

文章编号: 1000-4734(2020)06-0758-07

黔西南册亨板其磷矿矿石结构与成矿过程

韩雪¹, 叶太平^{2*}, 陈仁¹, 王敏¹, 陈建书¹, 刘爱民¹, 莫冰³

(1. 贵州省地质调查院, 贵州 贵阳 550081; 2. 贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018;
3. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 在矿床分类中并未对洞穴堆积磷矿床的矿质沉淀过程及制约因素进行分析。本文通过显微镜结合双束扫描电镜对贵州板其磷矿矿石结构研究中发现, 洞穴堆积磷矿床矿物组成成分有磷灰石、菱锰矿、软锰矿、少量的菱铁矿、自生石英及方解石等, 矿石主要为胶状结构, 条带状、栉壳状及蜂窝状构造。板其磷矿矿物构造特征与潜水带喀斯特溶洞内的微型流水石具有极其相似的特征, 推测洞穴堆积磷矿床中磷质及锰质的沉淀实际为水介质pH值的变化导致其溶解度变小而析出的过程。与钙华形成机制对比后, 将因水介质pH值变化后导致磷质析出的磷灰石命名为“磷华”。

关键词: 洞穴堆积型磷矿床; 矿石结构构造; 沉淀过程; 册亨板其

中图分类号: P611.2; P618.32; P619.21 **文献标识码:** A **doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2020.40.147

作者简介: 韩雪, 女, 1991年生, 工程师, 硕士研究生, 主要从事岩石学、矿物学、矿床学及区域地质调查研究工作。E-mail: 645493055@qq.com

Ore Structure and Mineralizing Process of the Banqi phosphorite deposit in Ceheng County, Southwestern Guizhou, China

HAN xue¹, YE Tai-ping^{2*}, CHEN Ren¹, WANG Min¹, CHEN Jian-shu¹, LIU Ai-min¹, MO Bing³

(1. Guizhou Academy of Geological Survey, Guiyang 550081, China; 2. Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, China; 3. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: In the classification of deposits, the process and controlling factors of mineral precipitation of the cave phosphorus deposit are not analyzed. In this paper, by using the combination of optical microscope and double beam scanning electron microscope, ore structures of the Banqi phosphorite deposit in Guizhou Province have been studied. It is found that ores of the cave phosphorus deposit contain mineral components of apatite, rhodochrosite, pyrolusite, and a small quantity of siderite, authigenic quartz and calcite, etc., and have dominant colloidal, banded, ctenoid, and honeycomb structures. It is inferred from the high similarity of the mineral structure characteristics of the Banqi phosphorite deposit and micro flow stones in Karst caves of the phreatic zone that the deposition of phosphorus and manganese in the cave phosphorus deposit was actually resulted from the decrease of phosphorus and manganese solubilities caused by the change of pH value of water medium. After comparing with the formation mechanism of calc-sinter, the apatite formed by the precipitation of phosphorus due to the change of pH value of water medium has been named "phos-sinter".

Keywords: The cave phosphorus deposit; ore structure; precipitation process; Banqi, Ceheng

《中国矿床》^[1]中将磷矿分为原生和次生2个大类, 次生矿床又分为3个亚类, 包括风化-再沉积磷矿床、风化-淋滤残积磷矿床及洞穴堆积磷矿床。风化-再沉积磷矿床是先期磷矿或含磷层暴露于地表,

收稿日期: 2020-06-11

基金项目: 中国地质调查局项目(编号: DD20190370-34); 贵州省地质矿产勘查开发局项目(编号: 黔地矿科合(2018)29号)

* 通讯作者, E-mail: 362090935@qq.com

经风化作用, 遭受海侵, 经海解作用而再沉积的磷矿床; 风化-淋滤残积型磷矿床指原含磷层风化后, 其可溶性物质淋滤流失, 而所含磷质则富集残留形成的磷矿床; 洞穴堆积磷矿床指含磷层经风化淋滤作用, 并有一定距离的迁移, 于洞穴和凹地堆积而成的磷矿床。2012年贵州省地矿局区域地质调查研究院对册亨板其磷矿点进行了地质普查工作, 及贵州理工学院陈国繁等^[2]对板其磷矿进行研究时发现, 板其磷矿为小型风化型磷矿床, 由吴家坪组礁灰岩和生物屑灰岩直接经过风化淋滤形成, 是更新世以来表生风化作用的产物。包括5个磷矿体, I、II、III号矿体为溶洞堆积沙砾岩矿体, 矿石中 P_2O_5 平均含量为23.15%; IV、V为残坡积型磷矿体, 形态复杂, 含磷块岩分布率约15%~20%。前人对洞穴堆积磷矿床的矿物学研究相对薄弱, 也未对其形成过程进行阐述, 仅依据沉积环境对此类磷矿床命名。本文对板其磷矿中洞穴内堆积磷矿床的矿物学特征进行了深入的研究, 通过显微镜结合双束扫描电镜的研究方法, 发现洞穴内沉积的磷块岩结构构造复杂、矿石成分多样, 其特征对洞穴堆积磷矿床的形成过程具有指示意义。

1 矿区地质概况及实验方法

贵州册亨板其磷矿矿区大地构造位于贵州黔西南右江盆地册亨东西向构造变形区, 构造样式以紧闭背向斜组合为特征, 间有一些变形相对弱的穹盆构造^[3], 板其磷矿属于纳板穹窿南翼, 该穹窿核部最老地层为二叠系中统栖霞组, 两翼地层依次为茅口组和吴家坪组。区域地层岩石类型从老到新为二叠系栖霞组(P_2q)下部灰色中厚层灰岩夹泥灰岩, 上部浅灰色厚层块状灰岩夹白云岩; 茅口组(P_2m)下部浅灰色灰岩, 上部深灰色厚层块状灰岩; 吴家坪组(P_3w)深灰色厚层灰岩、燧石灰岩夹粘土岩及粉砂岩; 三叠系罗楼组(T_1l)蓝灰、黄灰色薄及中层条带状粉砂质泥质灰岩, 夹泥灰岩及粘土岩; 新苑组(T_2x)灰色粘土岩及钙质、粉砂质粘土岩、钙质砂岩及灰黑色灰岩; 边阳组(T_2b)浅灰、灰白色厚层块状藻屑、藻团块灰岩; 第四系(Q^4)砂、砾石及亚粘土-砂土及腐泥层及SiQ硅质蚀变岩^{[4][5]}

(图1)。野外详细调查及矿床勘探时发现, 磷矿化发育于纳板穹窿南翼的二叠纪吴家坪礁灰岩的溶塌角砾岩中, 磷质主要呈2种赋存状态: 一是赋存于吴家坪组礁灰岩古溶洞内部(图2a、b、c), 古溶洞整体岩性为溶塌灰岩角砾岩, 角砾之间被磷、锰质矿物非完全胶结, 留有大小不一形状不规则空隙, 沿空隙内壁可见喀斯特溶洞中微型“钟乳石”及渗流豆特征(图3a); 二是赋存于古河道中, 磷质呈胶结物胶结古河道砂砾岩(图2d、e)。

为了详细分析矿石结构、矿物组成, 我们在贵州省地质调查院制作了双面抛光的探针片, 背闪射图像及矿物成分分析在中国科学院地球化

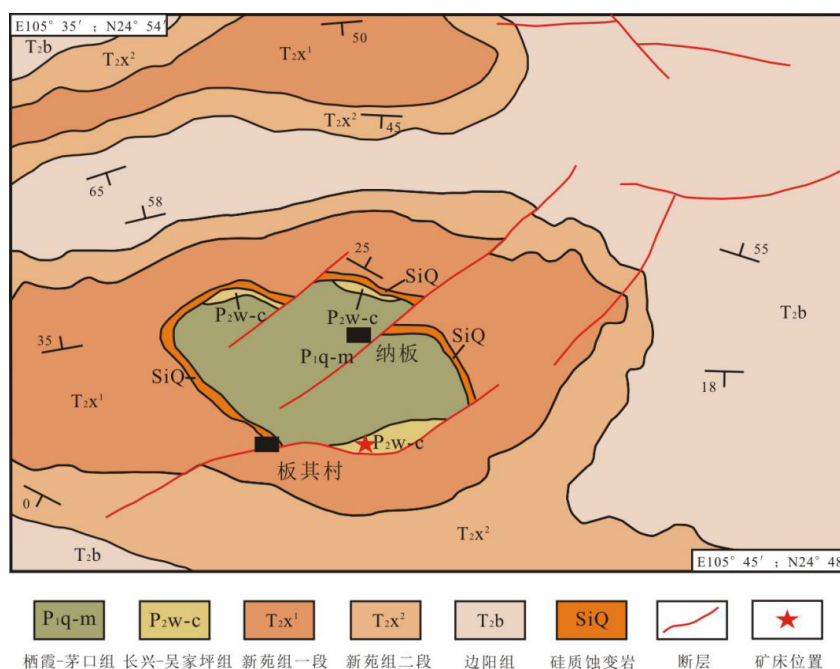
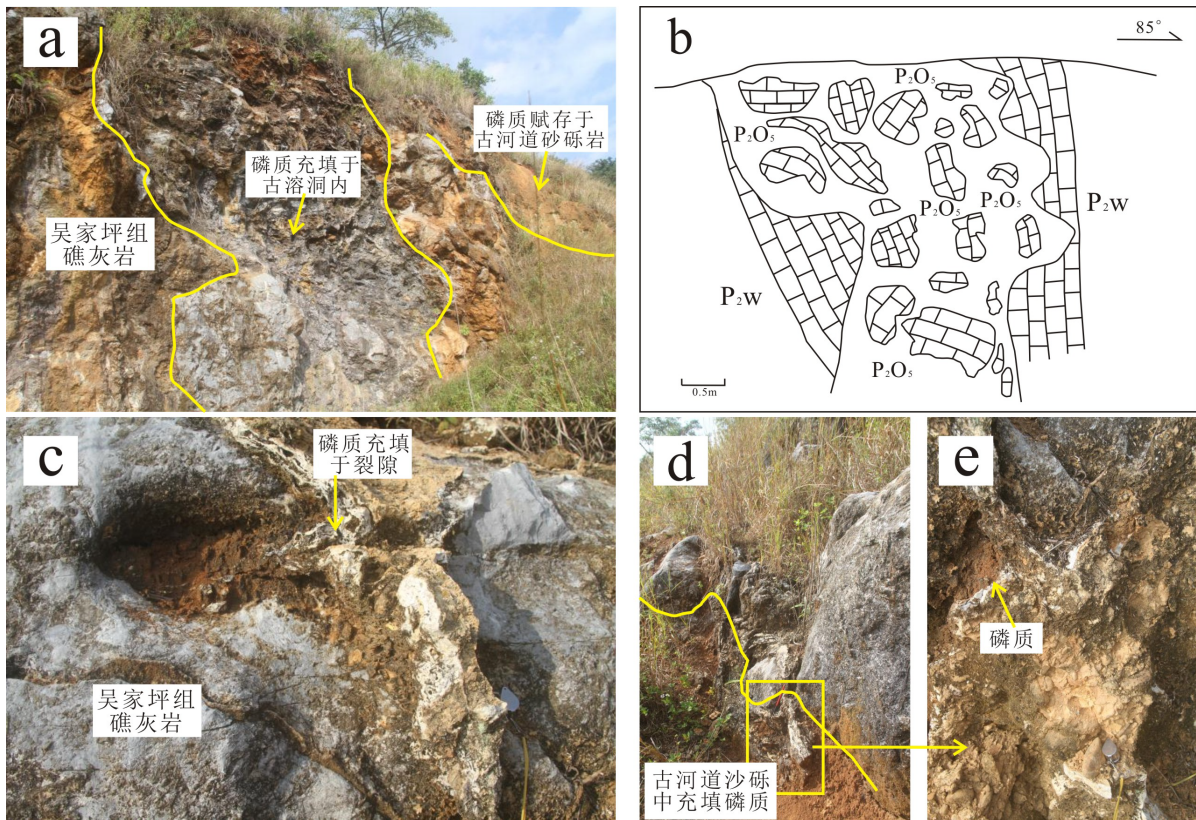


图1 研究区地质图及矿床位置(底图据1:20万安龙幅)

Fig. 1. A geological map for the study area with location of the deposit.

学研究所月球与行星科学实验室完成。扫描电子显微镜型号: FEI SCIOS 双束系统, 工作电压 20.00 kV。与电子显微镜连接的能谱仪型号为 EDAX ELECT SUPER 70 mm²。



a-古溶洞内的磷质; b-古溶洞素描图; c-吴家坪组礁灰岩中的磷质; d、e-古河道砂砾岩中的磷质

图2 板其磷矿野外照片及素描图

Fig. 2. Field photos and sketches for the Banqi phosphate deposit.

2 贵州册亨板其磷矿显微镜下特征

显微镜下可见, 矿石主要为胶状结构, 条带状、栉壳状及蜂窝状构造, 矿物组成为胶磷矿及隐晶质锰质矿物。沿空隙内壁磷、锰质矿物呈条带状具分带性。

由内部向空隙胶磷矿表现出不同光性特征, 由团块状向条带状过渡(图 3b、c), 隐晶质锰矿呈团块状、条带状分别分布于胶磷矿内部及外侧。由镜下可知, 早期形成的团块状隐晶质锰质矿物被团块状胶磷矿包裹, 后期条带状胶磷矿或隐晶质锰矿沿团块状胶磷矿外侧生长呈栉壳状。空隙内壁两侧矿物组成对称分布。显微镜下未见矿物明显粒度变化。

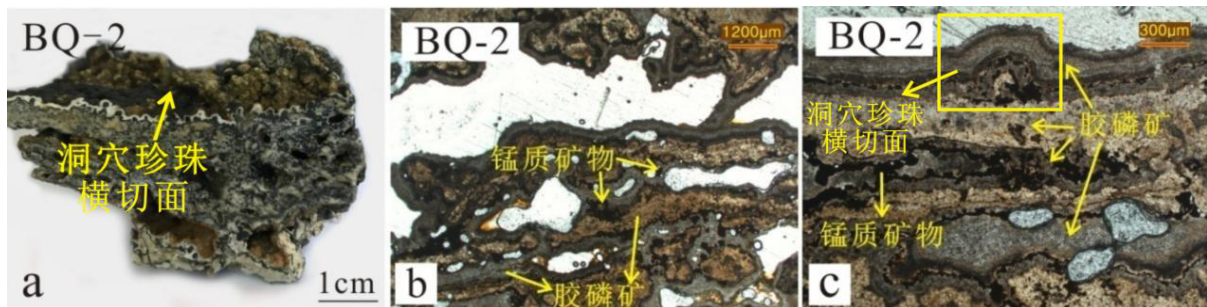


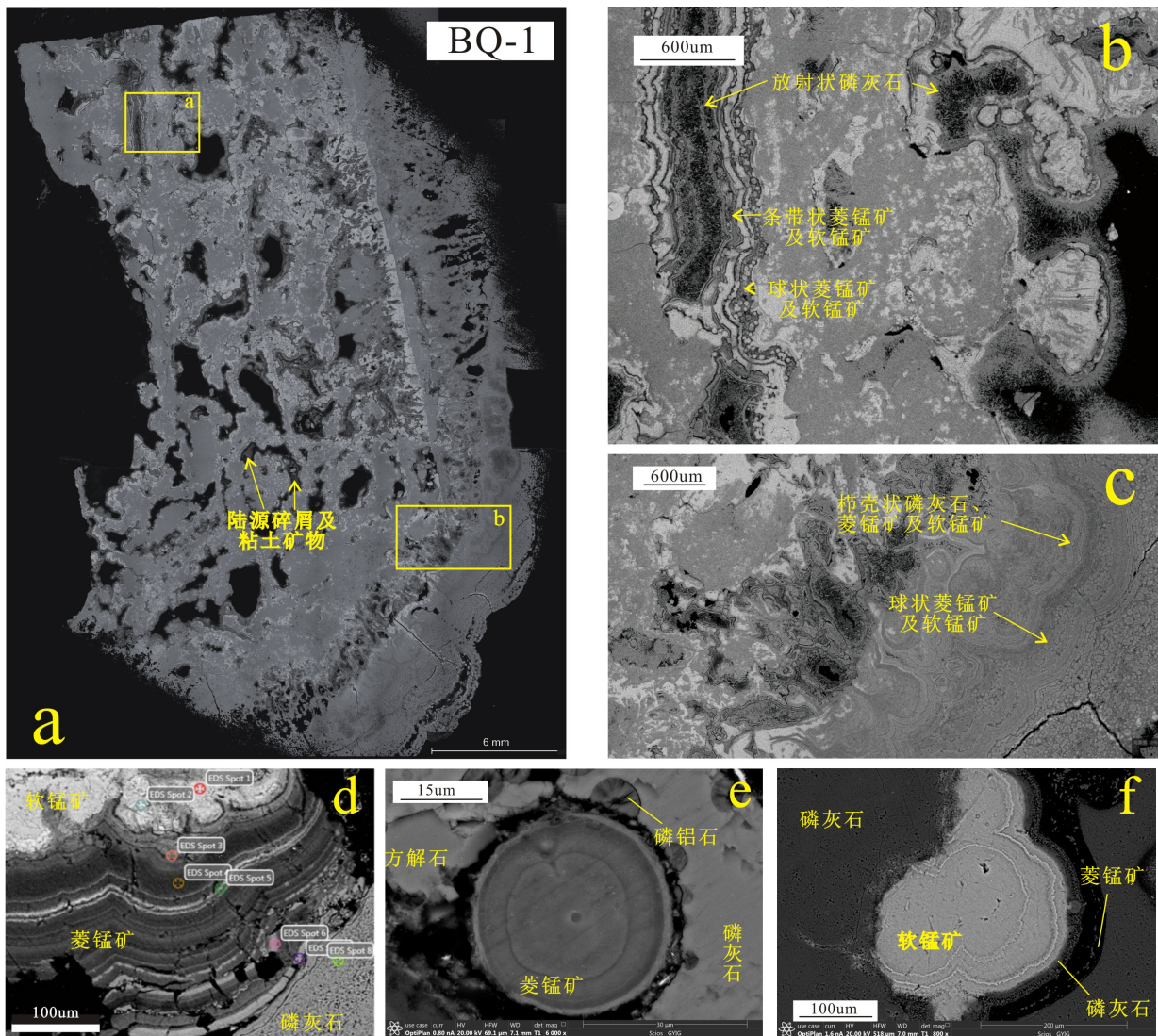
图3 板其磷矿手标本及显微照片(a-手标本; b、c-显微照片, 单偏光)

Fig. 3. Photos and micrographs of hand specimens for the Banqi phosphate deposit.

3 双束扫描电镜下特征及半定量测试结果

通过双束扫描电镜测试发现古溶洞内矿物构成除胶磷矿应为隐晶质磷灰石之外, 锰质矿物为隐晶质菱锰矿、软锰矿 (图 4d、e、f), 另外有极少量菱铁矿、磷铝石、方解石及石英。

磷灰石矿物形态表现为针柱状及板状, 集合体呈团块状及条带状, 遇晶洞时呈放射状定向排列 (图 4b、图 5), 粒度 (长轴) 一般小于 100 μm, 为磷矿主要矿石矿物。锰质矿物为隐晶质菱锰矿, 矿物形态为纤维状、粒状, 粒度多在 50 μm 以下, 集合体多呈球状、半圆状及不规则状, 聚集时为团块状及条带状 (图 4c、图 5a)。软锰矿由菱锰矿风化淋滤而来, 各继承菱锰矿矿物及集合体形态。由于各部位风化程度不一, 可见未风化菱锰矿、半风化菱锰矿及全风化的软锰矿 (图 4d、e、f、图 5a)。菱锰矿周围局部可见不规则状菱铁矿及葡萄状、球状的内部呈放射状的磷铝石 (图 4e)。自生石英呈自形粒柱状, 粒度多在 0.05~0.2 mm 之间, 零星分布于隐晶质磷灰石之中, 为自生石英。方解石呈他形粒状, 多分布于岩石孔隙之中, 粒度 0.2~2 mm 不等。孔洞中亦见陆源碎屑, 疑为渗流砂。

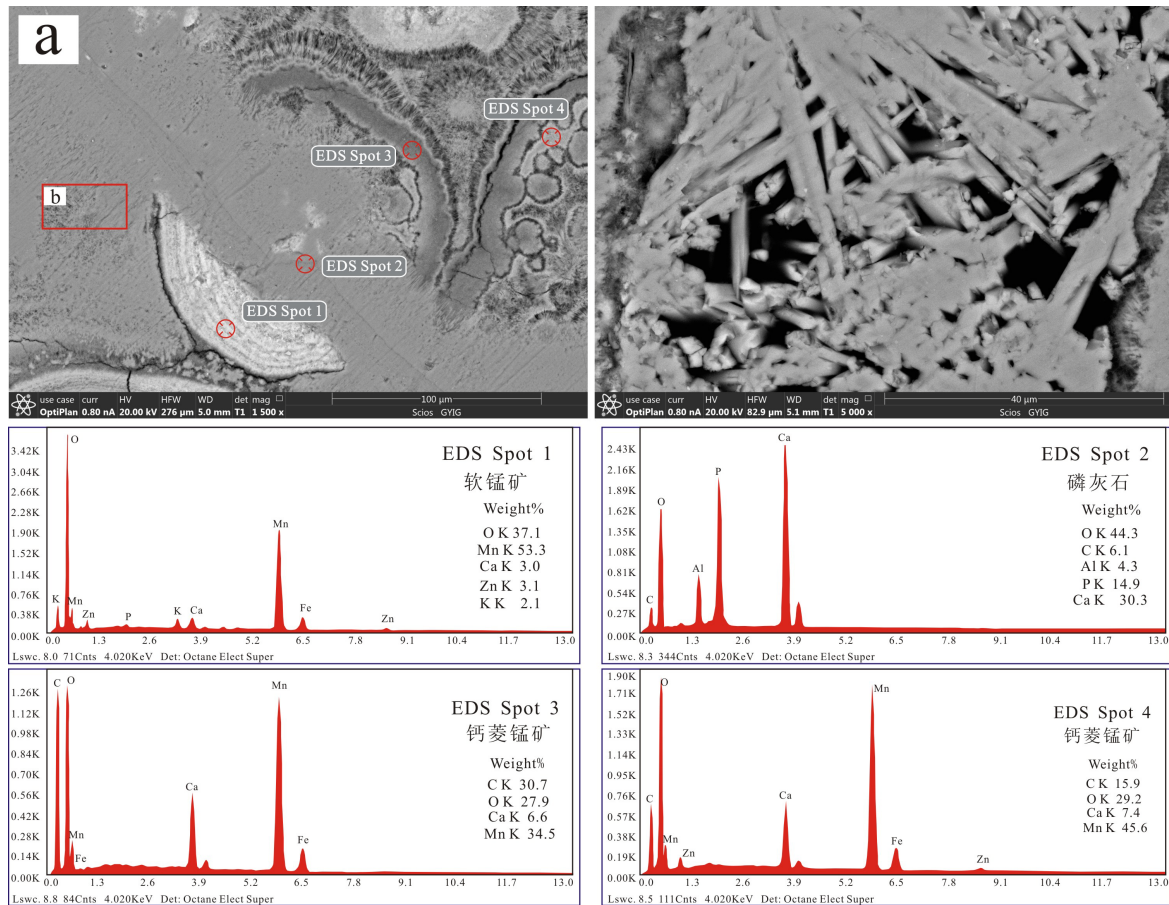


a-整体照片, b-放射状磷灰石、条带状及球状锰矿, c-栉壳状磷灰石、菱锰矿及软锰矿, d-半风化菱锰矿, e-球状菱锰矿及磷铝石, f-软锰矿及条带状菱锰矿、磷灰石

图 4 板其磷矿背散射显微照片

Fig. 4. Backscattered images for ores from the Banqi phosphate deposit.

通过 SEM 结果可知：早期团块状隐晶质磷灰石内部的团块状锰质矿物为球状、半圆状、不规则状菱锰矿被隐晶质磷灰石胶结的再集合体（图 5a）；团块状隐晶质磷灰石外侧条带状锰质矿物为后期隐晶质磷灰石胶结的球状菱锰矿及软锰矿（图 4e、f）；隐晶质磷灰石集合体可单独呈团块状或条带状。



a-大视域扫描；b-隐晶质磷灰石

图 5 板其磷矿电镜扫描照片及能谱

Fig. 5. SEM images and EDX spectra for minerals from the Banqi phosphate deposit.

通过双束扫描电镜主量元素分析，多期隐晶质磷灰石在主量元素组成成分上未见明显差异，仅局部磷灰石中 Mn^{2+} 部分替代 Ca^{2+} ，形成锰磷灰石。另外，可知锰质矿物的条带和环带具有化学成分的变化，表现为菱锰矿条带背散射图像表现出明暗相间的特征（图 4d），据测试结果（表 1），差异出现原因主要体现在少量 K、Ca、Ba 替换菱锰矿中 Mn 元素引起。

表 1 板其磷矿矿物半定量能谱分析结果

Table 1. Results of semi-quantitative energy spectrum analysis of minerals from ores of the Banqi phosphate deposit

样品编号	点号	矿物名称	$x_B/\%$						
			O	C	Mn	P	K	Ca	Ba
BQ-1	1	软锰矿	59.6		32.9	1.0	2.6	1.9	0.9
	2	软锰矿	70.1		27.2	0.4		2.3	
	3	菱锰矿	40.0	45.3	12.2	0.2	0.7	0.8	0.3
	4	菱锰矿	25.5	64.7	8.4	0.1	0.6	0.5	0.2
	5	菱锰矿	42.2	39.6	15.4	0.2	0.7	1.3	0.3
	6	菱锰矿	38.9	39.9	18.4		1.4	0.9	0.5
	7	菱锰矿	43.2	32.8	20.1		1.7	1.5	0.7
	8	磷灰石	49.3			15.5		33.3	

4 讨论

4.1 矿质沉淀过程重建

由矿物排列组合、结构构造可知, 板其磷矿的早期矿物组成为团块状隐晶质磷灰石包裹菱锰矿、软锰矿团块, 后团块状隐晶质磷灰石外侧出现多世代条带状隐晶质磷灰石或隐晶质磷灰石胶结的锰质矿物呈紧密平行排列的栉壳状。沿裂隙壁最外侧为隐晶质磷灰石, 多呈放射状。

磷质与锰质在偏酸性 ($\text{pH}>7.5$) 的水介质中共同迁移, 在水介质中高含 CO_2 或缺 O_2 腐植酸的保护下, PO_4^{3-} 离子团及锰质跟随水介质迁移至溶洞中沉淀^[6]。据无机盐化学测试, 磷酸盐沉淀的 $\text{pH}=7.6\sim 8.5$, $\text{Eh}=0.1\sim 0.3\text{ V}$, 为弱碱性弱还原环境。以 $(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ca})\text{CO}_3$ 为主的碳酸盐锰矿, 测得的 $\text{pH}=8.4\sim 9.1$ 为偏碱性还原环境, 说明了磷酸盐—碳酸盐离析沉积临界的 pH 值具有灵敏性。因此, 在溶洞中由于水介质 pH 值逐渐升高, 磷酸盐率先沉淀, 而后为锰质碳酸盐沉淀。

在初次沉淀的过沉中, 推测水介质完全淹没溶洞, 且水溶液磷质含量较多, 沉淀过程形成完整的团块状隐晶质磷灰石; 水介质 pH 值逐渐升高的过程中离析出少量菱锰矿团块包裹于隐晶质磷灰石中。在洞穴未完全充填磷质之时水位下降接受风化, 菱锰矿部分风化为软锰矿。

在随后的沉淀过程中, 溶洞仅受到渗流作用, 导致含磷锰质水溶液仅岩溶洞壁运移, 因水介质 pH 变化析出时形成栉壳状结构, 同时因为水介质 pH 值的持续升高菱锰矿晚于磷灰石沉淀而包裹于磷灰石中。推测后期水介质中锰含量略有升高。

结合显微镜、双束扫描电镜测试特征及矿质沉淀过程重建讨论, 在矿石形成的过程中, 总体呈现了磷灰石、菱锰矿、软锰矿、方解石的生成顺序。多期次沉淀过程中, 矿物具有重复形成的过程, 第1期次未出现软锰矿, 表明其早期成矿过程与二次成矿未出现长时间暴露情况。

4.2 矿质沉淀的制约因素分析

由矿石的结构构造及产出地点来看, 裂隙外壁“渗流豆”实际上具有微型“钟乳石”——微型流水石特征, 表现为喀斯特裂隙壁有向内对称生长的多世代等厚栉壳状矿物, 且各栉壳层紧密平行排列, 而微型钟乳石又是典型的地表暴露降水成因形成的^[7], 推测板其磷矿形成的构造位置应为潜水带顶部, 其每一个栉壳层都代表了一个潜水面周期的升降。

另外, 由锰的地球化学特征来看, 锰仅在酸性介质中呈溶解状态, 碱性介质条件下会导致锰的沉淀。水介质的 Eh 值也影响了锰的沉淀物形态, Eh 值为负时形成低价锰矿物, 为正时形成高价锰矿物^[8]。Berner^[8]和 Roy^[9]通过对锰矿沉积环境的深入分析, 指出只有在氧气充足的条件下 MnO_2 类矿物才会稳定存在。说明锰质呈碳酸锰搬运时, 当时的地表水具有厌氧微生物呈还原状态且呈酸性, 在地表水下渗至潜水面的喀斯特溶洞时, 由于灰岩成分水解后呈弱碱性, 导致了锰质的沉淀, 形成低价菱锰矿。后潜水面下降溶洞暴露, 菱锰矿风化为软锰矿。

地下水的水化学条件同样也是磷质次生富集的重要因素^[7], 在含磷原岩层经受风化淋滤后, 受到酸性水介质的搬运, 磷灰石在酸性水介质下溶解为 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} , 在地表水下渗至潜水面的喀斯特溶洞时, 水介质 pH 值上升, 致使磷酸钙 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 析出, 有附加阴离子 F^- 、 Cl^- 、 OH^- 存在时形成磷灰石 ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$)。而隐晶质磷灰石中少见方解石则说明了磷灰石析出时水介质中二氧化碳应为饱和状态。

4.3 矿质沉淀迁移机理对矿床划分的意义

洞穴堆积磷矿床定义为“含磷层经风化淋滤作用, 并有一定距离迁移, 于洞穴和凹地堆积而成的磷矿^[7,10]”, 并未对洞穴堆积磷矿床的矿质沉淀过程及其制约因素进行分析。本文通过对板其磷矿的矿

物学特征进行剖析,认为菱锰矿及隐晶质磷灰石的迁移均是在酸性水介质中进行,在向下渗透至潜水面顶部喀斯特溶洞时,由于水介质 pH 值的变化导致二者在水介质中溶解度变小而析出,与喀斯特地区钙华的形成具有极大相似之处。又因磷灰石在表生环境中稳定性远大于菱锰矿,故将因水介质 pH 值变化后导致磷质析出的磷灰石命名为“磷华”,而不讨论相同原因析出的菱锰矿。

5 结 论

1) 板其磷矿其矿物生成先后顺序应为磷灰石、菱锰矿、软锰矿、方解石。

2) 板其磷矿磷质及锰质为酸性水介质搬运而来,二者不在同时期搬运,但均在下渗至潜水面顶部的喀斯特溶洞时因水介质 pH 值的改变而析出沉淀,结合钙华的成因及在表生条件下矿物稳定性,将因水介质 pH 值变化后导致磷质析出的磷灰石命名为“磷华”。

3) 喀斯特溶洞裂隙内壁“渗流豆”实际具有微型钟乳石结构构造特征,其内壁多世代栉壳层可能与潜水面周期性变化有关,一个世代栉壳层代表着潜水面一次周期性变化。

参 考 文 献:

- [1] 《中国矿床》编委会.《中国矿床下册》[M].北京:地质出版社,1994:37.
- [2] 程国繁,何英.贵州册亨板其风化型磷矿成矿条件与成矿模式[J].矿物学报,2016,36(2):35-43.
- [3] 贵州省地质调查院.《中国区域地质志—贵州志》[M].北京:地质出版社,2017:958-958.
- [4] 贵州省地质局.1:20 万兴仁幅、安龙幅区域地质调查报告[R].1981.
- [5] Esteban M, Klappa C F. Subaerial exposure environment[Z]. AAPG memoir 33, 1983
- [6] 杨绍许,赵祥庭.天台山磷质岩系锰矿的成因及磷锰离析成矿的规律[J].中国锰业,1996,14(3):12-16.
- [7] 《中国矿床》编委会.《中国矿床中册》[M].北京:地质出版社,1994:480-549.
- [8] Berner R A. A new geochemical classification of sedimentary environment[J]. J Sediment Petrol, 1981, 51: 359-365.
- [9] Roy S. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system[J]. Earth Science Reviews, 2006, 77(4): 273-305.
- [10] 夏学惠,郝尔宏.中国磷矿床成因分类[J].化工矿产地质,2012,34(1):1-14.