

# 黔中陡山沱期磷块岩成因的系统研究

杨卫东 曾允孚

(成都地质学院沉积地质矿产研究所)

**提要** 黔中成磷区是中国南方陡山沱成磷期磷块岩矿床的重要组成部分。包括瓮福、开阳两个大型磷块岩矿床和若干中小型磷矿床。本文从磷的来源、沉积和富集 3 个方面系统地揭示了该区磷块岩的成因。稀土元素分析表明,磷可能来自同期海底火山喷发物。海洋地球化学、生物化学及磷块岩的组构研究证明,藻类动物的吸收和固定作用是磷质沉积的主要途径。磷的富集的多阶段、多因素的,经历不同的富集阶段(或方式)形成不同的磷块岩类型。

**主题词** 黔中 磷块岩矿床 磷的来源 磷的沉积 磷的富集

**第一作者简介** 杨卫东 男 28 岁 博士 矿床沉积学

## 一、引 言

磷块岩既是一种沉积岩,又是一种沉积矿产。因此,研究它既有沉积地质学意义、又有重要的经济价值。

本文以前人的研究成果为起点,以黔中陡山沱期磷块岩为“解剖”对象,从磷的来源、磷的沉积和磷的富集三个方面系统地揭示了磷块岩的形成机制。

研究区位于贵州省息峰、开阳、瓮安、福泉、遵义、湄潭和余庆等县境内(图 1)包括瓮福、开阳两个大型磷块岩矿床和若干中小型磷矿床。矿层均赋存于陡山沱组。瓮福磷矿分上下两矿层,矿层之间和之下主要是白云岩。两矿层总厚度数米至十余米不等。开阳磷矿只有 1 层矿,矿层之下是石英砂岩。矿层厚 4~7m。

磷块岩的主类型有砂屑磷块岩(图版 I, 1)叠层石(包括层纹石)磷块岩(图 I, 2、3、4)和藻球粒磷块岩(图版 I, 5)。沉积相分析表明,较富的磷块岩均形成于浅水台地边缘带的潮下至潮间较高能环境。

## 二、磷的来源

本文所研究的磷的来源是指磷块岩矿床成矿物质——磷的来源母体,这是磷块岩成因研究的重要方面之一。研究区内的磷块岩矿床都是海相沉积的,因此,研究其磷的来源,首先要了解海洋中磷的来源问题。

根据磷的地球化学循环(图 2),海洋中的磷有以下三种来源:

- 1、陆源 即大陆通过地表径流、地下径流、冰川及海岸侵蚀向海洋提供的磷质;
- 2、火山源 即海底火山喷发的汽液和碎屑物质向海洋提供的磷质;
- 3、空源 即大气中尘埃和宇宙物质向海洋提供的磷质。



表1 工作区及邻区有关岩石稀土元素含量表  
Table 1 The result of analysis of REE in study area

样号	岩性	取样地点及层位	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Ln	Y
1	HH-1	凝灰岩 源陵凉水井 陡山沱组	35.4	70	12.4	37.4	9.8	2.3	10.4	2.1	12.4	2.9	10.4	1.6	9.4	1.6	112
2	H-A <sub>1</sub>	粉砂岩 开阳磷矿 板溪群	25.0	68.0	9.4	26.0	5.2	0.92	4.2	1.1	5.1	1.2	3.6	0.72	3.1	0.8	28
3	m-3-2	紫色页岩 开阳磷矿 南沱组	35.4	80.0	11.4	32.0	7.8	1.22	4.8	1.0	5.5	1.0	3.3	0.56	3.7	0.53	27.6
4	S-I	含砾页岩 遵义松林 南沱组	31.4	81	11.5	30	7.3	1.3	4.6	1.1	5.8	1.1	3.5	0.6	3.6	0.62	30.8
5	H-1-2	粉砂黑页岩 湄潭黄连坝 陡山沱组	19.9	40.0	6.6	22	5.3	1.2	3.4	0.68	3.3	0.6	1.9	0.4	1.6	0.2	19.6
6	1-4-A	白云岩 瓮福磷矿 陡山沱组	11.6	28.6	3.2	10.6	3.0	0.45	1.7	0.4	2.0	0.5	1.2	0.2	1.4	0.2	12.6
7	1-15-B <sub>4</sub>	磷块岩 瓮福磷矿 陡山沱组	30.0	43.0	8.4	38.0	10.2	1.93	11.4	1.8	10.8	2.0	6.0	0.88	4.6	0.66	86
8	2-9-A	磷块岩 瓮福磷矿 陡山沱组	11.6	28.0	3.5	17.6	5.8	11	5.6	0.89	5.6	1.1	3.0	0.48	2.5	0.3	46
9	8-2-A <sub>3</sub>	磷块岩 瓮福磷矿 陡山沱组	9.7	28.6	2.8	17.3	4.6	0.98	4.7	0.92	3.4	0.88	2.0	0.36	1.4	0.3	30.6
10	X-2-2	磷块岩 开阳磷矿 陡山沱组	13.0	34.6	3.7	18.0	4.6	0.98	4.9	0.84	5.6	1.2	3.7	0.54	3.2	0.3	48.0
11	W-R	磷块岩 开阳磷矿 陡山沱组	6.2	11.0	0.8	5.3	2.0	0.32	1.3	0.3	1.5	0.4	1.1	0.2	1.0	0.2	15.0

轻重稀土元素之比,特别是总轻稀土元素与总重稀土元素之比,是重要的判别标志。由表2所列数据可知,磷块岩总轻重稀土元素比值介于1.03~1.43之间,与同期海底喷发的凝灰岩总轻重稀土元素比值(1.03)接近,与其他样品总轻重稀土元素比值(2.81~3.93)相差甚远。这说明前二者关系密切。

表2 轻重稀土元素比值  
Table 2 LREE / REE ratio

样号	岩性	$\sum Ce / \sum y$	La / yb	Ce / yb
1	HH-1 凝灰岩	1.03	2.42	1.51
2	1-1-A <sub>4</sub> 凝灰质粉砂岩	2.81	4.79	4.43
3	m-3-2 紫色页岩	3.93	7.51	6.97
4	S-I 含砾页岩	3.14	5.18	4.55
5	H-1-2 粉砂质黑色页岩	3.00	7.39	5.05
6	1-4-A 白云岩	2.84	4.92	4.13
7	1-15-B <sub>4</sub> 藻球粒磷块岩	1.05	3.87	1.89
8	2-9-A 砂屑磷块岩	1.03	2.75	2.26
9	8-2-A <sub>3</sub> 砂屑磷块岩	1.43	4.11	4.12
10	X-2-2 层纹石磷块岩	1.10	2.41	2.30
11	W-1 叠层石磷块岩	1.19	3.68	2.22

利用稀土元素所作的样品聚类分析(图3)从正反两方面进一步证实了这种关系。从反面来看,所有磷块岩样品都与较老地层样品的稀土元素没有相似性(相似系数为负值)。说明磷块岩中的稀土元素与后者不同源,也说明磷块岩中的磷不是来自这些老地层构成的大陆。从正面来看,磷块岩样品恰与同期海相凝灰岩聚为一类(最达相似系数达0.84)。说明两者的稀土元素具有“同源”性,进而证明构成磷块岩的磷来自同期海底火山喷发物。以现代海洋的实际情况来看,虽然陆地向海洋提供磷质的绝对量最大,但多以悬浮形式存在;宇宙物质和大气尘埃向海洋提供的磷质最小且也多以悬浮形式存在;只有海底喷发物向海洋提供的磷质容易以溶解状态存在。而只有溶解状态的磷,才有可能在一定条件下聚集成矿。因

此, 笔者认为上述结论是可信的。

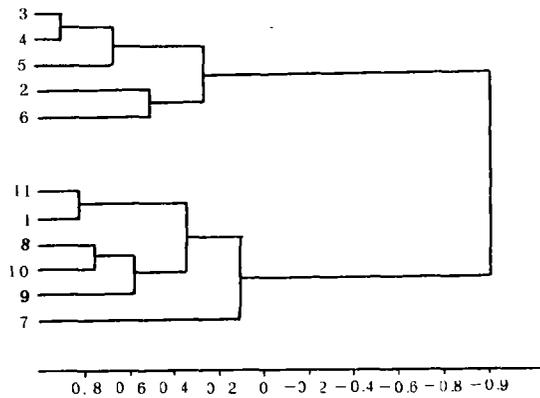


图3 桥上样品聚类枝状图

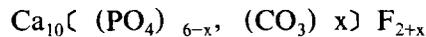
Fig 3 The map of categorized analysis

### 三、磷的沉积

磷的沉积是指磷从海水转移到沉积物中的过程。磷的沉积方式是长期争议的问题, 焦点是“化学沉磷”与“生物沉磷”之争。持化学沉磷观点者认为, 磷是以化学或生物化学方式沉淀海底的; 持生物沉磷观点者则认为磷是在生物的直接参与下沉积的。

这里试图通过对海洋地球化学、生物化学和研究区磷块岩具体特点的分析来深入探讨这一问题。

众所周知, 构成海相沉积磷块岩的磷酸盐矿物都是含碳的氟磷灰石 (即碳氟磷灰石), 化学通式可表示为:



其中,  $\text{Ca}^{2+}$  可被  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等部分取代;  $\text{PO}_4^{3-}$  可被  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等部分取代;  $\text{F}^-$  可被  $\text{OH}^-$  等部分取代。

Vieillard (1984) 研究表明, 碳氟磷灰石  $\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{CO}_3)_{0.5}] \text{F}_{2.5} + 11\text{H}^+ \rightarrow 10\text{Ca}^{2+} + 5.5\text{H}_2\text{PO}_4^- + 0.5\text{CO}_3^{2-} + \text{F}^-$  在  $25^\circ$  时的平衡常数 (K) 为  $5.01 \times 10^{13}$ ; 而相同条件下, 平均海水的相应离子的活度积 (Q) 只有  $4.37 \times 10^5$ 。

K 大于 Q, 说明这种磷酸盐矿物不可能从一般海水中化学沉淀。由于 K 比 Q 大得多 ( $K/Q = 1.15 \times 10^8$ ), 即使较富磷的海水, 碳氟磷灰石从中化学沉淀也是困难的。

另据陈友明等 (1984) 的实验研究, 沉淀单一的磷酸盐矿物, 需要较高的  $\text{P}/\text{Ca} < 1/5$  时, 固相组分已不再是单一的磷酸盐矿物, 而有大量碳酸盐矿物伴生。对于平均海水来讲,  $\text{P}/\text{Ca}$  比值只有  $2.77 \times 10^{-4}$ 。这表明海水磷酸盐矿沉淀析出的机率是非常小的即使有, 也是极其分散的。

再者 Baturin (1982) 在对现代海底磷块岩的系统调查中, 也没有发现直接从海水中沉淀出的磷酸盐矿物。

綜上述, 笔者认为在海相磷块岩的形成过程中, “化学沉磷”的可能性很小。

事实上, 磷是重要的生命元素之一。这除以磷酸钙 (或羟磷灰石) 的形式构成生物的硬体外, 还以酶、三磷酸苷、核酸和磷脂等有机形式参与构成生物的细胞组织。

调查表明, 海洋生物相对海水来说, 是磷的富集体。表 3 列出部分海洋浮游植物的含磷量。从中可以看出, 一些藻类的含磷量高达 2~3% (干重)。以兰绿藻的平均含磷量 0.8%

(干重)来计算,磷的富集程度比平均海(0.000088%, Vieillard, 1984)高出近5个数量级。事实上,磷源充足的情况下,这些低等生物的含磷量还会更高(Baturin, 1982)。

表3 海洋植物中磷的含量(干重)  
Table3 Contents of phosphorus of ocean plants

生物	P含量(%)	资料来源
兰绿藻	0.23~0.54	Vinogradov 1953
	0.8	Vinogradov 1953
	1.4	Parsons, et al 1961
绿藻	1.0~2.0	Krauss 1956
	2.7	Ketchum, et al 1949
	3.3	Parsons, et al 1961
硅藻	0.66	Riley, et al 1956
	0.83	Ketchum, et al 1949
	0.31~1.27	Vinogradov 1953
	0.4~2.0	Parsons, et al 1961
	0.57	Brandt, et al 1920
褐藻	0.57	Riley, et al 1956
	1.1~1.3	Parsons, et al 1961
	0.04~0.28	Vinogradov 1953
红藻	0.038~0.247	Vinogradov 1953
金藻	1.2~3.0	Parsons, et al 1961

富磷的藻类生物如果大量繁衍,并在适宜的条件下聚积海底,便有可能起磷沉积转移的作用。

研究区磷块岩,宏观上有大量磷质叠层石(图版 I, 2、3、4),微观下有丰富的藻类生物的球状体和丝状体(图版 I, 5、6)而且有机碳含量高(最高达 11.58%)。这些事实都说明,沉磷期藻类生物是极其繁盛的。藻类生物能量转换和细胞分裂都离不开磷。因此,它们不断地吸收固定海水中分散的无机磷,并通过氧化磷酸化作用(Oxidative phosphorylation)和光合磷酸化作用(photophosphorylation)转化为有机磷储存在机体中。随着藻类生物的生长或死亡,其中的磷便作为机体的一部分沉聚海底,从而完成磷的沉积转移。

#### 四、磷的富集

磷沉积海底时还是相当分散的,因此要形成具有工业意义的磷块岩矿床,进一步的富集作用是不可缺少的。研究表明,磷的富集不是一个简单的过程,而是一个多因素多阶段的复杂过程。按富集作用发生的阶段,可分为原生富集和次生富集。前者指含磷沉积物固结成岩之前所发生的富集作用;后者指磷块岩形成后所发生的再富集作用。

磷作为藻类生物的组成部分沉聚海底后,随着藻体的分解,有机磷又分解为无机磷释放在孔隙水中。藻体的不断分解会使孔隙水中磷的浓度逐渐提高。当孔隙水中磷的含量超过碳氟磷灰石的平衡浓度时,就会使碳氟磷灰石发生过饱和沉淀。这一过程,笔者称之为化学富集。研究区的硅质胶状磷块岩和颗粒磷块岩中磷质亮晶胶结物就是这种富集作用的直接结果。

含磷沉积物在波浪、潮汐、底流或风暴的作用下, 遭受机械改造, 导致磷的物理富集。机械改造之所以导致磷酸盐富集, 原因在于: 一方面它能使含磷沉积物中细悬浮组分 (主要是非磷酸盐组分) 簸选走; 另一方面, 由于磷酸盐矿物较碳酸盐矿物和常见陆源矿物比重大, 因此, 机械改造能使磷酸盐颗粒与非磷酸盐颗粒发生重力分异 (图 4)。研究区广泛分布的砂屑磷块岩 (图版 I, 1) 就是物理富集作用的产物。

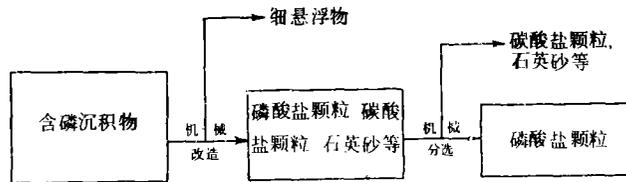


图 4 磷酸盐物理富集过程示意图

Fig.4 Sketch map to showing physicoy enrichment process of phosphorite

磷的生物富集表现在两个方面, 一是藻类生物对磷酸盐颗粒的捕获和粘结作用; 二是在酶菌生物作用下, 藻体的磷酸盐化作用。两个方面联合作用的结果形成叠层石磷块岩 (图版 I, 2、3、)。

次生富集在研究区也是不容忽视的一个方面, 因为磷矿床中次生富集现象是普遍的。如瓮福磷矿, 近地表矿石一般都比地下深部矿石品位高出 3~5%, 有些地方甚至高出 10% 以上 (表 4)。

表 4 瓮福磷矿深部、浅部矿石平均品位对比表

Table 4 Comparison of average grade between upper and lower ore beds in Wengfu phosphorite deposit

矿段及矿层	穿岩洞矿段下矿层		英坪矿段 (上矿层)		小坝矿段 (上矿层)	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO
近地表	27.93	1.05	38.50	0.25	32.77	3.07
地下深部	25.50	2.65	26.00	4.00	25.12	5.42
相对差值	2.43	-1.60	12.50	-3.75	7.65	-2.35

磷的次生富集都伴有碳酸盐组分的减少 (表 4), 说明次生富集的主要原因是在地表或近地表条件下, 磷块岩中碳酸盐组分的淋失。众所周知, 大气淡水是偏酸性的 (pH=6.2±), 其中溶解了较多的 CO<sub>2</sub>。这种富含 CO<sub>2</sub> 的大气淡水渗流到磷块岩中, 使其中的碳酸盐组分溶解流失。随着碳酸盐组分不断被溶解流失, 磷酸盐组分自然相对富集。

次生富集减少了矿石中的碳酸盐组分, 同时也改善了矿石和物理性能 (变得疏松)。因此, 能大大地提高矿石质量。

## 五、结 语

通过上述讨论, 笔者得出如下结论:

1、轻重稀土元素之比和稀土样品的聚类分析表明, 研究区磷块岩矿床的成矿物质——磷可能主要来自同期海底火山喷发物;

2、海洋地球化学、生物化学和研究区磷块岩自身特点说明, 研究区磷块岩矿床中的磷是作为藻类生物的组成部分, 主要以有机形式沉聚海底的;

3、磷沉积海底后, 需经过一系列的富集作用才能形成具有工业意义的磷块岩矿床. 磷的富集是多阶段、多因素的, 经历不同的富集阶段(或方式)形成不同的磷块岩类型。

在课题研究和本文编写过程中, 得到夏文杰教授、李汉瑜教授、周茂基高级工程师和殷继成副教授等的热情指导和帮助, 这里谢意。

收稿日期 1988年2月6日

## 参 考 文 献

- (1) 曾允孚、杨卫东, 1987, 沉积学报, 5卷, 3期, 19-27页。
- (2) 周茂基等, 1984, 中国南方震旦纪的成磷环境和成磷作用, 第五届国际磷块岩讨论会文集2, 255-265页, 地质出版社。
- (3) Baturin, G.N., 1982, Phosphorite on the sea floor, p.5-53, p.219-229, Elsevier.
- (4) Vieillard, P., 1984, Thermochemical properties of phosphates, in Nriagu, J.D (ed); phosphate Minerals, p.171-186, Spring Verlag.

# SYSTEMATIC RESEARCH ON THE ORIGIN OF THE PHOSPHORITES OF DOUSHANTUO STAGE CENTRAL GUIZHOU, CHINA

**Yang Weidong Zeng Yunfu**

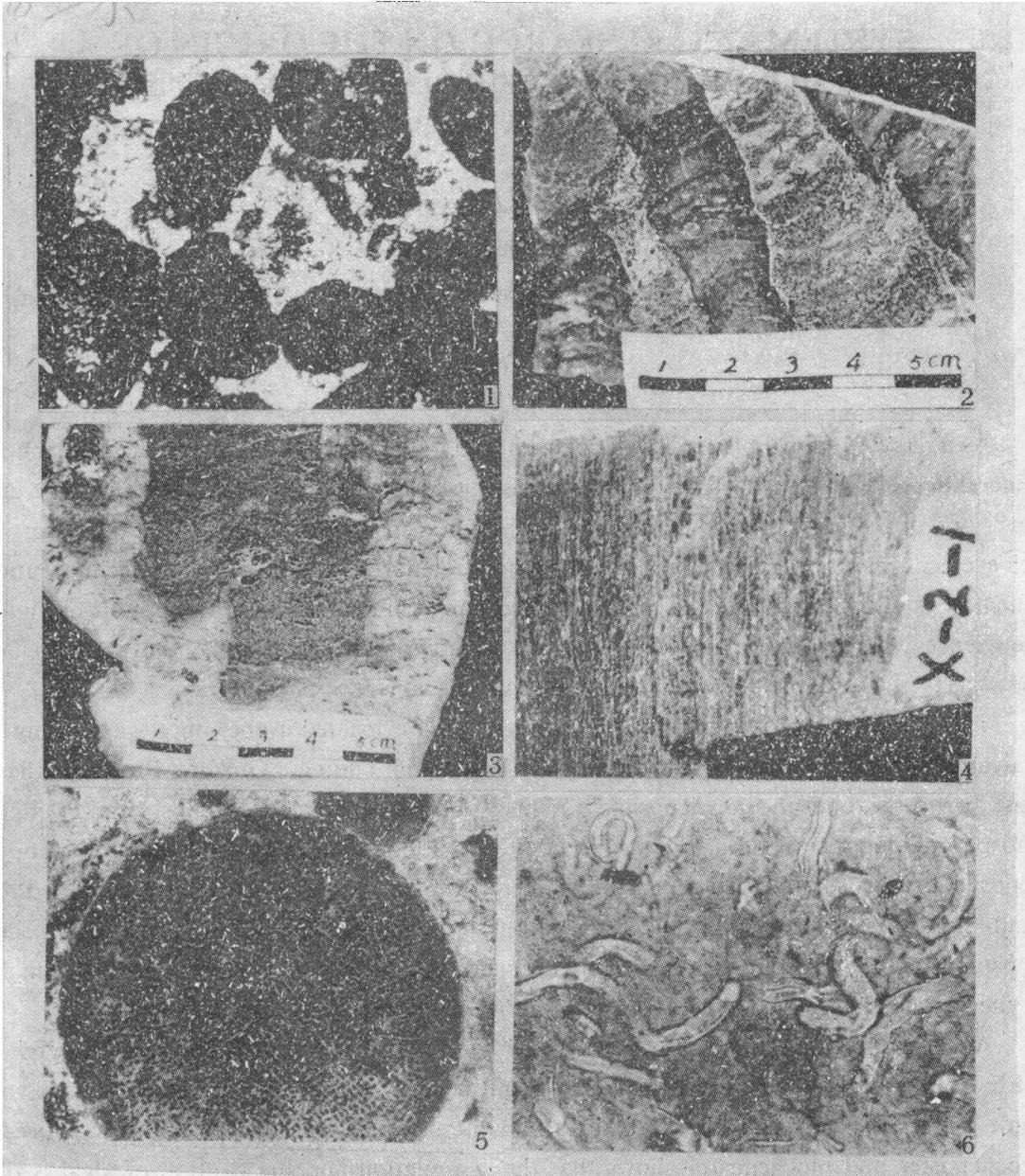
(Institute of Sedimentary Geology and Mineral Resources,  
Chengdu College of Geology, Chengdu.)

## Abstract

As a kind of sedimentary rocks the phosphorite is also regarded as a type of sedimentary mineral deposits so that the study on it is of petrological and economic significance. The origin is one of the most important subjects in phosphorite study. Taking the predecessors' achievements as starting points and the phosphorite deposits of Doushantuo Stage in Central Guizhou as "dissecting" objects and meanwhile using the theories and the methods of multiple sciences, this paper carried out a systematic study on the origin of the phosphorite from the aspects of the source, the deposition and the enrichment of phosphorus.

The Central Guizhou phosphorite-forming region is located in the counties of Xifeng, Kaiyang, Weng'an, Fuquan, Zunyi, Meitan and Yuqing, Guizhou Province where exist two large phosphorite deposits, namely Kaiyang phosphorite deposit and Wengfu phosphorite deposit, and a series of middle to small ones. They are important phosphorite deposits of Doushantuo Stage in the Upper Yangtze region and mainly composed of sand-sized intraclast phosphorite, stromatolite (stratifera) phosphorite and algal pellet phosphorite. The main phosphate-rich environments are intertidal to subtidal ones with high energy (shoals and algal reefs) on the shallow-water platform margin zone.

Analysis of REE, especially the LREE / HREE ratio and the categorized analysis of REE samples indicate that the phosphorus might be derived from the contemporaneous volcanic materials. The study of the textures and the compositions of phosphorites, ocean geochemistry and biochemistry shows that the assimilation and the fixation of algal is the most possible way of phosphorus deposition after which a series of enriching processes are required to form the phosphorite deposits being worth mining. The enriching processes are multistage and different enriching stages (or ways) lead to the formation of different types of phosphorites.



1. 云亮晶砂屑磷块岩, 正交偏光, 100 $\times$ , 瓮福磷矿 2 贝加尔叠层石磷块岩, 手标本, 开阳磷矿 3. 林内尔叠层石磷块岩, 手标本, 开阳磷矿 4. 层纹石磷块岩, 手标本, 开阳磷矿 5. 管孔藻屑, 单偏光, 450 $\times$ , 瓮福磷矿 6. 磷质藻丝体, 单偏光, 600 $\times$ , 开阳磷矿