

湘黔地区下寒武统黑色岩系型镍钼矿床中 磷结核的成分特征初步研究

江永宏

(中国地质调查局 发展研究中心, 北京 100037)

摘要: 对湘黔地区下寒武统黑色岩系底部镍钼矿床中磷结核的成分进行了电子探针分析。根据 20 个磷灰石成分的测定结果, 得出 Ca/P 变化范围为 1.36~1.710, 平均值为 1.605, 认为磷结核中磷灰石类型为羟磷灰石, 成因类型为生物化学沉积型。磷结核中 Na^+ , Fe^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} , Ce^+ , Cr^{3+} , Ti^{4+} 的含量较高, 并且均显示了异常丰富的组合类型, 如 Na^+ 和 LREE。在 1/4 大小的磷结核横剖面上, 存在着单核或双核沉积中心, 结核的内部构造类型为不规则纹层状。磷结核从边部到中心的贵金属元素, 其活性元素相对惰性元素的参数 (Pd/Pt , Ag/Au , $TD/SUHR$) 呈现同样的变化趋势。磷结核的外层是相对活性的元素, 核部则为相对惰性的元素, 部分相对活性的元素 (如 Pt , Pd , Ag) 向外层发生初步迁移。铂族元素的超常富集归因于携带海底岩石物质的热水作用。

关键词: 湘黔地区; 磷结核; 羟磷灰石; 贵金属元素; 生物化学沉积

中图分类号: P616.3; P618.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2010)01-0012-06

0 引言

在华南扬子地台东南缘的湘黔地区沉积了一套以硅质岩、碳质泥(页)岩、磷块岩、粉砂质泥岩等为主夹石煤、重晶石、碳酸盐岩的黑色岩系, 含有机碳较高(一般为 5%, 高者达 20%), 是磷块岩矿床和镍、钼、钒、硒、稀土元素、铂族元素共生矿床的有利赋矿围岩。湘黔地区黑色岩系的形成及其金属元素矿化经历了沉积期、成岩期、后生期和表生期等多期作用^[3,8]。特别是湘黔地区张家界、遵义一带下寒武统底部的矿化黑色岩系, 被认为是一重要的界线事件层。

黑色泥质磷块岩位于下寒武统牛蹄塘组底部的黑色含碳酸盐泥质硅质岩之上, 属于沉积期和成岩期阶段。黑色岩系成岩成矿阶段不同, 矿物组合亦不同。矿物的标型特征反映黑色岩系镍钼矿床的成因与介质流体的环境^[1,3-8,11]。本文以电子探针分析为手段, 对湘黔地区下寒武统黑色岩系型镍钼矿

床中的磷结核成分特征进行了初步研究。

1 磷结核地质特征

贵州超大型的织金磷矿和湖南张家界的天门山多金属矿, 其有用组分都赋存在磷酸盐地层中。在贵州遵义中南村和湖南张家界镍钼矿床的牛蹄塘组底部发育有稳定分布的磷结核层。磷结核颜色相对较浅, 呈深灰色。大小一般为 1~4 cm, 最小者不足 1 cm, 最大者可超过 6 cm。有的与外部粘土质分野清晰, 表面光滑; 有的表面具有葡萄状小突起, 手感粗糙; 有的聚集成群构成连生体; 有的则与外部粘土质结合紧密, 无法剥离。

在镜下可见(图 1), 生物体磷酸盐化的程度差异很大, 有的已完全磷酸盐化, 有的只在边缘或内部略有磷酸盐化作用的现象, 有的大部分已转变成磷酸盐, 只在中心存在少量的有机质。形状多为椭圆状、球状、透镜状、扁平状或不规则状。磷结核形成于早期成岩阶段。成岩作用早期以形成磷质结核和

收稿日期: 2008-12-01; 改回日期: 2010-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(40073012)、国家重点基础研究发展规划项目(G1998040800)、国土资源大调查项目(199910200264, 20001020223023, 200313000068-02)资助。

作者简介: 江永宏(1973-), 男, 安徽庐江人, 助理研究员, 博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, 从事地质调查、矿床成因矿物学与生命成因矿物学研究。通信地址: 北京市西城区阜外大街 45 号中国地质调查局发展研究中心; 邮政编码: 100037; E-mail: jacky.kat@sina.com

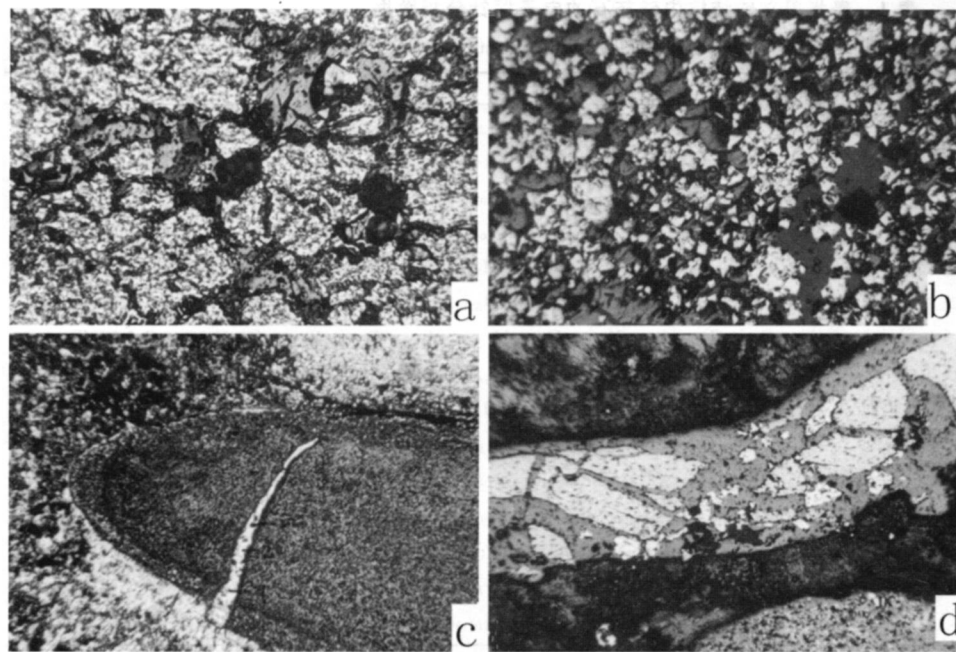


图 1 湘黔地区不同成矿阶段和磷结核高分辨率图像

Fig. 1 The photograph of the different mineralization stages and phosphate nodule in Hunan-Guizhou Area

反射光照相: a. 粗粒硫化物(DS13A, 20×10) b. 细粒硫化物(DS13A, 20×10)
c. 磷结核(T1-1, 5×10) d. 硫化物-方解石脉(DS13C, 20×10)

钙质结核为特征, 晚期形成极细小的硫化物方解石或硫化物羟磷灰石短脉。磷结核主要由磷灰石和石英组成, 并含有方解石和粘土矿物、重晶石、有机质和黄铁矿^[2]。磷灰石主要出现在黑色岩系形成与演化的成岩期, $\text{pH} > 7.8$, $\text{Eh} = -0.3 \text{ V}$, 其矿物组合包括: 磷灰石、方解石、铁白云石、胶磷矿、重晶石、石膏、黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、砷黝铜矿、硫钼矿、辉砷镍矿、辉镍矿、针铁矿、碳沥青、石英、二硫化镍矿。

2 磷灰石矿物标型特征

2.1 磷灰石化学成分特征

采用电子探针分析法, 对 2 个磷结核光薄片样品中磷灰石的 20 个点位(图 2, 图 3)进行分析, 化学成分有 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Au , Ag_2O , CuO , Pt , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Ce_2O_3 , Sm_2O_3 , Cr_2O_3 (表 1)。

从表 1 可见, 磷灰石中 Na^+ , Fe^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} , Ce^+ , Cr^{3+} , Ti^{4+} 含量较高, 并且均显示了异常丰富的组合类型, 如 Na^+ 和 LREE。它们的离子半径与晶格的 Ca^{2+} 半径相近, 容易取代 Ca^{2+} 而进入磷灰石晶格, 而 Cr^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} , Ni^{2+} 反映了矿物组

合中有粘土矿物或硅质矿物(如燧石), 因为 Ni , Cr 与粘土矿物有关, 而 V , Ti 与硅质矿物有关^[9]。

2.2 磷灰石晶体化学特征

根据磷灰石的晶体化学式 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, 采用 13 个氧原子法计算本文磷结核中磷灰石晶体化学式, 结果见表 2。

从表 2 可见:

(1) $(\text{P}-3) \times 10$ 和 $(\text{Ca}/\text{P}-1) \times 10$ 分别反映磷的含量以及 Ca/P 比。通过等值线作图(图 2, 图 3), 可清楚地看到在 1/4 大小的横剖面上, 存在着单核或双核沉积中心, 结核的内部构造类

型为不规则纹层状。

(2) Ca/P 比值的变化范围为 1.36~1.710, 平均值为 1.605, 略低于羟磷灰石的理论值(1.667), 也比现代生物磷灰石(1.649~1.665)略低^[10], 而远低于化石磷灰石的理论值(1.821~2.155)和碳氟磷灰石(2.99), 说明磷结核中磷灰石类型为羟磷灰石, 其他离子如 CO_3^{2-} , F^- 对 PO_4^{3-} 的置换不多。

2.3 磷灰石中贵金属元素含量特征

从磷灰石中贵金属元素分析结果(表 3)可见:

(1) 磷结核从边部到中心的贵金属元素, 其活性元素相对惰性元素的参数(Pd/Pt , Ag/Au 和 TD/SUHR)呈现同样的变化趋势。过去的文献揭示, 在水热流体系统中 Pd 相对于 Pt , Ag 相对于 Au , Pt 和 Pd 相对于 Os , Ru , Rh , Ir 是更为活性的^[2, 3, 12, 13]。

(2) 磷结核的外层是相对活性的元素, 核部显示相对惰性的元素, 部分相对活性的元素(如 Pt , Pd , Ag)向外层发生初步迁移。分析结果显示, 8 个贵金属元素, 除了 Ru , Ir 在结核中局部富集外, 其他成分(主要是高成分元素)从核部主要向页岩以及向外层增加, Pt , Pd , Au 和 Ag 的高成分元素在变化趋势中是更规则的。

表 1 贵州遵义磷结核中磷灰石的电子探针分析数据

Table 1 The EPMA analysis of minerals in the phosphate nodules at Zunyi, Guizhou Province

成分	ZN16-1	ZN16-2	ZN16-3	ZN16-4	ZN16-5	ZN16-6	ZN16-7	ZN16-8	ZN16-9	ZN16-10
TiO ₂					0.44	0.33	0.42			
Al ₂ O ₃	0.37	0.17	0.15	0.16	0.47	0.35	0.14	0.42	0.23	0.17
FeO	0.25	0.32	0.02	0.20	0.51	0.44	0.47	0.49	0.12	0.22
NiO										0.65
MnO				0.03						
MgO										
CaO	54.37	54.57	54.30	55.60	52.64	53.61	53.31	53.60	54.74	55.55
Na ₂ O				0.26				0.35		
K ₂ O			0.03	0.07	0.04	0.08	0.03	0.04		0.06
P ₂ O ₅	42.02	42.52	41.91	41.15	41.43	41.51	41.59	41.90	42.74	41.80
La ₂ O ₃	0.15	0.62			0.68		0.79		0.67	
Nd ₂ O ₃				0.28					0.29	
Ce ₂ O ₃	0.15	0.21	0.11		0.39		0.39			
CuO					0.17					
Cr ₂ O ₃	0.18	0.11	0.10		0.41	0.21	0.22	0.13		
V ₂ O ₅								0.03		
Sm ₂ O ₃					0.32	0.47				
总量	97.48	98.52	96.62	97.76	97.50	96.99	97.34	96.96	98.80	98.45
成分	ZN16-11	ZN16-12	ZN16-13	ZN16-14	ZN16-15	ZN16-16	ZN16-17	ZN16-18	ZN16-19	ZN16-20
TiO ₂	0.17	0.10						0.28		
Al ₂ O ₃	0.20	0.12		0.19						0.05
FeO	0.35	0.39	0.19	0.07	0.09				0.40	0.68
NiO			0.46							0.32
MnO					0.15				0.24	
MgO										
CaO	54.04	54.00	54.00	54.93	54.77	54.17	53.01	53.69	53.17	53.55
Na ₂ O	0.73		0.84	0.10	0.19		0.81	0.32	1.01	
K ₂ O			0.00	0.00	0.07	0.06		0.11	0.07	0.14
P ₂ O ₅	41.63	42.91	42.50	42.48	42.79	43.14	41.60	42.46	42.04	41.62
La ₂ O ₃	0.69				0.28	0.27	0.85			0.46
Nd ₂ O ₃										
Ce ₂ O ₃			0.45			0.01	0.81			0.09
CuO										
Cr ₂ O ₃			0.14	0.05	0.11	0.14	0.27			
V ₂ O ₅	0.08	0.15	0.07			0.12			0.05	0.08
Sm ₂ O ₃	0.33					0.12	0.37	0.34	0.60	
总量	98.22	98.55	98.66	97.74	98.45	98.03	97.71	97.20	97.57	96.99

测试单位: 中国地质大学(北京)地质实验中心电子探针室(2003)。

仪器型号: EPMA-1600 电子探针仪, 实验条件 15 KV, 7 nA, 束斑大小为 1 μm。

3 成因分析

(1) 一般认为, 在湘黔地区寒武纪浅海陆棚相沉积区域, 近海区域底流水盆地内的受限循环水体伴随着丰富的有机质的腐败, 产生了一个无氧环境, 细菌释放 PO₄³⁻, NH₄⁺ 和 HS⁻。在有些地点 pH 值高(7.2 ~ 9), 将有助于从沉积物中将 Si 活化出来, 在接近 NH₄⁺ / NO₃⁻ 氧化还原界面的深度(可能接近沉积物/水的界面), pH 值降为 6 ~ 7.5。从碱性环境

向弱酸性环境转变, 细晶磷灰石开始沉积, 有时伴随着石英的沉积, 当有机物被交代时, 微细的微体化石结构通常被保存下来。

(2) 磷结核从边部到中心的贵金属元素的变化趋势, 说明铂族元素的超常富集只能归因于携带海底岩石物质的热水作用^[4]。

(3) 结核的剖面成分分析显示存在着单核或双核沉积中心, 结核的内部构造类型为不规则纹层状, 反映底流水体相对均一的动态振荡, 生物化学沉积环境的持续稳定^[8]。

表 2 磷结核中磷灰石的晶体化学数据

Table 2 The crystal formula data of minerals in the phosphate nodules from Guizhou Province

晶体化学式		A1	A2
ZN16-1-1	(Ca _{5.092} Al _{0.038} Fe _{0.029} Cr _{0.013} La _{0.005} Ce _{0.005})5.182P _{3.109} O ₁₂ (OH)	1.09	6.378
ZN16-1-2	(Ca _{5.063} Fe _{0.047} Al _{0.017} La _{0.020} Ce _{0.007})5.154P _{3.117} O ₁₂ (OH)	1.17	6.243
ZN16-1-3	(Ca _{5.131} Al _{0.016} Cr _{0.007} Fe _{0.003} Ce _{0.003} K _{0.003})5.163P _{3.129} O ₁₂ (OH)	1.29	6.398
ZN16-1-4	(Ca _{5.234} Na _{0.042} Fe _{0.030} Al _{0.017} Nd _{0.008} K _{0.007})5.338P _{3.061} O ₁₂ (OH)	0.61	7.099
ZN16-1-5	(Ca _{4.935} Fe _{0.075} Al _{0.048} Ti _{0.029} Cr _{0.028} La _{0.021} Cu _{0.011} Ce _{0.011} Sm _{0.009})5.167P _{3.07} O ₁₂ (OH)	0.7	6.075
ZN16-1-6	(Ca _{5.047} Fe _{0.063} Al _{0.036} Ti _{0.022} Cr _{0.013} Sm _{0.011} K _{0.009})5.201P _{3.088} O ₁₂ (OH)	0.88	6.344
ZN16-1-7	(Ca _{5.014} Fe _{0.069} Ti _{0.028} La _{0.025} Al _{0.015} Ce _{0.013} K _{0.003})5.167P _{3.091} O ₁₂ (OH)	0.91	6.221
ZN16-1-8	(Ca _{5.023} Fe _{0.072} Na _{0.059} Al _{0.043} Cr _{0.010} K _{0.004} V _{0.002})5.213P _{3.102} O ₁₂ (OH)	1.02	6.193
ZN16-1-9	(Ca _{5.071} Al _{0.024} La _{0.022} Fe _{0.018} Sm _{0.008})5.143P _{3.128} O ₁₂ (OH)	1.28	6.212
ZN16-1-10	(Ca _{5.178} Ni _{0.047} Fe _{0.032} Al _{0.018} K _{0.006})5.281P _{3.079} O ₁₂ (OH)	0.79	3.662
ZN16-2-1	(Ca _{5.037} Na _{0.1234} Fe _{0.052} Al _{0.021} La _{0.021} Ti _{0.010} Sm _{0.009} V _{0.004})5.277P _{3.066} O ₁₂ (OH)	0.66	6.429
ZN16-2-2	(Ca _{4.976} Na _{0.147} Al _{0.012} Fe _{0.056} V _{0.008} Ti _{0.007})5.206P _{3.125} O ₁₂ (OH)	1.25	5.923
ZN16-2-3	(Ca _{5.026} Na _{0.142} Fe _{0.031} Ni _{0.031} Ce _{0.010} Cr _{0.009} V _{0.004})5.253P _{3.125} O ₁₂ (OH)	1.25	5.026
ZN16-2-4	(Ca _{5.118} Na _{0.021} Al _{0.021} Fe _{0.010} Cr _{0.003})5.173P _{3.128} O ₁₂ (OH)	1.28	6.362
ZN16-2-5	(Ca _{5.081} Na _{0.031} Fe _{0.014} Mn _{0.011} K _{0.009} La _{0.009} Cr _{0.007})5.162P _{3.162} O ₁₂ (OH)	1.62	6.069
ZN16-2-6	(Ca _{5.031} Cr _{0.009} La _{0.008} V _{0.007} K _{0.007} Sm _{0.004} Ce _{0.003})5.0627P _{3.166} O ₁₂ (OH)	1.66	5.891
ZN16-2-7	(Ca _{5.018} Na _{0.138} La _{0.032} Ce _{0.027} Cr _{0.019} Sm _{0.012})5.246P _{3.112} O ₁₂ (OH)	1.12	6.125
ZN16-2-8	(Ca _{5.039} Na _{0.055} Ti _{0.021} Sm _{0.011} K _{0.011})5.137P _{3.148} O ₁₂ (OH)	1.48	6.007
ZN16-2-9	(Ca _{4.987} Na _{0.171} Fe _{0.059} Sm _{0.018} Mn _{0.016} K _{0.007} V _{0.001})5.259P _{3.114} O ₁₂ (OH)	1.14	6.015
ZN16-2-10	(Ca _{5.042} Fe _{0.095} Ni _{0.023} K _{0.016} La _{0.015} V _{0.004} Ce _{0.003})5.198P _{3.096} O ₁₂ (OH)	0.96	6.286

注: A1 为(P- 3) × 10 的计算值, A2 为(Ca/P- 1) × 10 的计算值。

表 3 磷结核中贵金属元素分析结果

Table 3 The noble metal element analysis of the phosphate nodule

分析项目	DS14			ZT05		
	核部	边缘	页岩(2)	核部	边缘	页岩(2)
Os	0.010	0.010	0.052	0.064	0.031	0.140
Ru	0.003	0.001	0.003	0.037	1.240	0.040
Rh	0.001	0.001	0.003	0.005	0.009	0.014
Ir	0.006	0.005	0.002	0.006	0.100	0.043
Pt	0.015	0.019	0.045	0.058	0.180	0.240
Pd	0.015	0.036	0.100	0.046	0.340	0.380
Au	0.0467		0.171	0.109	0.174	0.349
Ag	2.47		10.2	27.9	56.7	97.6
PGE	0.050	0.072	0.203	0.216	1.900	0.856
Pd/ Pt	1.00	1.89	2.22	0.79	1.89	1.58
TD/SU HR	1.50	3.24	2.50	0.93	0.38	2.62
Ag/ Au	52.89		59.65	255.96	325.86	279.66

注: PGE. 铂族元素; TD. Pt, Pd; SU HR. Os, Ru, Rh, Ir; TD/SUHR. (Pt+ Pd)/(Os+ Ru+ Rh+ Ir)。

资料来源: 李胜荣(1994); 量的单位: $w_B/10^{-6}$ 。

(4)从磷灰石的 Ca/P 比值平均为 1.605 可以看出,比羟磷灰石的理论值(1.667)略低,也比现代生物磷灰石(1.649~ 1.665)略低,而比碳氟磷灰石

(2.99)更低,说明磷结核中磷灰石类型为羟磷灰石,成因类型应为生物化学沉积型。

[11] Coveney Jr R M, Murowchick J B, Grauch R I, *et al.* Field relations, origins and resource implications for platifeous molybdenum-nickel ores in black shales, South China[J]. *Exploration and Mining Geology*, 1992, (1): 21-28.

[12] Keays R R, Nickel E H, Groves D I, *et al.* Iridium and palladium as discriminants of volcanic-exhalative, hydrothermal, and magentic nickel sulfide mineralization[J]. *Economical Geology*, 1982, 77: 1535-1547.

[13] William F Rowell, Alan D Edgar. Platinum-group element mineralization in a hydrothermal Cu-Ni sulfide occurrence, Rathbun Lake, northeastern Ontario[J]. *Economic Geology*, 1986, 81: 1272-1277.

PRELIMINARY STUDY ON COMPOSITION OF PHOSPHATE NODULE IN
LOWER CAMBRIAN BLACK-ROCK-SERIES-HOSTED Ni-Mo
DEPOSITS IN HUNAN-GUIZHOU AREA

JIANG Yong-hong

(The Development and Research Center of China Geological Survey, Beijing 100037, China)

Abstract: Composition of phosphate nodule in Lower Cambrian black-rock-series-hosted Ni-Mo deposits in Hunan-Guizhou area is analyzed by electronic probe. Analytical result of twenty apatite samples shows Ca/ P ratio in range of 1.36~ 1.710 and the average of 1.605 and the apatite belongs to bio-chemically deposited hydroxylapatite. Content of Na^+ , Fe^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} , Ce^+ , Cr^{3+} , Ti^{4+} is relatively higher in the nodule with various element combinations, such as Na^+ and LREE. On the 1/4 cross section of the phosphate nodule, two nucleis and single nuclei of sedimentary center exist with irregular lamina structure. From the rim to the center of the phosphate nodule parameter of the relative active noble metal elements and relative inert (Pd/Pt, Ag/Au, TD/SUHR) change in the same tendency. In the outer layer are the relative active elements and toward to the center the relative inert. Some relatively active elements (Pt, Pd, Ag) mobile toward the outer layer. The abnomal enrichment of PGE is attributed to the hot water transportation of rock materials at the sea floor.

Key Words: Hunan and Guizhou area; phosphate nodule; hydroxylapatite; noble metal; biochemistry deposition