盟(EU, 2018)、澳大利亚(Skirrow et al., 2013)等列入战略性关键矿产资源名录。虽然全球稀土资源储量巨大,已探明稀土氧化物(REE_2O_3)总资源量达1.1亿吨,但分布极度不均,主要分布在中国、越南、巴西、俄罗斯、印度、澳大利亚、美国等国家(USGS, 2024)。我国稀土资源极为丰富,是世界上最大的稀土资源国和生产国。然而,由于长期的高强度开发,我国稀土储量已从2010年的5 500万吨(USGS, 2011)降至目前的4 400万吨(USGS, 2024),占全球的比例也由50%降至40%。相比之

下,近年来国外开展的一系列针对稀土的勘探项目不断取得找矿突破,格陵兰、巴西、加拿大、越南、缅甸、老挝、挪威以及非洲国家陆续发现了大量稀土资源(陈占恒,2019)。因此,随着我国稀土资源的快速消耗和其他国家稀土资源的新发现,世界稀土资源格局正在发生改变,我国稀土资源优势逐渐减弱。此外,我国约98%的稀土资源来自碳酸岩型稀土矿床,但该类型矿床主要富集轻稀土,而应用前景更广、市场价格更高的中、重稀土几乎全部来自我国华南的离子吸附型矿床,但其在我国稀土资源中的占比不足2%(Xie et al., 2016, 2019),目前我国中、重稀土储量不足300万吨(郑国栋等,2021)。因此,我国一直面临富轻稀土而缺中、重稀土的局面(何宏平等,2022)。面对当前局面,拓展新的稀土资源基地和增加中、重稀土资源储量已刻不容缓,其对保持我国稀土资源优势具有重大现实意义。

已有研究发现,磷块岩矿床中可伴生很高的稀土,特别是中、重稀土,且易于提取,具备工业开发价值(Emsbo et al., 2015)。中国磷矿资源丰富,位居世界第二(王文浩等,2024),据自然资源部《中国矿产资源报告2023》显示,中国磷矿储量达36.9亿吨。

因此,有效开发和利用磷块岩中伴生的稀土资源(特别是中、重稀土)可为解决我国中、重稀土资源短缺问题提供新的途径。什邡式磷矿床作为我国重要的磷矿类型,以矿床规模大、矿石磷品位高和富含稀土元素为特点,在四川什邡、绵竹等地区(龙门山中段)广泛分布(张跃跃, 2015; 陈满志等, 2019; 贺天全, 2021)。前人对四川什邡式磷矿的地质特征、成矿模式、找矿标志、物源等方面开展了一系列的研究工作(黄富荣等, 2011; 贺天全, 2021, 2022; 郑兰强等, 2021; Ma et al., 2024),但对该类型矿床中稀土的分布及富集特征等方面的研究还相对薄弱,制约了进一步的稀土资源潜力评价和找矿勘查工作。四川绵竹的清平磷矿是什邡式磷矿床的典型代表,其具有很高的稀土含量,是研究磷块岩型稀土矿床的理想样本(张跃跃, 2015)。本文在野外地质调研的基础上,对清平磷矿的矿石和围岩开展了系统的显微岩相学、扫描电镜/能谱分析(SEM/EDS)和全岩地球化学分析,以揭示稀土在不同矿石和围岩中的分布及富集特征,并探讨其资源意义,为指导区域稀土

找矿勘查和未来的开发利用提供理论依据。

1 地质背景

川西的龙门山为一陆内复合造山带,其位于青藏高原东缘,呈北东-南西向延伸,东西两侧分别以广元-大邑断裂(F4)和茂县-汶川断裂(F1)为界与四川盆地和松潘-甘孜地块相接,南北两侧分别与青藏高原东南缘的康滇古陆和秦岭造山带南缘的米仓山相接(图1; 李智武等, 2021)。龙门山沿走向可分为北、中、南三段。在龙门山中段发育一条北东-南西向展布的大型背斜构造——大水闸复式背斜(图1),背斜核部主要由元古代晋宁期花岗岩和花岗闪长岩组成,翼部主要由震旦纪到三叠纪地层构成(图2a; 贺天全, 2021, 2022)。以大水闸背斜为主体,两翼形成了强烈挤压的多序级、多期次、形态不协调的次级褶皱以及围绕复式背斜呈环状分布的逆冲、逆掩断裂构造。围绕大水闸复式背斜(北东端)两翼发育一系列磷矿床,根据时代和类型的不

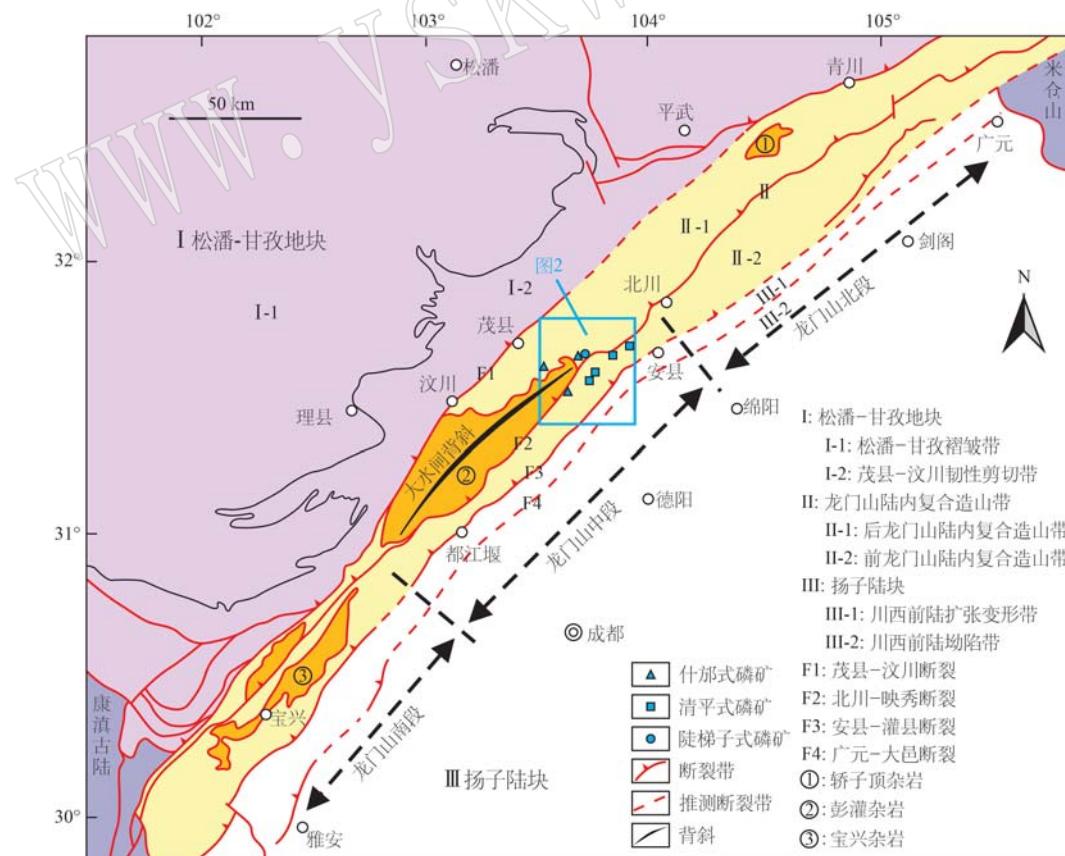


图1 龙门山构造纲要图(据贺天全, 2021; 李智武等, 2021)

Fig. 1 Geological structural sketch map of Mountain Longmen (after He Tianquan, 2021; Li Zhiwu et al., 2021)

同分为陡梯子式磷矿、清平式磷矿和什邡式磷矿三种类型,其中陡梯子式磷矿赋存于震旦系观音崖组之中,清平式磷矿赋存在下寒武统筇竹寺组之中,而什邡式磷矿赋存在泥盆系沙窝子组底部(图1、图2a;贺天全,2021,2022)。

四川什邡式磷矿围绕大水闸复式背斜呈带状分布(图2a),已发现矿床共计有21处,其中大型1处(为马家坪),中型13处(岳家山、马槽滩、河西、兰家坪、英雄崖、邓家火地、燕子岩、桃花坪、南天门、石笋西、黄土坑、三星岩、长河坝),小型7处(丝瓜架、罗

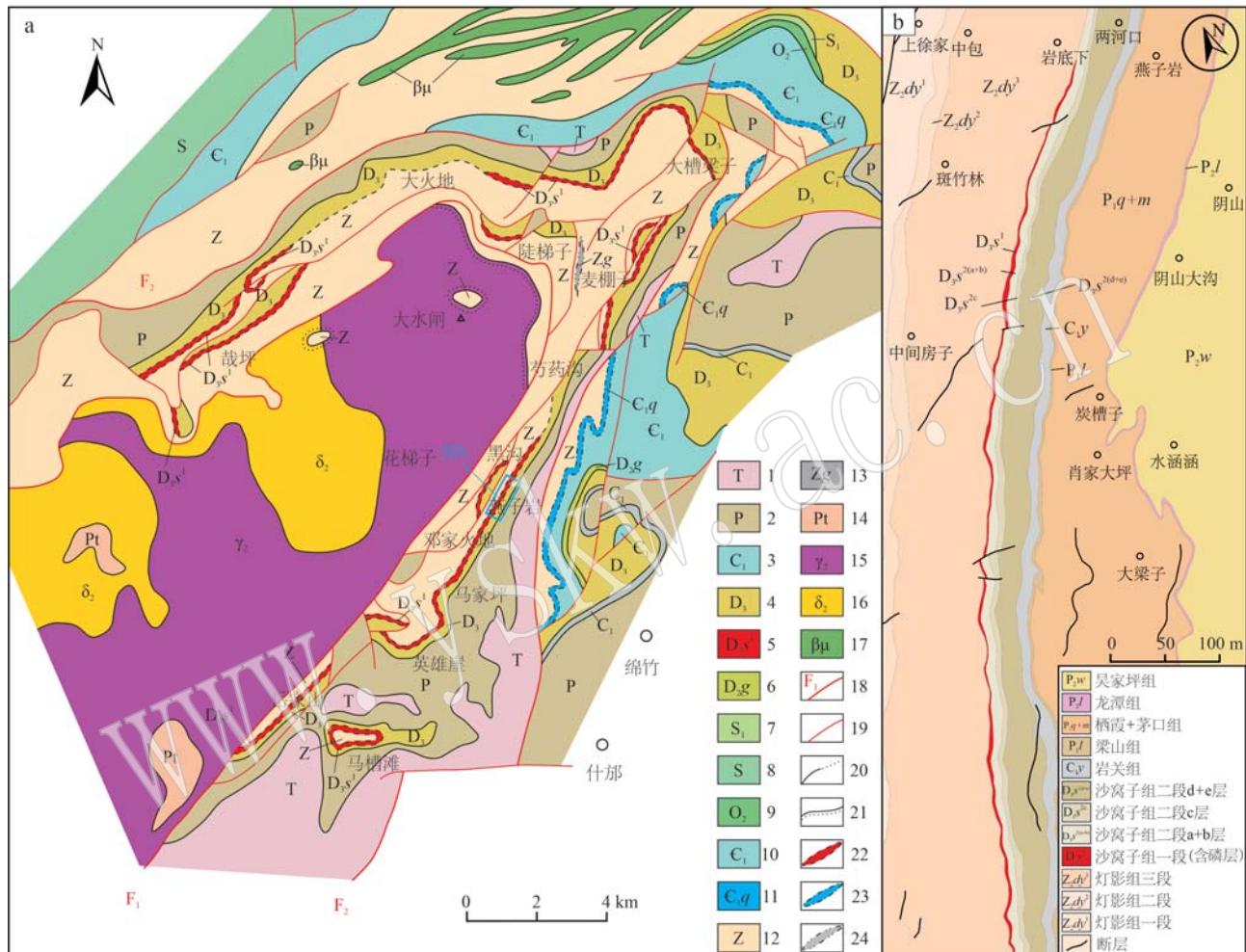


图2 龙门山中段磷矿分布图(a, 据贺天全, 2021, 2022)和清平磷矿燕子岩矿段地质图(b, 据四川省化工地质勘查院, 2012)

Fig. 2 Distribution map of phosphorite deposits in the middle section of Mountain Longmen (a, after He Tianquan, 2021, 2022) and geological map of Yanziyan ore section of the Qingping phosphorite ore deposit (b, after Sichuan Provincial Institute of Chemical Geological Exploration, 2012)

1—三叠系; 2—二叠系; 3—下石炭统; 4—上泥盆统; 5—沙窝子组(含磷段); 6—观雾山组; 7—下志留统; 8—志留系; 9—中奥陶统; 10—下寒武统; 11—筇竹寺组; 12—震旦系; 13—观音崖组; 14—中元古代黄水河群; 15—晋宁期花岗岩; 16—晋宁期花岗闪长岩; 17—加里东期辉绿岩; 18—主要断层及编号; 19—非主要断层; 20—实(推)测地质界线; 21—沉积不整合; 22—什邡式磷矿; 23—清平式磷矿; 24—陡梯子式磷矿

1—Triassic strata; 2—Permian strata; 3—Lower Carboniferous strata; 4—Upper Devonian strata; 5—Shawozi Formation (phosphorus-bearing section); 6—Guanwushan Formation; 7—Lower Silurian strata; 8—Silurian strata; 9—Middle Ordovician strata; 10—Lower Cambrian strata; 11—Qiongzhusi Formation; 12—Sinian strata; 13—Guanyinya Formation; 14—Middle Proterozoic Huangshuihe Group; 15—Jingningian granite; 16—Jingningian granodiorite; 17—Caledonian diabase; 18—major fault and corresponding number; 19—secondary fault; 20—observed and inferred geological boundaries; 21—depositional unconformable boundary; 22—Shifang-type phosphorite deposit; 23—Qingping-type phosphorite deposit; 24—Doutizi-type phosphorite deposit

茨梁子、黑沟、芍药沟、红绸、杨家沟、石笋梁子)(贺天全, 2021)。什邡式磷矿赋存于沙窝子组底部, 含磷层假整合于上震旦统灯影组“花斑”状白云岩古岩溶侵蚀面上, 下伏于上泥盆统沙窝子组白云岩段之下(贺天全, 2021, 2022)。含磷层具有明显的分层性, 从下往上主要包含3个岩性层, 分别为磷块岩层、富硫-磷-铝-锶层和黏土岩层。磷块岩层呈层状和似层状产出, 厚度6.6~19.6 m, P_2O_5 质量分数在18.29%~35.57%之间(平均28.48%); 富硫-磷-铝-锶层呈似层状-透镜状产出, 厚3~7.7 m, P_2O_5 含量在14.83%~26.43%(平均为20.63%); 黏土岩呈似层状、透镜状产出, 层厚0.1~1 m, P_2O_5 含量在1.34%~9.29%之间(平均4.06%)(Ma et al., 2024)。

绵竹清平磷矿位于大水闸复式背斜南东翼(图2a), 矿区地层呈北东向展布, 与区域构造线方向一致(图2b)。矿区内地层由老到新包括上震旦统灯影组(Z_{2dy})、上泥盆统沙窝子组(D_{3s})、下石炭统岩关组(C_{1y})、下二叠统梁山组(P_{1l})、栖霞+茅口组(P_{1q+m})、上二叠统龙潭组(P_{1l})、吴家坪组(P_{2w}), 其中上泥盆统沙窝子组(D_{3s})为含矿层位(图2b)。根据岩性组合不同, 沙窝子组可分为上下两段, 一段为含磷段(D_{3s^1}), 二段为白云岩段(D_{3s^2})。含磷段(D_{3s^1})从上到下由黑色炭质水云母黏土岩、灰色含磷高岭石黏土岩、灰色、紫红色富硫-磷-铝-锶层、黑灰色角砾状磷块岩组成, 前两层不稳定, 常呈透镜状产出, 后两层相对稳定, 构成工业矿体。沙窝子组一段含磷段与下伏灯影组“花斑状”白云岩呈嵌入式平行不整合接触, 因此厚度受底板古风化面起伏控制, 变化较大, 介于0~44.73 m之间, 其中富硫-磷-铝-锶层厚度在0~18.04 m之间, 磷块岩层厚度在0~32.64 m之间(四川省化工地质勘查院, 2012)。

2 样品与分析方法

本次研究样品采自清平磷矿燕子岩矿段井下, 对其中15件样品进行了全岩主量和稀土元素含量分析, 包括由上至下的灰白色-灰色的顶板白云岩样品2件、深灰色富硫-磷-铝-锶层样品4件、褐红色富硫-磷-铝-锶层样品1件、灰黑色磷块岩样品6件、灰白色-灰色底板白云岩样品2件。

样品在进行全岩主量和稀土元素分析之前, 先

利用光学显微镜对样品薄片开展显微岩矿相观察, 查明岩、矿石的结构、构造和矿物组成。在光学显微镜观察的基础上, 使用SEM/EDS对样品薄片进行更细致地观察, 更准确地确认岩石中的矿物成分。光学显微观察和SEM/EDS分析在北京科技大学岩石矿物实验室完成, 所用仪器型号分别为Olympus BX51和PhenomXL。

样品全岩主量和稀土元素分析在北京核工业地质研究院完成。测试之前先将待测新鲜岩石样品进行破碎处理, 并研磨至200目的粉末。主量元素采用XRF法进行分析, 使用的仪器为 Axios-mAX波长色散X射线荧光光谱仪, 仪器型号为AB104L, 测试温度为24℃, 相对湿度为24%; 二价铁的测定采用滴定法完成。稀土元素含量采用ELEMENT XR等离子体质谱仪(ICP-MS)完成, 测试温度为23.7℃, 相对湿度为51%。

3 分析结果

3.1 岩相特征

含磷层顶、底板白云岩均呈灰白色, 主要由白云石和少量黄铁矿、石英、方解石等组成, 细晶结构, 矿物颗粒直径多在0.1~0.3 mm之间(图3)。深灰色富硫-磷-铝-锶层主要由粒径不等的粒屑和粒间混合物组成; 粒屑主要为富硫-磷-铝-锶的胶状混合物, 少量为胶磷矿(以氟磷灰石为主要组成的细晶-隐晶质的矿物集合体), 粒屑粒径多在0.2~0.8 mm之间, 粒屑间的混合物主要为细粒的黄铁矿和富硫-磷-铝-锶的胶状混合物等, 也可见较多锆石、金红石等(图4a~4c)。褐红色富硫-磷-铝-锶层同样由粒屑和粒间混合物组成, 粒屑以富硫-磷-铝-锶的胶状混合物为主, 少量为胶磷矿, 粒径多在0.1~0.4 mm之间; 粒间混合物成分较复杂, 主要由富硫-磷-铝-锶的胶状混合物、赤铁矿、锆石、金红石等组成(图4d~4f)。磷块岩主要由角砾状胶磷矿和粒间混合物组成, 胶磷矿角砾粒径变化大, 多在0.5~2 cm之间, 胶磷矿角砾之间主要由黄铁矿、白云石、黏土矿物等组成(图4g~4i)。

3.2 主量元素

清平磷矿含磷层和顶、底板岩石样品主量元素分析结果见表1。结果表明, 顶、底板白云岩具有一致的主量元素组成, 以CaO(29.60%~32.30%)和MgO(19.30%~21.50%)为主, 其余元素含量绝大多

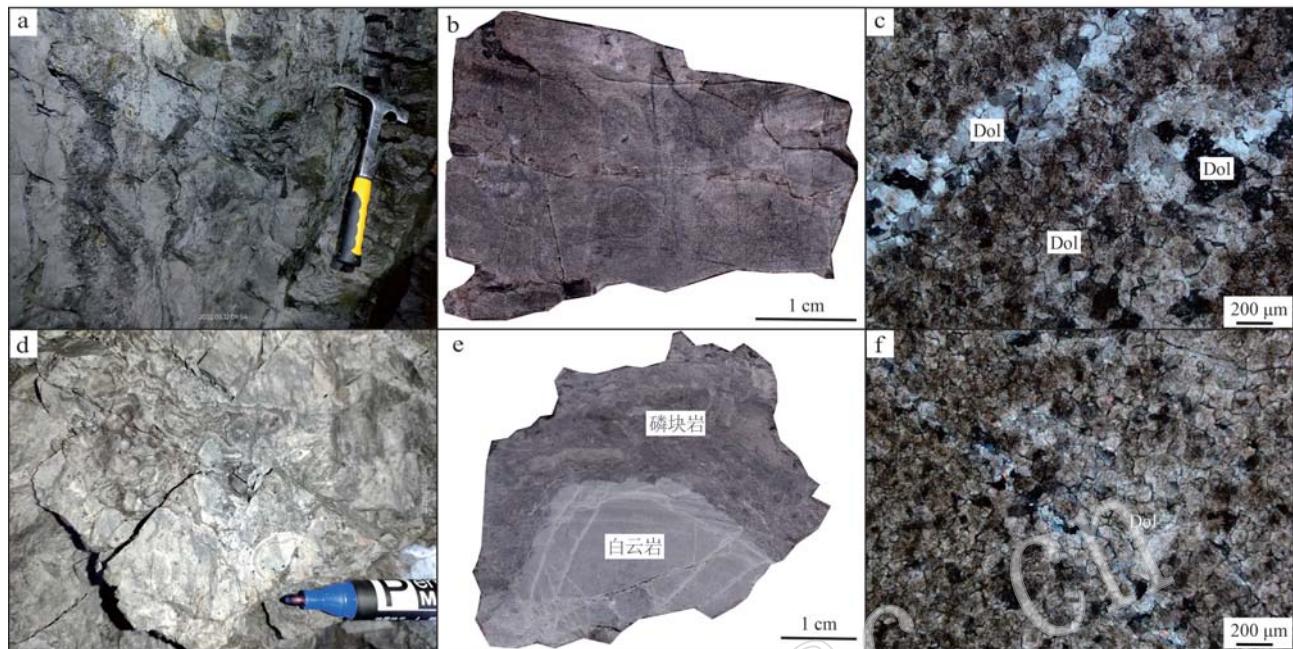


图3 清平磷矿围岩照片

Fig. 3 Photographs of wall rocks of the Qingping phosphorite deposit

a~c—顶板白云岩; d~f—底板白云岩; a、d—井下露头; b、e—样品手标本; c、f—显微镜下照片(正交偏光); Dol—白云石
a~c—dolomite of the roof layer; d~f—dolomite of the floor layer; a, d—underground outcrop; b, e—hand specimen; c, f—photomicrograph
(cross-polarized light); Dol—dolomite

数低于1%,样品具有非常高的烧失量(45.68%~47.09%)。

富硫-磷-铝-锶层具有较高的 Al_2O_3 (20.94%~43.20%)、 TFe_2O_3 (全铁)(7.18%~25.49%)、 P_2O_5 (6.10%~20.38%)含量, SiO_2 含量变化较大(0.85%~24.10%),此外样品含少量的 CaO (1.80%~5.39%)、 MgO (0.19%~0.38%)、 K_2O (0.08%~0.64%)、 TiO_2 (0.83%~1.89%),样品烧失量较高(16.59%~25.21%)。相比之下,褐红色富硫-磷-铝-锶层的 Al_2O_3 含量显著高于深灰色富硫-磷-铝-锶层,而 P_2O_5 含量又明显低于深灰色富硫-磷-铝-锶层。

磷块岩样品以 CaO (39.20%~47.80%)和 P_2O_5 (32.30%~38.60%)为主,此外还含有少量的 SiO_2 (1.07%~5.98%)、 Al_2O_3 (1.07%~5.61%)和 TFe_2O_3 (0.36%~4.07%),其余元素含量绝大多数不到1%,样品具有相对较低的烧失量(3.22%~8.35%)。

总体来看,磷块岩具有最高的 CaO 和 P_2O_5 含量;富硫-磷-铝-锶层具有最高的 Al_2O_3 、 SiO_2 和 TFe_2O_3 含量,最低的 CaO 含量,中等的 P_2O_5 含量;而顶、底板白云岩具有最高的 $\text{MgO}+\text{CaO}$ 含量和烧失

量(图5)。

3.3 稀土元素

清平磷矿含磷层和顶、底板岩石样品稀土元素分析结果见表2。

从表中可以看出,顶、底板白云岩稀土元素含量基本一致,总稀土含量(ΣREY ,指除去 Pm 元素外的14个镧系元素加上 Y 元素的含量之和)较低,介于 9.7×10^{-6} ~ 18.2×10^{-6} 之间,平均为 13.6×10^{-6} , La_N/Yb_N 介于0.7~1.2之间(平均为0.9),在北美页岩标准化稀土配分图解中呈略左倾的平缓曲线,轻、重稀土元素分异不明显,但底板白云岩具有明显的Ce负异常,而顶板白云岩的Ce负异常不明显(图6)。

富硫-磷-铝-锶层具有非常高的稀土元素含量, ΣREY 介于 1060.2×10^{-6} ~ 3257.2×10^{-6} 之间,平均为 2053.9×10^{-6} ,其中褐红色富硫-磷-铝-锶层稀土元素含量(3257.2×10^{-6})明显高于深灰色富硫-磷-铝-锶层(1753.1×10^{-6})。样品 La_N/Yb_N 介于0.6~0.9之间(平均为0.8),在北美页岩标准化稀土配分图解中呈略左倾的平缓曲线,中、重稀土元素相对富集,轻、重稀土元素分异不明显。深灰色富硫-磷-铝-锶层显示明显的Ce和Eu负异常,而褐红色的富硫-磷-铝-锶层

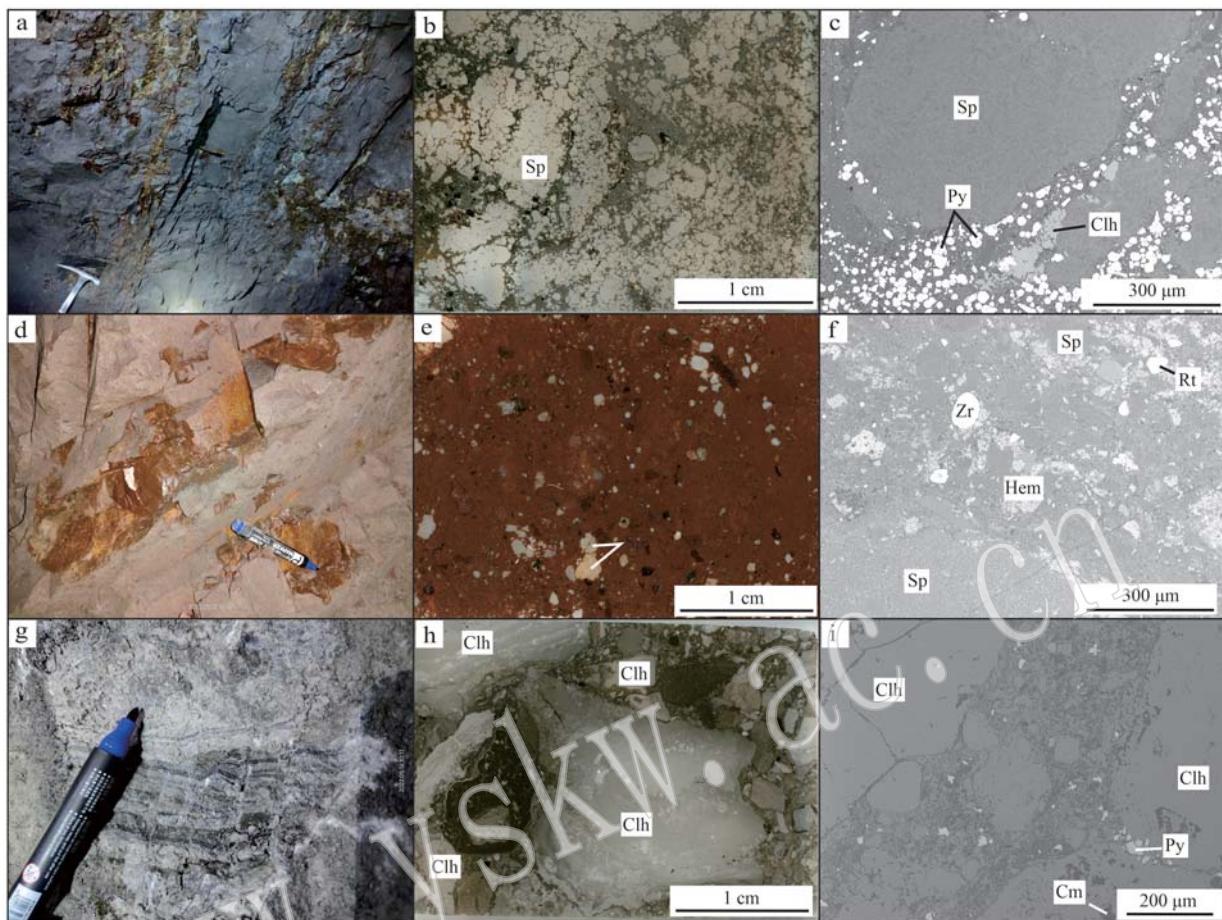


图 4 清平磷矿不同矿石类型的野外、薄片扫描和 BSE(背散射电子)照片

Fig. 4 Field photographs, scan photographs of thin sections, and BSE images of ores from the Qingping phosphorite deposit
 a, d, g—井下露头; b, e, h—薄片扫描照片; c, f, i—BSE照片;
 a~c—深灰色富硫-磷-铝-锶层; d~f—褐红色富硫-磷-铝-锶层; g~i—磷块岩层;
 Sp—富硫-磷-铝-锶的胶状颗粒; Py—黄铁矿; Clh—胶磷矿; Zr—锆石; Hem—赤铁矿; Rt—金红石; Cm—黏土矿物;
 a, d, g—地下出露; b, e, h—薄片扫描照片; c, f, i—BSE (背散射电子) 图像; a~c—深灰色 S-P-Al-Sr-rich 层;
 d~f—maroon S-P-Al-Sr-rich 层; g~i—磷块岩层; Sp—S-P-Al-Sr-rich 胶状颗粒; Py—pyrite; Clh—collophanite;
 Zr—zircon; Hem—hematite; Rt—rutile; Cm—clay mineral

表 1 清平磷矿矿石和围岩主量元素分析结果

Table 1 Analytical results of major elements of ores and wall rocks from the Qingping phosphorite deposit

样号	岩性	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	烧失量	总量	FeO	CaO/P ₂ O ₅	w _B /%
22QPCM11-1	顶板	2.33	0.66	0.43	20.80	29.60	<0.01	0.20	0.03	0.03	0.14	45.68	99.91	0.36	211.43	
22QPCM12-1	白云岩	0.87	0.33	0.50	21.20	30.20	<0.01	0.12	0.03	0.03	0.04	46.71	100.02	0.41	755.00	
22QPCM11-4		1.26	3.40	0.67	0.12	45.80	0.06	0.15	0.08	0.08	38.60	3.84	94.05	0.51	1.19	
22QPCM11-6		1.59	1.07	0.43	0.24	47.80	0.08	0.22	0.06	0.06	38.50	4.89	94.93	0.35	1.24	
22QPCM12-2	磷块岩	5.37	5.61	4.07	1.26	39.20	0.06	0.44	0.19	0.19	32.30	8.35	97.04	1.01	1.21	
22QPCM12-3		2.62	2.78	0.36	0.17	45.80	0.09	0.37	0.15	0.15	38.40	3.22	94.11	0.29	1.19	
22QPCM12-4		4.84	3.97	0.41	0.16	43.80	0.08	0.70	0.13	0.13	35.70	4.16	94.08	0.34	1.23	
22QPCM12-5		5.98	4.27	1.09	0.27	42.80	0.11	0.89	0.16	0.16	34.30	4.92	94.94	0.35	1.25	
24QP-1		9.64	24.33	21.49	0.22	3.97	0.24	0.64	<0.01	1.18	12.19	22.09	95.99		0.33	
24QP-2	富硫-磷-铝-锶层	0.85	30.09	7.42	0.21	5.39	0.22	0.08	<0.01	0.88	20.38	22.63	88.15		0.26	
24QP-3		1.40	20.94	25.49	0.19	4.05	0.23	0.22	<0.01	0.83	14.22	25.21	92.78		0.28	
22QPCM11-2		24.10	32.40	7.18	0.38	2.06	0.02	0.27	1.60	1.60	7.96	19.15	96.70	1.01	0.26	
22QPCM11-3(红)		13.20	43.20	14.40	0.29	1.80	<0.01	0.08	1.89	1.89	6.10	16.59	99.44	8.89	0.30	
22QPCM11-5	底板	0.64	0.18	0.27	21.50	29.90	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.13	47.09	99.73	0.21	230.00	
22QPCM12-6	白云岩	0.56	0.14	0.46	19.30	32.30	<0.01	0.02	0.02	0.02	1.33	45.75	99.89	0.40	24.29	

注:TFe₂O₃ 表示全铁。

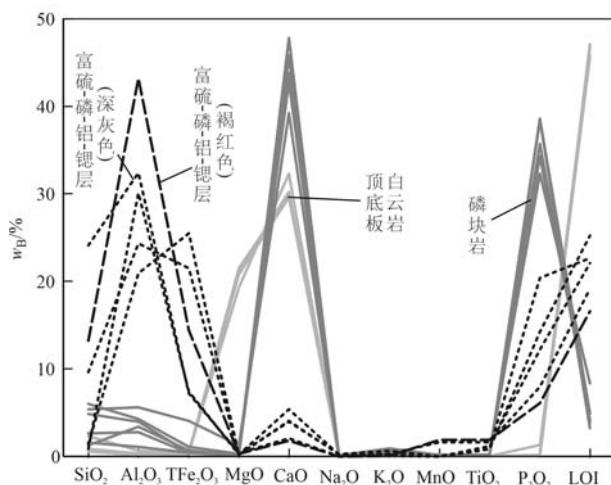


图 5 清平磷矿石和围岩全岩主要元素含量对比图
Fig. 5 Diagram of whole-rock compositions for ores and wall rocks of the Qingping phosphorite deposit

具有明显的 Ce 负异常,但无明显的 Eu 异常(图 6)。

磷块岩总稀土元素含量中等, ΣREY 介于 $107.2 \times 10^{-6} \sim 690.9 \times 10^{-6}$ 之间, 平均为 280.0×10^{-6} , La_N/Yb_N 介于 0.4~0.9 之间(平均为 0.7), 在北美页岩标准化稀土配分图解中也显示了中、重稀土元素富集的特征, 轻、重稀土元素分异不明显, 具有明显的 Ce 负异常(图 6)。

总体来看, 顶、底板白云岩、磷块岩和富硫-磷-铝-锶层均具有略左倾的北美页岩标准化稀土元素配分曲线, 轻、重稀土元素分异均不明显, 但不同层位

稀土元素含量差异大, 稀土元素在富硫-磷-铝-锶层中最为富集(尤其是褐红色富硫-磷-铝-锶层, ΣREY 高达 $3.257.2 \times 10^{-6}$), 其次为磷块岩, 而顶、底板白云岩稀土元素含量最低(图 6)。

4 讨论

4.1 稀土元素富集规律

清平磷矿含磷层和顶、底板岩石全岩地球化学数据表明, 不同层位岩石中稀土含量具有显著差异(图 6、图 7a, 表 2)。顶、底板白云岩稀土元素含量最低(ΣREY 平均为 13.6×10^{-6}), 远低于地壳平均值(125×10^{-6} ; Rudnick and Gao, 2003); 磷块岩稀土元素含量中等(ΣREY 平均为 280.0×10^{-6} , 最高为 690.0×10^{-6}), 是地壳平均值的 2.2 倍(最高为 5.5 倍); 而富硫-磷-铝-锶层具有非常高的稀土元素含量(ΣREY 平均为 $2.053.9 \times 10^{-6}$), 是地壳平均值的 16.4 倍(其中褐红色富硫-磷-铝-锶层 ΣREY 最高达 $3.257.2 \times 10^{-6}$, 是地壳平均值的 26 倍)。值得注意的是, 富硫-磷-铝-锶层中的中、重稀土元素(MREE+HREE, HREE 包含元素 Y, 不包括 Sc)平均为 $1.089.6 \times 10^{-6}$ (最高为 $1.775.2 \times 10^{-6}$), 相较于地壳平均值(37×10^{-6} ; Rudnick and Gao, 2003)富集高达 29 倍(最高富集 50 倍), 其中 Y 含量最高达 1.215×10^{-6} , 较地壳平均值(19×10^{-6} , Rudnick and Gao, 2003)

表 2 四川什邡式磷矿矿石和围岩稀土元素分析结果

Table 2 Analytical results of rare earth elements of ores and wall rocks from the Shifang-type phosphorite deposits in Sichuan Province

矿区	来源	样号	岩性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
清平磷矿	本文	22QPCM11-1	顶板	2.9	4.8	0.7	2.9	0.6	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.3
		22QPCM12-1	白云岩	2.0	3.4	0.4	1.6	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1	0.2
		22QPCM11-4	磷块岩	24.4	19.2	4.8	21.3	5.7	1.7	5.9	1.4	8.5	2.3	6.8
		22QPCM11-6		17.5	13.6	3.3	14.7	3.0	0.7	3.0	0.6	3.6	0.9	2.6
		22QPCM12-2		77.5	48.4	17.9	74.2	14.5	3.7	17.2	3.8	26.0	7.4	20.9
		22QPCM12-3		55.6	41.3	10.4	45.0	8.2	2.0	8.3	1.8	11.2	2.5	7.9
		22QPCM12-4		28.2	24.5	5.2	22.9	4.3	1.0	4.2	0.8	5.1	1.2	3.5
		22QPCM12-5		29.7	27.7	5.8	24.6	4.6	1.1	5.1	0.9	5.3	1.2	3.6
		24QP-1	富硫-磷-铝-锶层	287.0	263.0	58.9	249.0	43.0	5.0	54.4	20.9	96.2	19.1	53.7
		24QP-2		333.0	216.0	62.9	265.0	44.2	6.0	51.6	20.7	95.2	17.5	50.1
		24QP-3		207.0	148.0	36.2	133.0	25.0	2.3	30.4	10.0	50.8	10.1	30.1
		22QPCM11-2		388.0	264.0	79.3	349.0	65.3	15.1	64.3	13.3	75.5	18.8	52.9
		22QPCM11-3(红)		527.0	364.0	109.0	482.0	97.1	20.7	97.2	19.4	112.0	29.5	80.8
		22QPCM11-5		2.5	1.9	0.5	2.2	0.5	0.1	0.4	0.1	0.5	0.1	0.4
		22QPCM12-6	白云岩	1.8	1.5	0.3	1.4	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1	0.2
马槽滩	张跃跃, 2015	JH02	富硫-磷-铝-锶层	383.0	250.0	76.8	364.0	71.7	16.8	116.0	20.4	146.0	41.6	118.0

续表 2

Continued Table 2

矿区	来源	样号	岩性	Tm	Yb	Lu	Y	La _N /Yb _N	LREE	MREE	HREE	LREE/HREE
清平磷矿	本文	22QPCM11-1	顶板	0.1	0.3	0.0	4.2	0.8	11.3	1.8	5.1	0.5
		22QPCM12-1	白云岩	0.0	0.2	0.0	1.8	1.2	7.4	1.1	2.3	0.3
		22QPCM11-4		1.1	5.7	0.9	120.0	0.4	69.7	23.2	136.7	2.0
		22QPCM11-6		0.4	2.3	0.3	40.8	0.8	49.1	10.9	47.2	1.0
		22QPCM12-2	磷块岩	3.1	17.0	2.4	357.0	0.4	218.0	65.1	407.8	1.9
		22QPCM12-3		1.2	6.8	1.1	117.0	0.8	152.3	31.5	136.4	0.9
		22QPCM12-4		0.6	3.2	0.5	56.5	0.8	80.8	15.3	65.4	0.8
		22QPCM12-5		0.6	3.3	0.5	56.3	0.9	87.8	17.0	65.5	0.7
		24QP-1		7.6	41.5	6.5	727.0	0.7	857.9	219.4	855.4	1.0
		24QP-2	富硫-磷-铝-锶层	7.1	37.3	6.0	553.0	0.9	876.9	217.7	670.9	0.8
		24QP-3		4.0	23.4	4.0	346.0	0.9	524.2	118.5	417.6	0.8
		22QPCM11-2		8.8	47.5	6.1	806.0	0.8	1 080.3	233.5	940.1	0.9
		22QPCM11-3(红)		13.9	80.4	9.2	1 215.0	0.6	1 482.0	346.4	1 428.8	1.0
		22QPCM11-5	底板	0.1	0.3	0.1	5.9	0.7	7.1	1.6	6.8	1.0
		22QPCM12-6	白云岩	0.0	0.2	0.0	3.2	0.9	5.0	1.0	3.7	0.7
马槽滩	张跃跃, 2015	JH02	富硫-磷-铝-锶层	17.2	106.0	13.3	1 546.0		1 073.8	370.9	1 842.1	1.7
矿区	来源	样号	岩性	ΣREY	LREE/ΣREY		(MREE+HREE)/ΣREY		REY ₂ O ₃ /%		(MREE ₂ O ₃ +HREE ₂ O ₃)/%	
清平磷矿	本文	22QPCM11-1	顶板	18.2	0.620		0.380					
		22QPCM12-1	白云岩	10.7	0.689		0.311					
		22QPCM11-4		229.6	0.304		0.696		0.03		0.02	
		22QPCM11-6		107.2	0.458		0.542		0.01		0.01	
		22QPCM12-2	磷块岩	690.9	0.316		0.684		0.08		0.06	
		22QPCM12-3		320.2	0.476		0.524		0.04		0.02	
		22QPCM12-4		161.5	0.500		0.500		0.02		0.01	
		22QPCM12-5		170.3	0.515		0.485		0.02		0.01	
		24QP-1		1 932.7	0.444		0.556		0.23		0.13	
		24QP-2	富硫-磷-铝-锶层	1 765.5	0.497		0.503		0.21		0.11	
		24QP-3		1 060.2	0.494		0.506		0.13		0.07	
		22QPCM11-2		2 253.9	0.479		0.521		0.27		0.14	
		22QPCM11-3(红)		3 257.2	0.455		0.545		0.39		0.22	
		22QPCM11-5	底板	15.6	0.457		0.543					
		22QPCM12-6	白云岩	9.7	0.516		0.484					
马槽滩	张跃跃, 2015	JH02	富硫-磷-铝-锶层	3 286.8	0.327		0.673		0.40		0.27	

注:“N”表示北美页岩(McLennan, 1989)标准化值; HREE 包含 Y 元素,但不包含 Sc;ΣREY 为除去 Pm 元素外的 14 个镧系元素加上 Y 元素。

富集 64 倍。综合前人对马槽滩磷矿床中富硫-磷-铝-锶层的稀土元素含量分析结果和本文数据(表 2),初步估算的什邡式磷矿床富硫-磷-铝-锶层的稀土元素(ΣREY)平均含量为 $2\ 259.4 \times 10^{-6}$ (最高达 $3\ 286.8 \times 10^{-6}$),较地壳平均值富集 18 倍(最高集达 26 倍),中、重稀土元素平均为 $1\ 276.9 \times 10^{-6}$ (最高为 $2\ 213.0 \times 10^{-6}$),较地壳平均值富集 35 倍(最高富集达 60 倍),其中 Y(最高 $1\ 546.0 \times 10^{-6}$)富集更是高达 81 倍。

从清平磷矿不同含磷层位和顶、底板围岩中稀

土的含量可以看出,什邡式磷块岩矿床中的稀土元素主要富集于富硫-磷-铝-锶层(尤其是褐红色富硫-磷-铝-锶层)中,中、重稀土元素(含 Y)在总稀土元素中的占比高达 55.1%,其中 Y 占到总稀土含量的 36.9%(图 7b)。此外,从样品稀土元素含量与部分主量元素含量的相关性看,岩(矿)石中 Al_2O_3 (图 8a)和 TiO_2 (图 8b)含量与稀土元素的含量具有正相关性,即岩(矿)石中 Al_2O_3 和 TiO_2 越高,稀土元素含量也越高;而含磷层的 P_2O_5 (图 8c)和 CaO (图 8d)含量与稀土元素呈负相关性(图 8c、8d)。

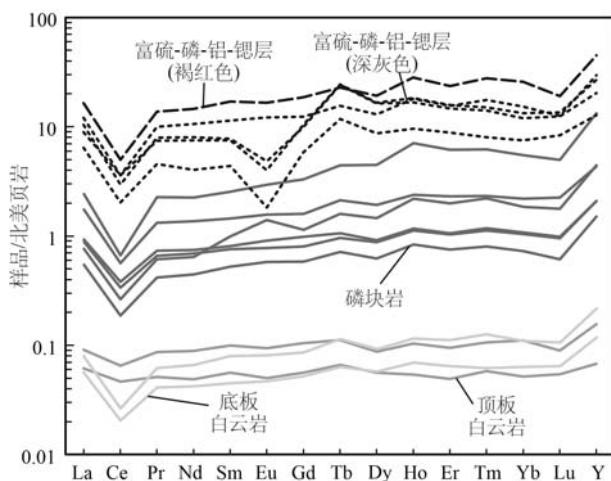


图 6 清平磷矿矿石和围岩北美页岩标准化稀土元素配分图
(北美页岩据 McLennan, 1989)

Fig. 6 North American Shale Composite-normalized REE patterns (North American Shale Composite data after McLennan, 1989) for ores and wall rocks of the Qingping phosphorite deposit

4.2 什邡式磷矿床的资源潜力

已有研究发现,沉积磷酸盐矿床中通常伴生较高的稀土元素含量,有些甚至超过了原生稀土矿床的边界品位要求。例如, Emsbo 等(2015)对美国 23 个磷块岩矿床开展稀土元素含量分析后,发现这些矿床均不同程度地富集稀土元素,尤其是重稀土元素,因此认为这些磷矿床有望成为稀土元素的主要来源并解决全球稀土(尤其是重稀土元素)供应短缺的问题。我国具有非常丰富的磷矿资源,其中贵州

织金磷矿床和四川什邡式磷矿床中均伴生较高的稀土元素(陈吉艳等, 2010; 陈满志等, 2019)。如前所述,四川什邡式磷矿床中的富硫-磷-铝-锶层中伴生的总稀土元素含量平均高达 $2.259.4 \times 10^{-6}$ (表 2), 高于贵州织金磷矿中伴生的稀土元素(平均 $\Sigma\text{REY} = 1.471 \times 10^{-6}$; Wu et al., 2022)及华南离子吸附型稀土矿(平均 $\Sigma\text{REY} = 1.104.6 \times 10^{-6}$; Bao and Zhao, 2008)(图 9)。此外, Kato 等(2011)研究表明深海沉积物可含有非常高的稀土含量(最高 ΣREY 可达 2.223×10^{-6}), 因此认为深海沉积物是极具潜力的稀土资源。但实际上其研究的来自太平洋 78 个采样剖面(覆盖了太平洋的大部分地区)的 2 037 件深海沉积物样品中稀土含量超过 2.000×10^{-6} 的仅有 4 件, 超过 1.000×10^{-6} 也仅有 102 件(仅占 5%), 这意味着四川什邡式磷矿床中伴生的稀土含量远远超过了绝大多数富稀土深海沉积物(图 9)。更值得一提的是四川什邡式磷矿床尤其富集我国稀缺的中、重稀土(图 7b), 因此极具开发利用价值。

四川什邡式磷矿沿大水闸复式背斜两翼呈层状断续分布,延伸达 50 km(黎龙昌等, 2021), 磷块岩远景资源量大于 3 亿吨, 硫磷铝锶矿大于 6 000 万吨(四川省化工地质勘查院, 2012)。按照富硫-磷-铝-锶层中伴生稀土元素平均品位($\text{REY}_2\text{O}_3 = 0.27\%$, $\text{MREE}_2\text{O}_3 + \text{HREE}_2\text{O}_3 = 0.16\%$, 表 2), 初步估算富硫-磷-铝-锶层中潜在稀土(REYO)资源量为 16.2 万吨, 潜在中、重稀土资源量为 9.6 万吨。虽然磷块岩

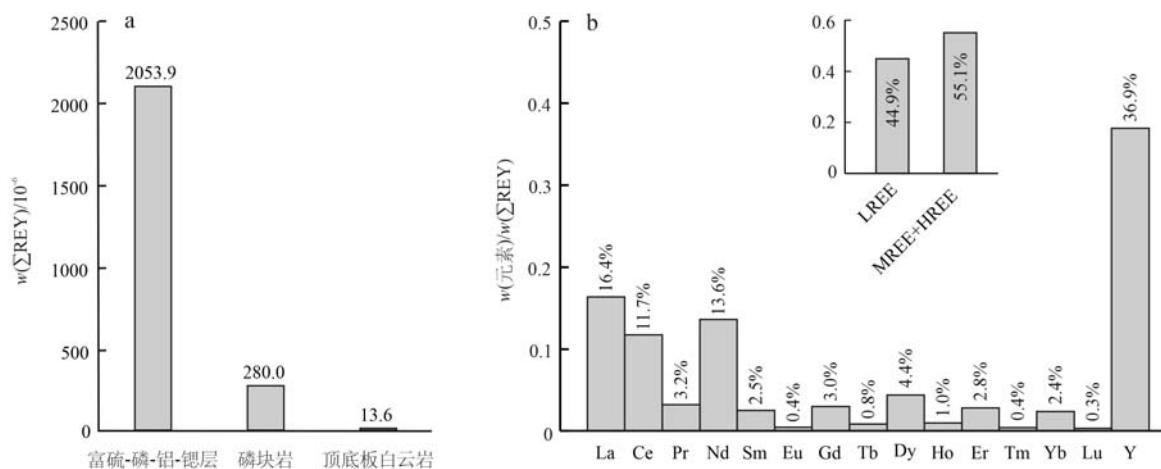


图 7 清平磷矿矿石和围岩中稀土元素平均含量柱状图(a)和什邡式磷矿床富硫-磷-铝-锶层中各稀土元素在总稀土元素中的占比柱状图(b)

Fig. 7 Column chart of average REE contents in ore and wall rocks in Qingping phosphorite deposit (a) and proportion column diagram of individual REE in total REEs in S-P-Al-Sr-enriched layer of the Shifang-type phosphorite deposits (b)

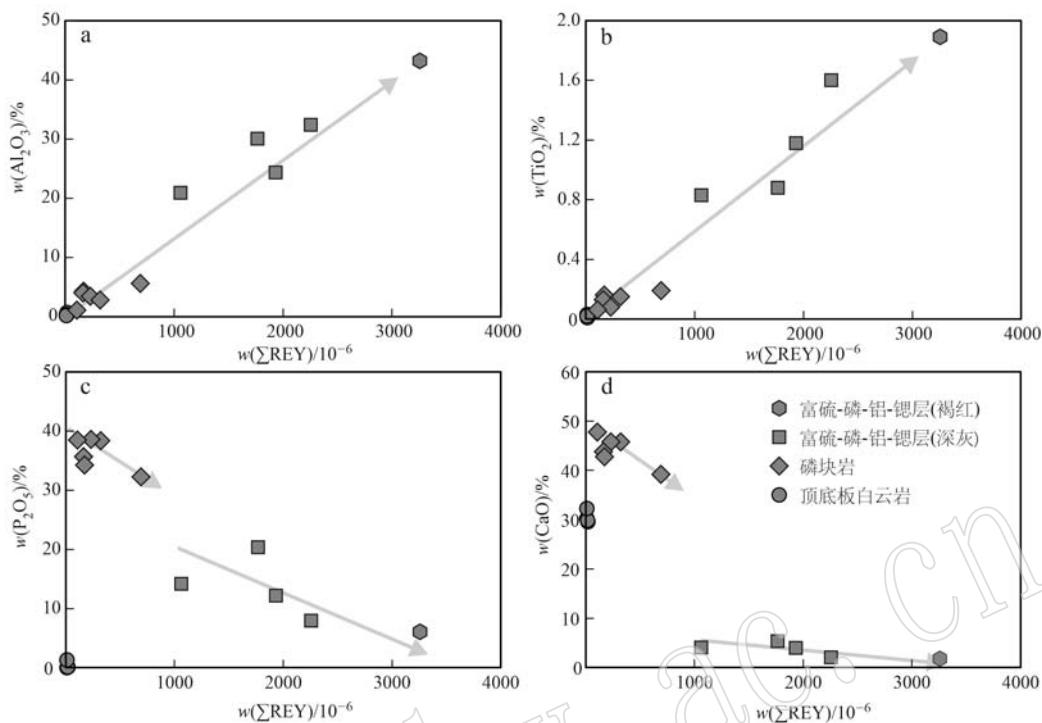


图 8 清平磷矿矿石和围岩主要元素含量二元关系图

Fig. 8 Binary diagrams of major elements for ores and wall rocks of the Qingping phosphorite deposit

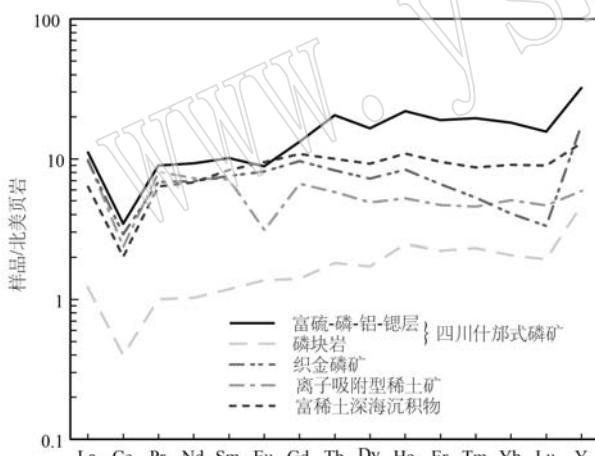
图 9 不同类型稀土矿床/富稀土地质体北美页岩
标准化稀土元素配分图

Fig. 9 North American Shale Composite-normalized REE patterns for different REE deposits or REE-rich geological unit
北美页岩据 McLennan(1989); 四川什邡式磷矿数据来自表2; 织金磷矿数据来自 Wu et al. (2022); 离子吸附型稀土矿数据来自 Bao and Zhao(2008); 富稀土深海沉积物(KH71-5-12-3号采样剖面, 其为78个采样剖面中稀土元素平均含量最高的剖面)数据来自 Kato et al. (2011)

values of North American Shale Composite are from McLennan (1989); data of Shifang-type phosphorite deposits are from Table 2; data of Zhipin phosphorite deposit are from Wu et al. (2022); data of ion adsorption-type REE deposits in southern China are from Bao and Zhao (2008); data of REE-rich deep-sea sediments (site KH71-5-12-3, which has the maximum average REEs contents among 78 sample-collecting sites) are from Kato et al. (2011)

中伴生稀土元素平均品位不高($\text{REY}_2\text{O}_3 = 0.03\%$, $\text{MREE}_2\text{O}_3 + \text{HREE}_2\text{O}_3 = 0.02\%$, 表2), 但磷块岩远景资源量大, 因此对其中稀土元素的综合利用也有一定价值; 初步估算什邡式磷矿的磷块岩型矿石中伴生的稀土潜在资源量为9.0万吨, 中、重稀土潜在稀土资源量为6.0万吨。因此, 四川什邡式磷矿中总稀土潜在资源量可达25.2万吨, 其中中、重稀土达15.6万吨。这表明什邡式磷矿中伴生的稀土资源具有巨大的开发价值, 对其开发利用可有效缓解我国中、重稀土元素资源短缺的现状, 具有重要的经济和社会价值。因此, 四川什邡式磷块岩矿床有望成为继我国南方离子吸附型重稀土矿之外的又一重要的中、重稀土后备资源。

5 结论

(1) 清平磷矿不同含磷层和顶、底板白云岩的稀土元素含量差异较大, 其中以磷块岩顶部的富硫-磷-铝-锶层中稀土元素含量最高(尤其是褐红色富硫-磷-铝-锶层), 其次为磷块岩层, 而顶、底板白云岩的稀土元素含量很低。

(2) 四川什邡式磷矿床的富硫-磷-铝-锶层中高富集稀土元素(总稀土元素平均为 $2.259.4 \times 10^{-6}$),

中、重稀土元素平均高达 $1\ 276.9 \times 10^{-6}$, 在总稀土元素中的占比高达 55.1%, 具有重要的稀土资源意义。

(3) 据已有的勘查资料初步估算, 四川什邡式磷矿床伴生的总稀土潜在资源量可达 25.2 万吨, 其中中、重稀土为 15.6 万吨, 其中富硫-磷-铝-锶层中伴生的中、重稀土就高达 9.6 万吨, 若能对其进行合理的开发和利用可产生巨大的经济价值。

致谢 感谢德阳昊华清平磷矿有限公司周克昌、何良、魏春吉、谢意等工程师在野外地质调研和样品采集过程中的大力支持和帮忙; 感谢编辑部老师和匿名审稿人提出的建设性意见!

References

- Bao Z W and Zhao Z H. 2008. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China-ScienceDirect[J]. *Ore Geology Reviews*, 33(3~4): 519~535.
- Chen Jiyan, Yang Ruidong and Zhang Jie. 2010. Mode of occurrence of rare earth elements in phosphorite in Zhijin County, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 30(1): 123~129 (in Chinese with English abstract).
- 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 Zhanheng. 2019. Analysis of the status quo, problems and countermeasures of rare earth industry and market[C]//Expert Report Set of the 11th China Baotou Rare Earth Industry Forum. Baotou: 17~19 (in Chinese with English abstract).
- 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.
- European Union (EU). 2018. Report on critical raw materials and the circular economy[R]. Publications Office of the European Union, Luxembourg: 1~100.
- He Hongping and Yang Wubin. 2022. REE mineral resources in China: Review and perspective[J]. *Geotectonica et Metallogenesis*, 46(5): 829~841 (in Chinese with English abstract).
- He Tianqian. 2021. Geological characteristics and metallogenetic mode of Shifang-type phosphate mine in Sichuan Province [J]. *Geology of Chemical Minerals*, 43(3): 222~229 (in Chinese with English abstract).
- He Tianqian. 2022. Discussion on the progressive mining rule and mining sequence in the middle section of Mountain Longmen[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 44(1): 1~9 (in Chinese with English abstract).
- Hou Zengqian, Chen Jun and Zhai Mingguo. 2020. Current status and frontiers of research on critical mineral resources [J]. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3 651~3 652 (in Chinese with English abstract).
- Huang Furong and Deng Xiaolin. 2011. Metallogenetic conditions and thrust decken structure of Shifang phosphorite deposits[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 33(1): 27~32, 36 (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.
- Li Longchang, Zhang Wei, Zou Lin, et al. 2021. Geological characteristics and sedimentary environment of Chengqiangyan phosphate deposit in Mianzhu area, Sichuan Province[J]. *Northwestern Geology*, 54(3): 142~154 (in Chinese with English abstract).
- Li Zhiwu, Song Tianhui, Wang Zijian, et al. 2021. Strike variation evolution of the basin-mountain system in western Sichuan Longmenshan as recorded by deformation, exhumation and deposition and discussion on the period of key structural transformation[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 48(3): 257~282 (in Chinese with English abstract).
- Ma Y H, Fan H F, Khan D, et al. 2024. Tracing provenance of phosphorite in the Shifang phosphorite deposit: Insights from the genesis of detrital zircon[J]. *Ore Geology Reviews*, 170: 106143.
- 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.
- Rudnick R L and Gao S. 2003. Composition of the Continental Crust[C]// Holland H D and Turekian K K. *Treatise on Geochemistry*. Oxford: Elsevier-Pergamon, 3: 1~64.
- Sichuan Provincial Institute of Chemical Geological Exploration. 2012. Report of extended exploration and resource reserve verification of Yanziyan section of Qingping phosphorite deposit, Mianzhu, Sichuan Province[R]. Pengzhou: Sichuan Provincial Institute of Chemical Geological Exploration (in Chinese with English abstract).
- Skirrow R, Huston D, Mernagh T P, et al. 2013. Critical commodities for a high-tech world: Australia's potential to supply global demand

[R]. Canberra: Geoscience Australia.

U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey (USDI and USGS). 2017. Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply[R]. Reston, VA: U.S. Geological Survey.

U.S. Geological Survey (USGS). 2011. Mineral commodity summaries 2011[R]. Virginia: USGS, 1~198.

U.S. Geological Survey (USGS). 2024. Mineral commodity summaries 2024[R]. Virginia: USGS, 1~212.

Wang Wenhao, Wang Chunlian, Wang Lianxun, et al. 2024. Origin types, metallogenetic regularity and prospecting direction of phosphate deposits in China[J/OL]. Geology in China, 1~26, <https://link.cnki.net/urlid/11.1167.P.20231106.1807.014> (in Chinese with English abstract).

Wu S W, Fan H F, Xia Y, et al. 2022. Sources of rare earth elements and yttrium in the early Cambrian phosphorites in Zijin, southwest China[J]. Ore Geology Reviews, 150: 105146.

Xie Y L, Hou Z Q, Goldfarb R J, et al. 2016. Rare earth element deposits in China[J]. Reviews in Economic Geology, 18: 115~136.

Xie Y L, Verplanck P, Hou Z Q, et al. 2019. Rare Earth Element Deposits in China: A Review and New Understandings[M]. Society of Economic Geologists: SEG Special Publications, 22: 509~552.

Zhang Yueyue. 2015. The Rare Earth Elements Characteristics and the Comprehensive Utilization Research of Devonian Shifang Phosphate Deposit[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).

Zheng Guodong, Wang Kun, Chen Qishen, et al. 2021. The change of world rare earth industrial structure and the problems faced by China's rare earth industry[J]. Acta Geoscientica Sinica, 42(2): 265~272 (in Chinese with English abstract).

Zheng Lanqiang, Liu Liang, Zou Lin, et al. 2021. Geological characteristics and prospecting criteria of Shifang type phosphate deposit in Hongyan, Mianzhu, Sichuan Province[J]. Mineral Exploration, 12(3): 640~649 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈吉艳, 杨瑞东, 张杰. 2010. 贵州织金含稀土磷矿床稀土元素赋存状态研究[J]. 矿物学报, 30(1): 123~129.
- 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.
- 陈占恒. 2019. 稀土产业与市场的现状、问题和对策浅析[C]//第十一届中国包头稀土产业论坛专家报告集. 包头: 17~19.
- 何宏平, 杨武斌. 2022. 我国稀土资源现状和评价[J]. 大地构造与成矿学, 46(5): 829~841.
- 贺天全. 2021. 四川省什邡式磷矿地质特征及其成矿模式[J]. 化工矿产地质, 43(3): 222~229.
- 贺天全. 2022. 龙门山中段磷矿递进成矿规律及成矿序列探讨[J]. 化工矿产地质, 44(1): 1~9.
- 黄富荣, 邓小林. 2011. 什邡式磷块岩矿床的成矿条件与冲断推覆构造[J]. 化工矿产地质, 33(1): 27~32, 36.
- 侯增谦, 陈骏, 瞿明国. 2020. 战略性关键矿产研究现状与科学前沿[J]. 科学通报, 65(33): 3 651~3 652.
- 黎龙昌, 张伟, 邹林, 等. 2021. 四川绵竹地区城墙岩磷矿床地质特征及沉积环境[J]. 西北地质, 54(3): 142~154.
- 李智武, 宋天慧, 王自剑, 等. 2021. 川西-龙门山盆山系统走向差异演化的变形、隆升和沉积记录及关键构造变革期讨论[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 48(3): 257~282.
- 四川省化工地质勘查院. 2012. 四川省绵竹市清平磷矿燕子岩矿段延伸勘查及资源储量核实报告[R]. 彭州: 四川省化工地质勘查院.
- 王文浩, 王春连, 王连训, 等. 2024. 中国磷矿成因类型、成矿规律及重点找矿方向[J/OL]. 中国地质, 1~26, <https://link.cnki.net/urlid/11.1167.P.20231106.1807.014>.
- 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[D]. 绵阳: 西南科技大学.
- 郑国栋, 王琨, 陈其慎, 等. 2021. 世界稀土产业格局变化与中国稀土产业面临的问题[J]. 地球学报, 42(2): 265~272.
- 郑兰强, 刘亮, 邹林, 等. 2021. 四川绵竹红岩什邡式磷矿地质特征及找矿标志[J]. 矿产勘查, 12(3): 640~649.