

贵州地区磷块岩矿床研究进展

何冰辉 刘瀚 段凯波 李雷

(西藏阿里地区国土资源局西藏阿里地区 859000

河北省国土资源利用规划院石家庄 050051

中化地质矿山总局化工地质调查总院北京 100013)

摘要:晚震旦世陡山沱期和早寒武世梅树村期是贵州地区两次重要的成磷期,形成了储量巨大的海相沉积型磷矿床,磷块岩类型多样,硅化作用较普遍,且伴生有稀土元素等可利用的资源。本文主要叙述了磷块岩的类型、硅化作用、稀土元素赋存特征以及成矿机制,试图为今后的进一步研究提供一些信息。

关键词: 磷块岩; 硅化作用; 稀土元素; 生物成矿作用; Rodinia 超大陆

贵州省是我国著名的矿产资源大省,具有矿产资源分布广泛、种类繁多、成矿地质条件好且储量丰富等特点,磷矿资源储量占全国总储量的 15.85%,品位富,质量优,居全国第三位。矿区主要集中在开阳、瓮福、织金等地,其中织金县磷矿区又以富含稀土而著称,稀土资源量达上百万吨,是我国西部地区稀土资源储量最大的磷矿床。贵州磷矿主要蕴藏于晚震旦世的陡山沱组和早寒武世的梅树村组地层中[5-7],以海相沉积磷块岩矿床为主,磷块岩类型多样,含有丰富的小壳动物化石和藻类,而且伴生有稀土元素等可利用资源,这些特征都与磷块岩矿床的成矿背景有关。本文着重综述贵州地区磷块岩的特征,以及磷矿的成矿机制等,为更好地开发利用磷矿和伴生矿产提供了依据。

1 地质背景

贵州地区大地构造位置处于“黔中隆起”西南端,属于扬子地层区[8-9],区内构造线呈北东向展布,构造变形较发育,以断裂为主,褶皱变形相对较弱,局部小构造较为发育,出露地层有震旦系、寒武系、石炭系、二叠系、三叠系以及第四系[10-11]。贵州磷矿形成时期大致可分为两大成矿时期,即晚震旦世陡山沱期和早寒武世梅树村期,晚震旦世陡山沱期磷块岩主要为纹层状、条带状磷块岩以及碎屑磷块岩,早寒武世梅树村期磷块岩为一套以白云质磷块岩为主的磷块岩岩石组合,主要产于灯影组白云岩之上,牛蹄塘组黑色页岩之下[12]。晚震旦世陡山沱期和早寒武世梅树村期的含磷岩系分别与碳酸盐岩和硅泥质细碎屑岩共生组合在一起形成两大磷块岩系列[7]:前者主要分布在瓮安、开阳、福泉以及丹寨等地,而后者主要分布在织金、金沙、遵义、铜仁等地。

2 磷块岩的类型

磷块岩是在一定的环境中形成的一种含磷沉积物,不同的沉积环境形成不同的矿石类型[7]。以地质作用和形成方式等为依据,中国磷矿有外生磷矿床、内生磷矿床和变质磷矿床三大类[13];根据磷矿的成因等将磷矿床划分为沉积磷矿床、变质型磷矿床、岩浆型磷矿床以及鸟粪磷矿床等[14, 15],其中主要蕴藏于晚震旦世陡山沱组和早寒武世梅树村组地层的贵州磷矿为外生沉积型磷矿。刘魁梧[16]认为从富磷海水到形成各种类型的磷块岩一般经历了六个成矿阶段:海盆聚磷阶段、富磷底水化学沉淀阶段、生物作用沉聚阶段、再作用沉积阶段、富磷孔隙水沉淀阶段、成岩变化阶段,各成矿阶段可以相互交叉进行,从而形成各种类型的磷块岩。

通过前人对贵州磷块岩的研究可知,磷块岩矿床的矿石矿物为磷灰石,主要的脉石矿物有白云石、伊利石、石英、炭质、黄铁矿、玉髓等。矿石结构主要有生物碎屑结构、内碎屑砂、粉砂结构、球粒结构以及胶状结构等,矿石多具条带状、条纹状构造,同时具有水平定向排列,波状或交错层理[17]。按成因分类,磷块岩的矿石结构有两大类:原生沉积结构,主要有颗粒结构和凝胶结构;以及成岩过程及后期改造形成的结构,主要有重结晶结构和交代结构。矿石构造类型主要有纹层状、条带状、块

状、团块一角砾状和结核状以及叠层石构造等类型[7]。条带状、条纹状构造常由富含有机质和磷的灰黑色磷块岩与灰色含磷白云岩相间构成，此外，大量小壳生物化石也可构成条带状、条纹状构造[12，17]。

对磷块岩及其分类的研究是了解磷块岩矿床成矿背景的前提，一般可以从矿体形态特征、岩相古地理构造位置以及结构构造特征等几方面对磷块岩进行分类。磷块岩的结构成因分类方法是依据碳酸盐岩的结构成因分类发展而来的，自地质学家 Folk 首次提出碳酸盐岩的结构成因分类时，就引发了碳酸盐岩岩石学领域的一次革命，这种分类方法的主要特点是各种结构组分能反映当时的沉积环境水动力条件以及其他特征，能与岩相古地理建立十分密切的联系，因此这种分类方法也逐渐被应用于其他类似的沉积岩岩石分类研究中[18]。

张杰等[4]按矿石的自然类型，将贵州织金磷块岩划分为生物碎屑磷块岩、内碎屑磷块岩、砂质磷块岩、鲕状磷块岩以及条带状磷块岩，它们分别代表了磷块岩矿床的不同层位，构成了白云质磷块岩整体。金绍祥[19]在研究贵州瓮福地区磷酸盐矿物类型时，认为矿石类型主要有白云质磷质岩、磷质岩、泥质磷质岩以及硅质磷质岩。具有成因意义和反映沉积环境的结构构造是岩石分类的重要依据，吴祥和等[7]通过详细研究考察，将贵州磷块岩矿石分为 12 种基本类型(表 1)。

表1 贵州磷块岩矿石基本类型(据吴祥和,1999)
Table 1 Basic types of phosphorite ore in Guizhou (according to Wu Xianghe, 1999)

结构类型		矿石类型	成因
颗粒	砂	1块状砂屑磷块岩	异相化学条件
	粉	2纹层状砂屑磷块岩	
	块状	3条纹—条带状(含白云质或粘土质)砂屑磷块岩	
	团块	4砂屑磷块岩	
	团块	5角砾状砂屑磷块岩	
胶结	块状	6瘤状磷块岩	自生
	团块	7瘤状(团块状)砂屑磷块岩	
	团块	8瘤状层状磷块岩	
	团块	9团块状磷块岩	
	团块	10瘤状层状石磷块岩	
生物	层状	11层状砂屑磷块岩	与生物有关
	层状	12生物屑(含小壳化石)砂屑磷块岩	

通过对贵州织金新华磷矿矿层的研究，根据矿体形态特征将磷块岩分为结核状磷块岩、层状磷块岩以及条带状磷块岩，且将新华磷矿矿层自上而下分为三层:结核状硅质磷矿层、层状硅质磷矿层、条带状白云质磷矿层，其中以条带状磷块岩的储量最大，结核状硅质磷块岩含矿率低，工业价值不高[3][20][21]。牟南等TM基于对上扬子地区震旦纪—寒武纪磷块岩的空间分布、矿床特征、沉积构造以及生物遗迹等的研究，从岩相古地理的角度将磷块岩划分为潮坪型磷块岩、碳酸盐岩台地型磷块岩以及盆地型磷块岩，且不同类型的磷块岩有着不同的磷质来源。

3 磷块岩的硅化作用

磷矿中含有很多的伴生矿物，主要有硅矿物和碳酸盐两类矿物，硅矿物主要是石英和玉髓。除此之外，磷块岩中还存在大量的硅质岩层。磷块岩中的硅质矿物主要以硅质胶结物、硅质条带、硅质交代物、硅质脉、自生石英以及燧石结核等的形式产出[23]。磷块岩中共有硅质、泥质、磷质以及

碳酸盐质四种胶结物，硅质胶结物主要以石英的形式产出，硅质、泥质胶结物产于离岸稍远、水体较深的区域，向近岸方向，逐渐出现磷质胶结物、碳酸盐质胶结物，这只是一种简化的演化模式，实际的情况更复杂[23][24]。王建蕊等[3]通过研究贵州织金地区白云质磷块岩认为，磷块岩遭受风化作用时，磷质富集，碳酸盐杂质减少，SiO2和粘土含量相对增多。

磷块岩中的硅化作用很普遍，陈多福等[25]通过对贵州瓮福磷矿的研究，认为磷块岩中的硅化作用是富 SiO2 的热液在沉积界面附近对原岩进行充填、交代和结晶的结果，并且硅化作用常具有选择性，即优先对某些岩石类型进行硅化。在沉积岩层中，碳酸盐组分一般优先被交到，然后才交代磷酸盐组分，因此在野外调查中，不难发现在晚震旦世白云岩中也常常出现硅质成分。硅化作用的结果使磷矿的品位下降，随硅化程度的增大，硅化磷块岩中的 P2O5 含量明显低于未硅化磷块岩的[23]。在磷块岩中，除了硅质组分外，黄铁矿也是磷块岩中一种常见的伴生矿物，它往往以凝块状集合体和断续条带状产出，风化后常常为褐铁矿[22]，这在贵州磷块岩中常见。

几乎所有研究者都认可在贵州磷块岩中发生的硅化作用现象，但是关于硅质来源的问题一直存在争议(陆源、生物来源、深源以及上升流来源等)，本文不再详述。在判断硅质来源时，可以参考一些

指标,其中微量元素比值是判断硅质来源的重要指标。一般认为海相沉积物中的 Fe/Ti 值和 $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti}$ 值可判断热水沉积和正常海水沉积, $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ 值可作为衡量沉积物中热水沉积物所占含量的标志[26, 27]。

4 磷块岩稀土元素赋存特征

稀土具有“工业维生素”之称,已经成为极其重要的战略资源,广泛应用于军事、冶金、石油化工、新材料以及农业等方面[28, 29]。贵州磷矿中有很多一部分为含稀土磷块岩矿床,在开发利用磷矿的同时,可以从中综合回收稀土,这是一种不可忽视的稀土资源[30],因此对磷块岩中稀土元素赋存特征的研究将有助于开发利用磷矿中伴生的稀土资源。不仅如此,稀土元素具有独特的地球化学特征,已逐渐成了一种古环境的示踪剂,可以作为判别氧化还原条件、热水沉积以及恢复古沉积环境的重要手段[31]。在正常海水沉积物中稀土元素总含量较高,轻稀土元素富集,Ce 为正异常;在热水沉积物中的稀土含量相对较低,LREE/HREE 值较小,可见 Ce 负异常[32, 33]。本节主要以贵州织金地区为例,介绍磷块岩矿床中稀土元素的赋存特征。

关于磷块岩中稀土元素赋存特征的研究,以贵州织金地区研究最为详细,通过对该地区含稀土磷块岩矿床中稀土元素特征的研究,表明 97%以上的稀土元素赋存在胶磷矿中;呈独立矿物、粘土吸附状态以及离子交换状态的稀土元素仅仅占稀土元素总量的 3%以下,在这之中以粘土吸附状态为主[3°, 33-35]。由于磷灰石晶格中 Ca^{2+} 与稀土元素离子半径相近,稀土元素能以类质同象方式部分置换晶格中的 Ca^{2+} ,因此导致稀土元素在胶磷矿中的富集[34, 36-37]。在磷块岩矿床中含有很多的小壳化石,一些学者就认为磷块岩中稀土元素的含量可能与小壳化石的含量关系密切,但是研究表明稀土元素含量与小壳动物化石丰度没有显著的相关性,而与碳氟磷灰石、胶磷矿矿物颗粒含量有明显的正相关性[3138]。对织金新华含稀土磷矿床的研究表明,磷块岩中含稀土总量 XREE 较高,富集 Y、La、Nd 等稀土元素,且普遍具有铈的负异常[8, 17, 33, 34]。

磷块岩的风化过程会造成稀土元素的迁移。经风化作用后,磷块岩中稀土元素含量会降低,造成这种现象的原因可能是在风化过程中,部分稀土元素如 Ce、m 稀土元素等从磷块岩风化壳中淋溶迁移出来,进入土壤中;轻稀土元素(除 Ce 外)被粘土矿物吸附富集在风化残余物中[839]。但是,陈吉艳[36]在对织金新华地区含稀土磷块岩矿床稀土元素赋存状态研究时却得出了不一样的结论。在风化过程中,磷块岩风化而成的粘土矿物对轻稀土元素 Ce、Y 以及 La 等起到了吸附作用,使之有较多的富集。可见,在含稀土磷块岩风化过程中,关于轻稀土元素 Ce 是否被粘土矿物吸附富集的问题还有待进一步研究考证。

归纳起来主要有两个可能的因素导致磷块岩风化而成的粘土矿物中稀土元素含量比磷块岩岩石中的低:(1)在岩石风化过程中,稀土元素形成易溶物而流失;(2)在氧化环境中,粘土矿物对稀土元素的吸附量小于稀土元素易溶配合物的流失量[8, 4°]。

5 磷块岩矿床的成因探讨

据统计,全球主要的磷块岩成矿期是:中元古代、晚震旦世、寒武纪、二叠纪、晚白垩世等[41]。晚震旦世陡山沱期和早寒武世梅树村期是贵州地区两个重要的成磷期,形成了规模巨大的海相沉积型磷矿床。磷矿的形成和富集受多种因素的控制,对其成因的分析有助于找矿预测。

5.1 磷质的来源

周茂基等[41]认为磷矿的形成必须具备以下条件:(1)有足够的磷质来源;(2)具有磷质聚集的沉积环境条件;(3)已沉积聚集的磷质能较好地保存下来。形成大型磷矿的首要前提就是要有足够的磷质来源,因此磷质来源问题一直是很多学者研究的重点。一般认为,磷矿中磷质的来源主要有陆源、生物来源、上升流、火山活动、热水溶液以及宇宙源等[7, 22, 42-48]。针对磷质来源的问题,笔者认为不同地区的磷矿床有不同的磷质来源,谈论磷质来源问题必须考虑该地区的构造古地理背景以及古海洋、古气候等因素。正如牟南等[22]研究上扬子地区震旦一寒武纪磷块岩时,认为不同类型的磷块岩具有不同的磷质来源,潮坪型磷块岩的磷质主要来自陆源矿物的风化;碳酸盐岩台地型磷块岩和盆地型磷块岩的磷质可能来自热点活动,它们处于上升流和海底热水影响的区域,携带了大量的磷质。

5.2 磷块岩成矿中的生物作用

在研究区磷块岩矿床形成过程中,参与成矿的生物主要有小壳动物以及菌、藻类微生物等。陈其英[49,5°]基于对我国震旦纪、寒武纪磷矿的研究,认为生物的成矿作用是多因素多阶段的,且贯穿成矿的整个过程,在不同的成矿环境以及成矿阶段,生物作用的表现形式和重要性也不同。

生物成矿作用主要指生物及其代谢产物在成矿过程中所起的作用,主要表现在其对成矿元素的迁移、富集、沉淀等方面。生物的成矿作用既可以通过生物活动或其代谢产物本身发生作用,也可以通过对环境物理化学条件的改变使成矿元素发生迁移、富集和沉淀。在磷块岩矿床形成过程中,生物的成矿作用主要表现为两方面:(1)生物对磷的直接吸附以及磷质生物自身直接堆积成矿;(2)由于生物的活动和死亡腐解形成有利于磷酸盐沉积的物理化学条件[44,5°,51]。陈其英等[52]通过对贵州磷块岩中磷灰石的研究,指出生物有机质参与了成磷作用,生物有机质成磷作用属于生物间接作用,使磷质从含磷有机化合物中释放出来,并改变沉积介质的氧化还原条件使磷进一步重新富集形成富磷底水和孔隙水。张杰等[53]通过对贵州织金含稀土磷块岩矿床生物成矿特征的研究,认为生物成矿作用是一个多种因素共同作用的结果,起主要作用的是生物的生命活动与周围介质环境相互作用引起的成矿作用。朱士兴和王砚耕[54]对产出在晚震旦世陡山沱组的贵州开阳磷块岩矿床进行研究时,发现磷块岩中含有丰富的各种磷质隐藻结构,且还产有丰富的有机质以及保存良好的微体化石,分析认为该区磷块岩矿床的形成属于生物成因,与古藻类的生命活动有关。此外,朱士兴等[54]还指出对开阳磷块岩矿床成因的认识可能适用于广泛分布在我国南方地区陡山沱期的其它磷块岩矿床。

在贵州地区两个重要的成磷期晚震旦世陡山沱期和早寒武世梅树村期,发生了两次生物大爆发事件,发育了瓮安生物群和小壳动物群,并且在磷块岩中发现大量的生物化石。杨瑞东等[38]通过对贵州织金磷块岩中磷含量和生物含量关系的深入研究发现,磷块岩的形成与生物体本身提供的磷关系不显著,生物体本身对磷含量的贡献较少。

需要注意的是,并不是所有磷矿的形成都必须有生物的参与,应视具体条件具体分析,在磷块岩成矿过程中,生物只是起了一定的作用,不是必不可少的条件,不应该把生物视为磷质的主要来源和磷质沉积聚集的主要因素[41]。

5.3 磷块岩的成矿环境

矿床是特定地质环境中形成的产物,受地球内部环境和地球表面环境的控制,不同的地质环境有不同的物理化学沉积特征,在一定情况下会形成不同的矿床。

贵州地区的磷块岩矿床的含磷岩系是一套黑色岩系,这套岩系广泛分布在我国南方的下寒武统和上震旦统地层中,它是在南沱冰期后,随着冰川的消融,发生大规模的海侵形成的[5556]。黑色岩系是一套以富含有机质为特征的海相细粒沉积岩的总称,有机质主要来源于菌类、藻类等生物[57-59]。在研究区,晚震旦世陡山沱期磷矿的下部沉积的是白云岩,这套白云岩分布广泛,而且在整个上扬子地区都很稳定,可以作为地层对比的标志[~,为研究磷块岩成矿环境提供了间接依据。

纵观地质历史过程中主要的成磷期,可知海相磷块岩成矿基本上位于各冰期与间冰期的转化期[41],周茂基等[41]认为造成这一现象的可能原因是:冰期有利于磷质的储存,冰期消融后造成大规模的海进,上升流广泛发育,有利于深部磷质溶液的上翻,且冰期后的温暖气候条件有利于磷质的沉积聚集。在磷块岩形成过程中,宁静低能的沉积环境有利于磷质胶体化学聚沉,但是适宜条件下一定的水体动荡对磷质的分选、聚集是很有利的,因此在平静-动荡相互交替的水动力环境下,分散的磷质可以逐渐聚沉,形成各种类型的磷块岩[31]。朱士兴[54]等在研究贵州地区磷块岩时,曾指出环境的因素对各种磷块岩矿石类型的形成、改造以及再富集起着重要的作用。

在分析磷块岩形成环境时,稀土元素的化学物相研究起到了至关重要的作用。通过对贵州织金地区磷块岩中稀土元素赋存特征的研究,发现织金地区含稀土磷块岩矿床既具有海相热水沉积物的稀土元素特征(稀土元素北美页岩标准化配分模式图表现为水平状、帽状,Ce呈明显负异常),又正常海水沉积物稀土元素的特征(稀土总量高,LREE/HREE较大),因此根据沉积物中稀土元素的特征,可以判断贵州织金磷块岩矿床是海相热水和正常海水混合沉积的产物。

经过前人大量的研究,已证明超大陆的形成和裂解制约着矿产的形成和分布[62]。施春华等[63]认为华南板块从Rodinia超大陆中裂解出来最明显的两期分别为600Ma~550Ma和540Ma左右,贵州地区两大重要成磷期(陡山沱期和梅树村期)位于新元古代末期左右,成矿时代与华南板块从Rodinia超大陆裂解出来的时间相一致,并且裂解过程中海底火山热液活动剧烈,为磷矿的形成提供了大量的成矿物质。能造成大规模的成矿作用,这些都暗示着磷矿的形成可能与Rodinia超大陆裂解存在密切的成

因联系。

A 施春华等[9]对贵州织金含稀土矿床 Sm-Nd 同位素年龄测定表明,早寒武世梅树村期大规模磷质成矿物源有新生地幔物质组分的加入。同样,陈多福等[64]通过对贵州瓮福晚震旦世陡山沱期磷矿床铅同位素特征研究,发现瓮福磷矿的铅来源于地幔、上地壳以及热水沉积作用,以地幔为主,陡山沱期大规模磷质成矿物源主要来源于地幔。这表明磷矿的形成与地幔体制的变化有着某种联系,也间接地暗示着可能与 Rodinia 超大陆裂解存在密切的成因联系。

Rodinia 超大陆的裂解,造成了全球性冰川作用,形成了“雪球地球”[65,66]。超大陆的裂解导致了大规模的海底火山热液活动,带来了大量含磷物质,雪球事件有利于海洋磷质的储存,使含磷物质在海底沉淀和富集,而当冰川消融时,洋流系统逐渐恢复,广泛发育的上升流将赋存在深海海底的磷质运移到较浅水域,在适当的环境条件下沉积聚集成矿。

根据我国各大型矿床的分布位置可以看出,大型矿床往往出现在板块边界构造线交切部位,这些部位是壳、幔之间能量交换的集聚带[67],这一分布规律对今后的预测找矿具有一定的指示意义。

6 结论和讨论

贵州省磷矿资源储量巨大,且伴生有稀土资源,相当一部分为含稀土磷块岩矿床。对稀土元素特征的研究,不仅有助于从磷矿中综合回收稀土,而且也是分析探讨磷块岩成矿环境的重要手段,因为稀土元素独特的地球化学特征,使它成为古环境的示踪剂。

对贵州地区含稀土磷块岩矿床中稀土元素赋存状态的研究,以织金地区研究最为详细,研究表明,97%以上的稀土元素以类质同象的形式赋存在胶磷矿中,稀土元素在磷块岩风化过程中会发生迁移,这种迁移是一个复杂的过程,是各种因素共同作用的结果,其中关于轻稀土元素 Ce 是否被粘土矿物吸附富集的问题还有待进一步研究分析。

针对磷块岩成矿中的生物作用,一些学者认为生物成矿作用贯穿磷块岩成矿过程的始终,控制着整个成矿过程,实际上这夸大了生物在磷块岩成矿过程中的作用,因为研究者仅仅是根据磷块岩中出现的大量生物化石等得出的认识,而没有做更深入的研究分析。

一些学者研究认为贵州地区晚震旦世陡山沱期和早寒武世梅树村期大规模磷质成矿物源主要来源于地幔,但是却没有指出地幔物质如何上升到地表的以及与地幔体制变化的成因联系。作者认为在分析磷质成矿成因时,应结合不同时期不同地点的地质构造背景、古气候、古地貌以及古生物特点等因素,注重构造作用等对成磷成矿的影响,具体条件具体分析,只有这样才能更准确地分析成矿作用。

此外,地质历史中海相沉积型磷块岩成矿时间和某些地质事件相吻合,全球主要的成磷期恰位于各冰期与间冰期的转化期,这是巧合还是两者之间有着内在的成因联系,有待今后进一步的深入研究。我国两大重要磷块岩成矿期与华南板块从 Rodinia 超大陆裂解出来的时间相一致,并且裂解过程中剧烈的海底火山热液活动能为磷矿的形成提供了大量的成矿物质,因此推断磷矿的形成可能与 Rodinia 超大陆裂解存在一定的成因联系,但是却没有进一步深入研究,为了充分说明这一观点,还需要更多的证据支持。在今后的成矿特征研究中,研究矿床形成与超大陆的裂解之间的关系,是一个新的研究视角,这对预测找矿也具有重要的意义。

参考文献:

- 宋心台. 贵州的三大磷矿[J]. 初中生辅导, 2010, (13): 0~42.
- 王建蕊, 张杰. 织金含稀土白云质磷块岩物质组成及稀土元素特征[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2011, (1): 25~27, 59.

- 王建蕊, 张杰. 织金含稀土白云质磷块岩矿石工艺特征[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(2): 0~24.
- 张杰, 倪元, 王建蕊. 贵州织金含稀土磷块岩中胶磷矿工艺矿物学特征[J]. 矿物学报, 2010, (S1): 75~76.
- ShenY, SchidlowskiM, ChuX. Biogeochemical approach to understanding phosphogenic events of the terminal Proterozoic to Cambrian[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2000, 158: 99~108.
- 东野脉兴. 扬子地块陡山沱期与梅树村期磷矿区域成矿规律[J]. 化工矿地质, 2011, 23(4): 193~209.
- 吴祥和, 韩至均, 蔡继峰等. 贵州磷块岩[M]. 北京: 地质出版社, 1999.
- 杨捷, 何天元. 贵州省织金县新华含稀土磷矿矿床地质特征及成因探讨[J]. 化工矿地质, 2013, 35(1): 27~33.
- 施春华, 胡瑞忠. 贵州织金含稀土磷矿床的 Sm-Nd 同位素年龄及其地质意义[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2008, 33(2): 205~209.
- 许乾胜. 贵州省织金县新华磷矿区果化矿段摩天冲磷矿矿床地质特征及控矿因素浅析[J]. 科学时代, 2013, (16): 129~130.
- 龚智. 贵州省织金县打麻厂磷矿矿床地质特征及控矿因素浅析[J]. 科学时代, 2012, (6): 86~88.
- 张杰, 张覃, 陈代良等. 贵州主要磷块岩基本物质组成特征[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2005, 34(2): 4~56.
- 田升平. 中国磷矿基本特征及分布规律[J]. 化工矿地质, 2000, 22(1): 11~16.
- 薛天星, 熊先孝, 田升平. 中国磷矿主要矿集区及其资源潜力探讨[J]. 化工矿地质, 2011, 33(1): 9~20.
- 温婧. 中国磷矿资源类型和潜力分析[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2011.
- 刘魁梧. 沉积磷块岩结构类型、成因及成矿阶段[J]. 沉积学报, 1985, 3(1): 29~41.
- 张杰, 张覃, 龚美菱等. 贵州寒武纪早期磷块岩稀土元素特征[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- 朱筱敏. 沉积岩石学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2008.
- 金绍祥. 贵州瓮福地区磷酸盐矿物类型的初步研究[J]. 光谱实验室, 2009, 26(5): 344~348.
- 金会心, 王华, 李军旗. 新华戈仲伍组含稀土磷块岩矿石性质研究[J]. 稀有金属, 2007, 31(3): 377~383.
- 刘家仁. 试谈织金磷矿的综合利用问题[J]. 贵州地质, 1999, 16(3): 253~258.
- 牟南, 吴朝东. 上扬子地区震旦-寒武纪磷块岩岩石学特征及成因分析[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2005, 41(4): 551~562.
- 刘魁梧, 陈其英, 韩安平. 磷块岩中的硅质组分和硅质岩[J]. 岩石学报, 1990, 6(1): 46~55.
- 刘魁梧, 陈其英. 磷块岩的胶结作用[J]. 地质科学, 1994, 29(1): 62~71.
- 陈多福, 陈先沛. 贵州瓮福磷矿中的硅化作用[J]. 沉积学报, 1993, 11(2): 58~65.
- 周新平, 何幼斌, 罗进雄, 等. 川东地区二叠系结核状、条带状及团块状硅岩成因[J]. 古地理学报, 2012, 14(2): 143~154.

BostromK, PetersonMNA. Theoriginofaluminum-poorferromanganoansedimentsinareasofhighheat flowontheEastPacificRise[J]. MarineGeology, 1969, 7(5):427~447.

陈肖虎, 高利伟. 贵州织金含稀土低品位磷矿综合利用研究[J]. 中国稀土学报, 2(8)4, 22(S1):573~575.

陈义, 黄芳, 陈肖虎. 贵州织金含稀土低品位磷矿综合利用研究[J]. 贵州化工, 2007, 32(6):1~2.

张彦斌, 龚美菱, 李华. 贵州织金地区稀土磷块岩矿床中稀土元素赋存状态[J]. 地球科学与环境学报, 2007, 29(4):362~368.

高慧, 杨瑞东. 早寒武世早期贵州织金含磷岩系地球化学特征与成磷作用[J]. 地球与环境, 2005, 33(1):33~42.

王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.

张杰, 孙传敏, 龚美菱, 等. 贵州织金含稀土生物屑磷块岩稀土元素赋存状态研究[J]. 稀土, 2007, 28(1):75~79.

陈吉艳, 杨瑞东, 张杰. 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, 2010, 30(1):123~129.

龚美菱. 相态分析与地质找矿[M]. 北京: 地质出版社, 2007.

陈吉艳. 贵州织金新华含稀土磷矿床稀土元素赋存状态研究[D]. 贵州: 贵州大学, 2005.

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研究[J]. 地质与勘探, 2004, 40(1):41~44.

[38]杨瑞东, 高慧, 王强, 等. 贵州织金三甲寒武系戈仲伍组含磷岩系稀土富集规律研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 3(6):742~748.

韩强, 张杰. 贵州省织金磷块岩风化过程中稀土元素迁移性状探讨[J]. 稀土, 2007, 28(1):107~110.

陈吉艳, 张杰. 贵州织金新华含稀土磷矿床矿区土壤稀土元素分布特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, (1):71~74.

周茂基, 盛章琪. 海相磷块岩的成因规律与类型[T]. 化工矿物与加工, 1980(3)37~43.

BaturinGN. PhosphoritesontheSeaFloor:Origin, CompositionandDistribution(Developments、inSedimentology)[M]. ElsevierScienceLtd, 1982.

黄守英, 贺孟清. 海相磷块岩的成因[J]. 化工矿产地质, 1985, 47~52.

东野脉兴. 磷块岩研究进展与磷块岩生物成矿说[J]. 沉积学报, 1992, 10(3):96~104.

BaturinGN. Theoriginofmarinephosphorites[j]. International GeologyReview, 1989, 31(4):327~342.

叶连俊, 陈其英, 赵东旭, 等. 中国磷块岩[M]. 北京: 科学出版社, 1989.

姜月华, 岳文浙, 业治铮. 中国南部早寒武世磷矿类型和成因探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1993, (3)159~160.

崔克信, 甄勇毅. 华南震旦纪和寒武纪磷块岩沉积环境探讨[J]. 沉积学报, 1987, 5(1):1~10.

陈其英. 磷块岩形成过程中的生物作用[J]. 地质科学, 1995, 0(2)153~159.

- 陈其英. 沉积成矿过程中的生物作用[J]. 地球科学进展, 1990, 5:12~14.
- [51]毛铁, 杨瑞东. 贵州织金寒武系磷块岩中的小壳动物化石微结构特征及成分研究[J]. 微体古生物学报, 2013, 30(2):199~207.
- 陈其英, 陈孟莪, 李菊英. 沉积磷灰石形成中的生物有机质因素[J]. 地质科学, 2000, 35(3):316~325.
- 张杰, 朱雷, 张覃. 贵州织金含稀土磷块岩矿床生物成矿基本特征[J]. 稀土, 2006, 27(1):93~95.
- 朱士兴, 王砚耕. 关于开阳磷块岩矿床成因的探讨[J]. 科学通报, 1983(19):1191~1194.
- 陈南生, 杨秀珍, 刘德汉等. 我国南方下寒武统黑色岩系及其中的层状矿床[J]. 矿床地质, 1982, (2):39~51.
- 杨剑, 易发成, 刘涛; 等. 黔北黑色岩系稀土元素地球化学特征及成因意义[J]. 地质科学, 2005, 40(1):84~94.
- 高振敏, 罗泰义, 李胜荣. 黑色岩系中贵金属富集层的成因: 来自固定铵的佐证[J]. 地质地球化学, 1997, (1):18~23.
- 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(1):6~39.
- 李胜荣, 高振敏. 湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征一兼论海相热水沉积岩稀土模式[J]. 矿物学报, 1995, 15(2):225~236.
- 杨瑞东, 王世杰, 董丽敏, 等. 上扬子区震旦纪南沱冰期后碳酸盐岩帽沉积地球化学特征[J]. 高校地质学报, 2003, 9(1):72~80.
- 谢飞, 张杰, 张敏. 贵州织金早寒武纪磷块岩微量元素地球化学特征[J]. 科技资讯, 2008, (2):203~205.
- 陆松年. 从罗迪尼亚到冈瓦纳超大陆一对新元古代超大陆研究几个问题的思考[J]. 地学前缘, 2001, 8(4):441~449.
- 施春华. 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]. 贵州: 中国科学院地球化学研究所, 2005.
- 陈多福, 陈光谦, 陈先沛. 贵州瓮福新元古代陡山沱期磷矿床铅同位素特征及来源探讨[J]. 地球化学杂志, 2002, 31(1):49~55.
- 张启锐, 储雪蕾, 张同钢, 等. 从“全球冰川”到“雪球假说”一关于新元古代冰川事件的最新研究[J]. 高校地质学报, 2002, 8:473~481.
- HoffmanPF. DidthebreakoutofLaurentiaturndGondwanalandinside-Out?[J]. Science, 1991, 252(5011):1409~1412.
- 孟祥化, 葛铭. 中朝板块旋回层序、事件和形成演化的探索[J]. 地学前缘, 2002, 9(3):125~140.
- 柴华, 武景龙. 贵州瓮安陡山沱组磷块岩岩石学特征及分类[J]. 西部资源. 2014, 1.