

文章编号:1000-4734(2008)03-0244-07

织金新华磷矿碎屑磷灰石的矿物成分研究

刘世荣^{1,2}, 胡瑞忠¹, 周国富¹, 龚国洪¹, 金志升¹, 郑文勤¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:织金新华磷矿是我国扬子地台西南缘早寒武世重要的海相沉积磷矿床。长期以来,织金磷块岩磷酸盐矿物成分被认为是碳氟磷灰石或低碳氟磷灰石,有学者认为,产于沉积岩中的磷灰石基本上都属于碳氟磷灰石。本文利用电子探针的微区成分定量分析技术和X射线衍射分析技术,确认织金磷矿碎屑磷灰石为氟磷灰石。

关键词:新华磷矿;氟磷灰石;电子探针;X射线衍射

中图分类号:P575;P578.92 **文献标识码:**A

作者简介:刘世荣,男,1968年生,在职博士,副研究员,从事显微物质组分的微束分析研究。

1 矿床地质概况

织金新华磷矿位于贵州省织金县,已查明新华磷矿磷块岩表内工业储量66508.6万t,远景储量68320.9万t,总计储量134829.5万t(P_2O_5 平均含量约17%)^[1],是一个超大型的海相沉积磷矿床。

织金新华磷矿所处的大地构造单元为扬子地块。矿区出露地层包括震旦系上统灯影组冒龙井段,寒武系下统戈仲伍组、牛蹄塘组和明心寺组,石炭系上统,二叠系,三叠系下统和第四纪沉积物。含磷岩系为寒武系下统戈仲伍组。矿化地层在地表的出露受新华背斜近轴部的 F_1 走向逆断层的控制,呈长条状,沿北东-南西方向延长约28 km,矿体宽0.4~4.0 km,面积32 km²。自东北向西南方向将矿体划分成大戛-佳会,果化,戈仲伍,高山四个矿段(图1)。

矿石类型包括:白云质磷块岩、硅质磷块岩和球粒状硅质磷块岩,以白云质磷块岩和硅质磷块岩为主,球粒状磷块岩矿层薄,厚度仅0.2~0.5 m,且品位较低,无单独利用价值。白云质磷块岩分布于含磷岩系的底部,与下伏晚震旦系灯影组白云岩不整合接触,它在矿区北东部矿层厚度较大,可达20 m。硅质磷块岩分布于白云质磷块岩顶部,与白云质磷块岩交替沉积,一般厚

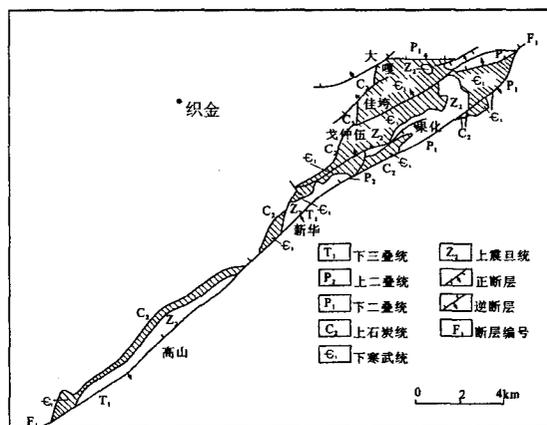
图1 织金磷矿矿区地质示意图(据吴祥和^[2])

Fig. 1. Geological sketch map of the Xinhua phosphate deposit.

度1~4 m。

白云质磷块岩呈灰-灰黑色,碎屑矿物主要以条带状、柱状、粒状的磷灰石为主,少量生物屑磷灰石。填隙物主要为白云石、胶磷矿,少量石英、玉髓、方解石和粘土类矿物,杂基支撑结构。 P_2O_5 含量一般8%~17%,属贫磷矿石,个别层位因富含胶磷矿, P_2O_5 含量可达28%。

硅质磷块岩呈灰黑色-灰色,碎屑物包括条带状、柱状、粒状的磷灰石和生物屑磷灰石。填隙物以微晶石英颗粒和无定形胶磷矿为主,少量白云石、方解石、重晶石、黄铁矿和粘土类矿物,杂基支撑结构。 P_2O_5 含量一般18%~26%,个别层位因富含胶磷矿, P_2O_5 含量可达38%。

收稿日期:2008-01-19

基金项目:国家973项目(2007CB411408)

2 磷灰石碎屑形态特征的电子探针研究

磷灰石碎屑是织金磷矿白云质磷块岩和硅质磷块岩的主要矿物成分,占全岩矿物总量的20%~40%,也是白云质磷块岩和硅质磷块岩中磷酸盐的主要存在形式,占磷酸盐总量的60%~95%。织金含磷岩系底部贫磷的白云质磷块岩,无定形胶磷矿与生物屑磷质组分含量很少,碎屑磷灰石几乎是矿石唯一的磷酸盐组分。在整个滇黔晚震旦世和早寒武世磷块岩中,具有碎屑结构的磷块岩占相当大的比例(65%~75%),可以说,碎屑磷灰石是震旦纪晚期-寒武纪早期中国扬子地块磷矿化的重要的富集形式。

利用电子探针的背散射电子成像分析技术对碎屑磷灰石的显微形貌进行分析。实验在中国科学院地球化学研究所电子探针实验室进行。将研究样品磨制成光薄片,表面喷镀导电碳质薄膜。

选用日本岛津公司生产的 EPMA-1600 型电子探针对样品进行分析。实验条件为:加速电压 25 kV、束流 4.5 nA。

图2显示白云质磷块岩碎屑磷灰石形貌特征。磷灰石因平均原子序数高于白云石,在电子探针背散射电子图像下呈灰白色。总体上,碎屑磷灰石外形以条带状、柱状为主,宽度为30~50 μm ,长度180~300 μm ,少数呈粒状。条带状、柱状磷灰石形态不规则,可见半月形、S形、弯钩形等弯曲变形形态,部分发育有横向折断裂纹,少数被斜向裂理错开。外形特征说明,沉积期或成岩作用早期的碎屑磷灰石具有明显的塑性变形,在沉积阶段之后的挤压应力作用下产生塑性流变,形成高长宽比、弯曲、不规则的外部形态和定向、半定向排列的岩石结构。碎屑磷灰石内部存在亚微米级以下的孔隙,部分可见超微细颗粒状结构,表明碎屑磷灰石可能是超微细磷灰石晶体的集合体。集合体团粒在固结之前,具有较高的形变能

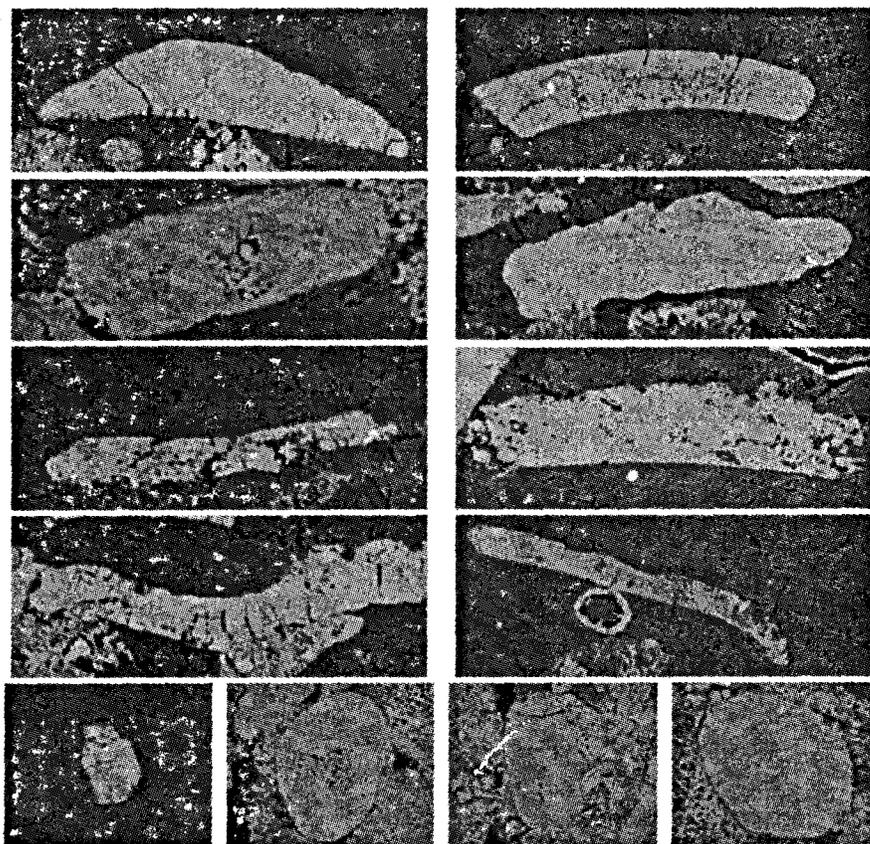


图2 白云质磷块岩碎屑磷灰石形貌特征的背散射电子图像(放大200~300倍)

Fig. 2. Back scattered electron image of clastic phosphate in dolomitic phosphorites in Xinhau, Guizhou Province.

力。碎屑磷灰石内部纯净,仅包含少量共生的呈点状亮白衬度的微小重晶石矿物微粒。

硅质磷块岩的碎屑磷灰石含量为 28% ~ 40%,外形特征和内部显微结构与白云质磷块岩碎屑磷灰石基本相同(图 3)。与白云质磷块岩相

比硅质磷块岩含较多粒状磷灰石碎屑。粒状磷灰石碎屑往往分布于疏松多孔的硅质胶结物中,形态多样,可见椭圆形、纺锤形、火焰形等塑性半塑性的形态特征。

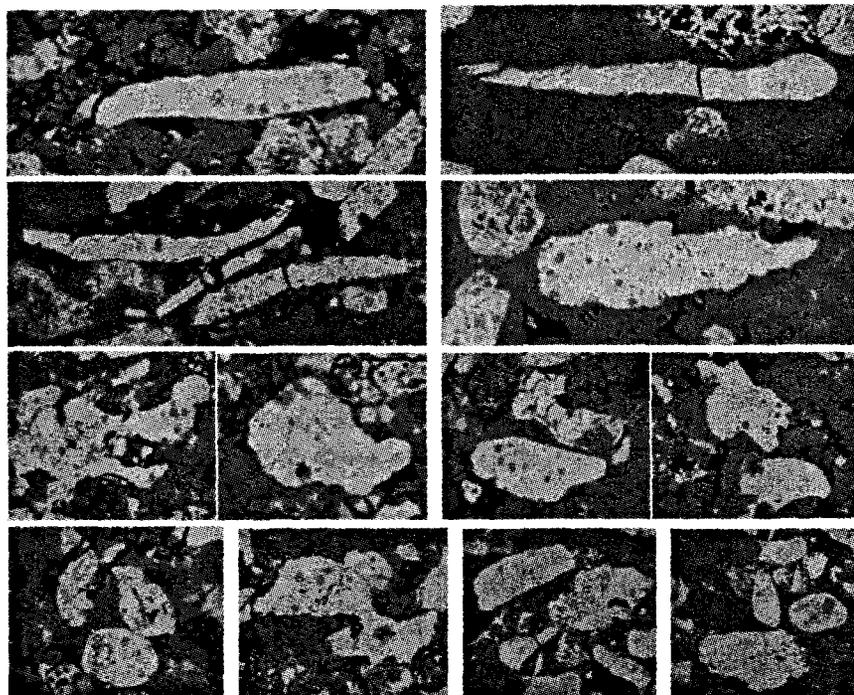


图 3 硅质磷块岩碎屑磷灰石形貌的背散射电子图像(放大 200 ~ 300 倍)

Fig. 3. Back scattered electron image of clastic phosphate in siliceous phosphorites in Xinhua, Guizhou Province.

3 磷灰石碎屑矿物成分的电子探针研究

自然界中,磷灰石矿物有 3 种亚种,它们分别是氟磷灰石 $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$ 、氯磷灰石 $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$ 、羟磷灰石 $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH})$ 。此外还有碳磷灰石 $\text{Ca}_5[\text{PO}_4, \text{CO}_3(\text{OH})]_3(\text{F}, \text{OH})$ 、锰磷灰石 $(\text{Ca}, \text{Mn})_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{OH})$, 含 MnO 达 7.5%。最常见的是氟磷灰石。氟磷灰石是磷灰石族中最稳定的亚种,具有最小的生成自由能。它属于六方晶系,空间群符号为 $P6_3/m$,它有一个与 C 轴垂直的对称面(m)和一个平行 C 轴的六方螺旋轴(6_3),晶格结构是“开放”型的。到目前为止,已有报道的可以类质同象进入磷灰石晶格的离子超过二十多

种。氟磷灰石最常见的置换离子为 CO_3^{2-} 。据报道,产于西南非陆棚和秘鲁智利陆棚的现代海底沉积的球粒状、结核状磷块岩中,磷酸盐矿物 CO_2 含量为 4.05% ~ 5.63%^[4]。一般认为, CO_2 含量的上限为 6% (Lucas, 1980; Nathan, 1984)^[5]。 CO_3^{2-} 类质同象置换 PO_4^{3-} ^[6], 或 CO_3^{2-} 与 F^- 一起以 $[\text{CO}_3 \cdot \text{F}]^3$ 形式共同置换 PO_4^{3-} ^[5]。

利用电子探针的微区成分定量分析技术对织金磷块岩碎屑磷灰石的 CaO 、 P_2O_5 、 F 、 Cl 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 、 BaO 、 SO_3 进行了分析。分析条件:加速电压 25 kV,束流 10 nA,束斑直径 10 ~ 30 μm ,选用美国生产的 SPI Supplies 标样。各元素的标样配置如表 1 所示。

表1 电子探针分析元素的标样配置表

Table 1. Standard samples for EPMA elements analysis

分析元素	Ca	P	F	Cl	La	Ce	Si	K	Ba	S
矿物标样名称	Apatite	Apatite	Apatite	Tugtupite	Monazite	Monazite	Sanidine	Sanidine	Sanidine	Barite
$w_B/\%$	39.74	18.42	3.77	7.58	12.90	30.80	30.23	10.05	0.98	13.80
通道数	5	3	1	3	4	4	5	5	4	3
分光晶体	PET	PET	RAP	PET	LiF	LiF	PET	PET	LiF	PET

白云质磷块岩和硅质磷块岩的碎屑磷灰石 CaO 、 P_2O_5 、 F 、 Cl 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 、 BaO 、 SO_3 分析结果分别见表2和表3。分析结果表明:

(1)磷灰石矿物种类:白云质磷块岩 F 含量为 4.18% ~ 5.40%, 平均值为 4.90%; Cl 含量为 0.01% ~ 0.03%, 平均值为 0.02%; 10 种元素的分析总量平均值为 99.90%。硅质磷块岩碎屑磷灰石 F 含量为 3.81% ~ 5.32%, 平均值为 4.54%; Cl 含量除一组为 0.12%、一组为 0.05% 外,其余为 0.01% ~ 0.03%, 平均值为 0.03%; 10 种元素的分析总量平均值为 99.41%, 说明织金白云质磷块岩与硅质磷块岩的碎屑磷灰石中未测定成分 OH^- 、 CO_3^{2-} 含量甚微, 碎屑状磷灰石矿物

成分为氟磷灰石。

(2)氟磷灰石的基本组分:白云质磷块岩氟磷灰石 CaO 含量最大值为 56.39%, 最小值为 52.21%, 平均值为 54.65%; P_2O_5 含量最大值为 40.74%, 最小值为 38.67%, 平均值为 39.75%; F 含量最大值为 5.40%, 最小值为 4.18%, 平均值为 4.90%, 总量平均值为 99.90%, 90% 以上的碎屑磷灰石的分析总量大于 99%。表明织金白云质磷块岩成岩演化过程中, 早期形成的灰白色贫磷矿石或后来间断性沉积的灰黑色薄层状强烈胶磷矿化矿石, 其中沉积的碎屑状磷灰石矿物成分都有较好的稳定性。硅质磷块岩氟磷灰石 CaO 含量最大值为 56.41%, 最小值为 53.05%, 平均

表2 白云质磷块岩碎屑状磷灰石元素组成的电子探针分析结果 ($w_B/\%$)

Table 2. EPMA analytical results for the element composition of clastic phosphate in dolomitic phosphorites in Xinhua, Guizhou Province (%)

测点	CaO	P_2O_5	F	Cl	La_2O_3	Ce_2O_3	SiO_2	K_2O	BaO	SO_3	总和
1	55.18	38.91	5.06	0.02	0.03	0.00	0.00	0.03	0.00	0.39	99.62
2	54.28	39.64	5.40	0.02	0.01	0.08	0.04	0.06	0.02	0.38	99.92
3	54.64	39.96	5.24	0.01	0.05	0.08	0.04	0.02	0.01	0.32	100.36
4	54.08	39.76	5.13	0.02	0.04	0.00	0.03	0.02	0.01	0.24	99.32
5	54.78	40.06	4.51	0.03	0.12	0.02	0.00	0.01	0.00	0.32	99.84
6	54.94	39.27	4.64	0.03	0.04	0.00	0.02	0.02	0.02	0.49	99.46
7	53.50	40.33	5.12	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.29	99.26
8	53.37	39.73	5.09	0.01	0.04	0.00	0.09	0.09	0.18	0.88	99.47
9	52.91	39.79	4.61	0.01	0.06	0.04	0.04	0.02	0.04	0.39	97.90
10	52.96	40.32	5.30	0.01	0.06	0.07	0.02	0.03	0.01	0.32	99.10
11	52.21	40.19	5.53	0.01	0.06	0.08	0.01	0.06	0.07	0.78	99.00
12	56.21	39.65	4.36	0.01	0.06	0.01	0.03	0.05	0.04	0.59	101.00
13	56.04	39.11	5.08	0.02	0.05	0.01	0.06	0.06	0.05	0.31	100.78
14	55.00	39.49	4.18	0.03	0.05	0.06	0.08	0.06	0.05	0.30	99.29
15	55.07	39.75	5.30	0.02	0.07	0.02	0.01	0.01	0.00	0.36	100.61
16	55.30	39.55	4.78	0.01	0.02	0.00	0.08	0.05	0.00	0.24	100.02
17	54.52	38.67	5.14	0.02	0.02	0.00	0.05	0.03	0.03	0.37	98.84
18	56.05	40.74	4.25	0.01	0.08	0.00	0.13	0.05	0.08	0.18	101.58
19	54.62	38.80	4.38	0.02	0.04	0.06	0.90	0.11	0.05	0.24	99.23
20	56.35	40.15	4.83	0.02	0.10	0.02	0.01	0.00	0.03	0.17	101.68
21	56.39	40.15	4.69	0.02	0.04	0.00	0.02	0.00	0.01	0.16	101.47
22	54.31	39.93	5.20	0.03	0.06	0.00	0.05	0.01	0.00	0.37	99.96
23	54.27	40.32	4.86	0.02	0.06	0.04	0.05	0.00	0.08	0.20	99.88
平均值	54.65	39.75	4.90	0.02	0.05	0.03	0.08	0.03	0.03	0.36	99.90

值为 54.65% ; P_2O_5 含量最大值为 40.30% , 最小值为 37.91% , 平均值为 39.53% ; F 含量最大值为 5.32% , 最小值为 3.81% , 平均值为 4.54% , 总量平均值为 99.41% , 大多数碎屑磷灰石的分析总量大于 99% 。表明织金硅质磷块岩不同阶段沉积的碎屑状磷灰石矿物成分都有很好的稳定

性。而且,碎屑状磷灰石的主要元素组成特征与白云质磷块岩中的碎屑状磷灰石十分相似,比如 CaO 含量平均值同为 54.65% ; P_2O_5 含量平均值分别为 39.75% 和 39.53% ; F 含量平均值分别为 4.90% 和 4.54% , 总量平均值分别为 99.90% 和 99.41% 。

表 3 硅质磷块岩碎屑状磷灰石元素组成的电子探针分析结果 ($w_B/\%$)

Table 3. EPMA analytical results for the element composition of clastic phosphates in siliceous phosphorites in Xinhua, Guizhou Province (%)

测点	CaO	P_2O_5	F	Cl	La_2O_3	Ce_2O_3	SiO_2	K_2O	BaO	SO_3	总和
1	53.48	39.77	4.89	0.02	0.08	0.06	0.01	0.00	0.00	0.24	98.55
2	54.02	39.95	5.32	0.02	0.00	0.05	0.16	0.05	0.12	0.27	99.95
3	53.05	39.43	4.61	0.01	0.03	0.04	0.31	0.05	0.04	0.22	97.79
4	54.44	39.43	4.92	0.02	0.01	0.01	0.04	0.01	0.03	0.19	99.11
5	55.20	40.09	5.23	0.02	0.06	0.01	0.07	0.00	0.05	0.24	100.96
6	53.97	40.30	4.73	0.02	0.00	0.04	0.09	0.04	0.06	0.26	99.49
7	55.42	39.09	3.94	0.01	0.02	0.03	0.03	0.18	0.06	0.54	99.30
8	56.32	37.91	4.42	0.03	0.01	0.09	0.06	0.04	0.05	0.37	99.29
9	55.25	40.05	3.85	0.01	0.07	0.03	0.03	0.08	0.06	0.38	99.80
10	53.84	39.45	3.81	0.05	0.02	0.00	0.18	0.10	0.10	0.29	97.83
11	54.77	38.75	4.66	0.01	0.01	0.03	0.08	0.05	0.02	0.36	98.74
12	56.41	39.67	4.48	0.12	0.82	0.02	0.07	0.03	0.04	0.25	101.91
13	54.56	39.34	4.24	0.01	0.04	0.05	0.98	0.03	0.06	0.31	99.60
14	55.62	39.48	4.71	0.03	0.01	0.07	0.09	0.02	0.10	0.36	100.48
15	53.78	39.76	4.44	0.01	0.08	0.04	0.15	0.07	0.00	0.33	98.65
16	54.35	39.98	4.32	0.02	0.06	0.00	0.04	0.03	0.03	0.35	99.18
平均值	54.65	39.53	4.54	0.03	0.08	0.03	0.15	0.05	0.05	0.31	99.41

4 磷灰石碎屑矿物成分的 X 射线衍射分析

使用仪器为日本理学公司生产的 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪。CuK α 辐射,石墨单色器滤波,管电压 40 kV,管电流 30 mA;狭缝:DS/SS 1°,RS/RSM 0.3 mm;扫描速度 3(°)/min。

图 4 和图 5 分别为织金硅质磷块岩和白云质磷块岩的 X 射线衍射强度分布曲线,横坐标表示各衍射峰的 2θ 角,而纵坐标表示各峰的衍射强度,峰顶数值是各峰对应的面网间距 d 值。所分析的样品硅质磷块岩中碎屑磷灰石几乎是唯一的磷酸盐组分,而白云质磷块岩还含有少量的胶磷矿。

根据国际衍射数据中心 ICDD (International Centre For Diffraction Data) 提供的氟磷灰石 (Fluorapatite, $Ca_5[PO_4]_3F$) 标准衍射特征,有 5 组衍射具备鉴别意义:最强的衍射发生在(211)面网,对应的面网间距(d 值)为 2.80;次级衍射发生在

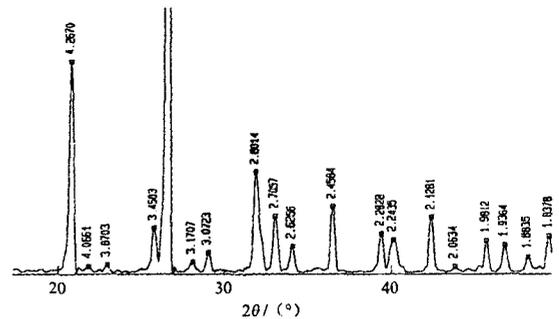


图 4 织金硅质磷块岩 X 射线衍射曲线
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of siliceous phosphorites in Xinhua, Guizhou Province.

(300)面网,对应 d 值为 2.703;再次级衍射发生在(112)面网,对应 d 值为 2.772;再次级衍射发生在(002)面网,对应 d 值为 3.442;更次级衍射发生在(213)面网,对应 d 值为 1.837。从图 4 可见,最强衍射的(211)面网的衍射峰 2.8014 不但与氟磷灰石完全吻合,而且强度最大;而 2.772 与 2.8014 衍射峰因 2θ 角的差值小于仪器的分辨能

力而重叠,其他 2.7057、3.4503、1.8378 d 值与衍射强度均可与氟磷灰石一一对应,证实样品中的碎屑磷灰石矿物确为氟磷灰石。

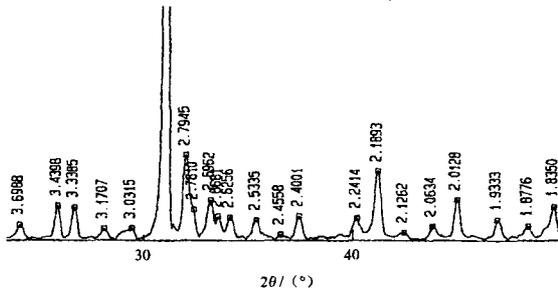


图5 织金白云质磷块岩 X 射线衍射曲线

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of dolomitic phosphorites in Xinhua, Guizhou Province.

根据 ICDD 碳氟磷灰石 (Carbonatefluorapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$) 标准衍射特征,同样选择 5 组强度最大的衍射作为鉴别标志:衍射从强到弱的面网依次为:(300)、(211)、(310)、(002)、(112) 面网,对应 d 值分别为 2.692、2.79、2.24、3.43、2.769。含少量胶磷矿的白云质磷块岩的衍射曲线,显示以氟磷灰石为主含少量碳氟磷灰石的衍射特征(图 5),两种磷灰石相同面网(211)、(112)、(300)、(002)的衍射峰相互叠加,d 值分别为 2.7945、2.7610、2.6962、3.4398,碳氟磷灰石独立的(310)面网衍射峰为 d

值 2.2414,氟磷灰石独立的(213)面网衍射峰为 d 值 1.8350。碳氟磷灰石的最强衍射面网为(300),对应 d 值为 2.692,实测 2.6962,从图 5 可见,2.6962 衍射峰在叠加了氟磷灰石(300)面网衍射的情况下,强度依然很弱,说明碳氟磷灰石的含量较少。

总之,X 射线衍射证明,织金磷块岩碎屑磷灰石的矿物成分为氟磷灰石。

5 结 语

碎屑磷灰石是织金磷矿白云质磷块岩和硅质磷块岩磷酸盐的主要产出形式之一。外形以条带状、柱状为主,可见半月形、S 形、弯钩形等弯曲变形形态。在电子探针背散射成像的分辨能力下可见其内部具有超微细颗粒状结构,表明碎屑磷灰石可能是超微细磷灰石晶体的集合体。

电子探针微区成分定量分析结果表明,织金碎屑磷灰石矿物成分为氟磷灰石,与在此之前普遍报道的碳氟磷灰石不同。X 射线衍射分析结果可与电子探针成分分析结果相互印证。

对织金含磷岩系不同矿石类型的碎屑磷灰石的电子探针分析结果也表明,在成磷期,碎屑磷灰石的矿物成分、元素组成、标形特征和内部结构都有较好的稳定性。作者将进一步采用具有更高分辨能力的技术手段对碎屑磷灰石的精细结构进行研究。

参 考 文 献:

- [1] 刘家仁. 试谈织金磷矿的综合利用问题[J]. 贵州地质,1999,(3):253-258.
- [2] 吴祥和,韩至钧,蔡继锋,肖永连. 贵州磷块岩[M]. 北京:地质出版社,1999.
- [3] 叶连俊,陈其英,赵东旭,等. 中国磷块岩[M]. 北京:科学出版社,1989.
- [4] Baturin C N. *Phosphorites on the Sea Floor*[M]. [S. l.]: Elsevier Scientific Publishing Company,1982.
- [5] Nathan Y. The mineralogy and geochemistry of phosphorites[A]. Nriagu J O, Moore P B. *Phosphate Minerals*[M]. Berlin: Springer, 1984.
- [6] 彭文世等. 某些磷灰石矿物的红外吸收光谱[J]. 矿物学报,1986,6(1).
- [7] 施春华,胡瑞忠,王国芝. 贵州织金磷矿岩稀土元素地球化学特征研究[J]. 矿物岩石,2004,(4):71-75.
- [8] 张杰,张覃,陈代良,陈吉艳,朱雷. 贵州主要磷块岩基本物质组成特征[J]. 贵州工业大学学报,2005,(2):54-56.
- [9] 刘魁梧. 成岩作用中磷灰石矿物的演变[J]. 地质学报,1989,(4):310-323.

STUDY ON THE MINERAL COMPOSITION OF THE CLASTIC PHOSPHATE IN ZHIJIN PHOSPHATE DEPOSITS, CHINA

LIU Shi-rong^{1,2}, HU Rui-zhong¹, ZHOU Guo-fu¹, GONG Guo-hong¹,
JIN Zhi-sheng¹, ZHENG Wen-qin¹

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Zhijin Xinhua phosphate deposits is an important marine sedimentary phosphate deposits formed in Early Cambrian Epoch located in South-west edge of Yangtze Platform. For decades, the mineral composition of phosphate in Zhijin Xinhua phosphate deposits is considered to be Carbonatefluorapatite or low- Carbonatefluorapatite. Some researchers believe that almost all of the apatite formed in sedimentary rocks belong to Carbonatefluorapatite. In our study, by using of the technique of electron probe microanalysis (EPMA) and X-ray diffraction, we found that the mineral composition of the clastic phosphate in Zhijin phosphate deposits is fluorapatite. This results may provide some useful information for the study of metallogenesis of the Zhijin Xinhua phosphate deposits.

Key words: Xinhua phosphate deposits; Fluorapatite; EPMA; X-ray diffraction