

滇东地区下寒武统磷块岩的次生变化及其形成机制

黄 富 荣

(化工部化学矿产地质研究院)

内容提要: 滇东地区磷块岩在表生条件下所发生的一系列变化,是受其表生地球化学制约的,本文讨论了次生磷块岩的形成问题。

主题词: 风化磷块岩 次生磷灰石 表生地球化学 化学活性 晶胞参数 轻稀土富集型分布模式 水解

滇东地区下寒武统磷块岩资源丰富, P_2O_5 含量大于30%的露头长约200km, 占含矿层露头总长的54%, 富集深度为250—300m^[1]。因此,在国内占有重要地位, 历来受到研究者的重视, 发表了许多有价值的文献。滇东地区磷块岩的富矿主体是次生富集的, 然而对磷块岩在次生变化方面的论述至今所见无几。风化矿石与原生矿石有着完全不同的选矿工艺, 原生矿石需要浮选才能提高 P_2O_5 的品位, 而风化矿石只要经过简单地擦洗脱泥便可以获得理想的精矿。因此在重视风化磷块岩开发利用的同时, 有必要首先研究风化磷块岩的形成机制问题。

一、滇东地区的原生磷块岩

滇东地区具有工业价值的磷块岩矿床有三种型式: 纳章式、德泽式和昆阳式。其中前两种型式的磷块岩矿床没有显著的次生富集, 只有昆阳式磷矿由于围岩是碳酸盐, 在饱和 CO_2 大气降水的碳酸化作用下, 碳酸盐矿物淋失, 造成磷酸盐矿物的相对富集, 从而形成富磷矿石。

昆阳式磷矿(原生矿)由上、下矿层与夹层组成。下矿层为白云质磷块岩与硅质白云质磷块岩, 厚数米至30m, 夹层为水云母粘土岩, 厚0.5m—30m, 多为数米; 上矿层亦为白云质磷块岩, 厚10m左右。矿石构造为块状、条带状、条纹状, 条带和条纹多由碳酸盐矿物与磷酸盐矿物相间组成。矿石结构为碎屑结构, 内碎屑为砾屑、砂屑磷灰石集合体, 外来碎屑主要为石英砂屑和生物碎屑, 胶结物为白云石。矿石的化学组分特征是富钙镁(CaO 多为40%左右, MgO 为1—13%), 贫硅(SiO_2 7—23%)^[1]。

二、滇东地区磷块岩的次生变化

1. 碳酸盐矿物的淋失: 本区雨量充沛, 年平均降水量900mm左右, 集中分布于5—10月, 因此磷块岩遭受了以碳酸化作用为主的化学风化作用, 使得碳酸盐矿物变成为重碳酸盐

随水流失。

磷块岩由磷酸盐矿物、碳酸盐矿物和硅酸盐矿物所组成。由于碳酸盐矿物的淋失，相对提高了磷酸盐矿物的含量，这是风化富矿形成的根本原因。

碳酸盐矿物淋失后形成了“溶蚀孔”，矿石由块状构造变为“多孔状构造”，甚至常呈土状，条带、条纹状构造保存的也不完好。

由于碳酸盐矿物的淋失，不仅使矿石中的矿物含量和矿石构造发生了变化，而且化学组分上也发生了相应变化，可以利用化学分析结果定量地判别风化矿和原生矿。

磷酸盐矿物的主要化学组分是 P_2O_5 ，硅酸盐矿物的含量可以用H.P（酸不溶物）近似代表。由于风化矿石中碳酸盐矿物的淋失，使得 P_2O_5 和H.P这两种组分呈现良好的负相关关系，原生矿石则相反。在 P_2O_5 -H.P相关关系图中，前者位于图的右上方，并且成为线性相关点群，后者位于图的左下方，且相关很差（图1）^①。用一条直线便可以区分风化矿点群和原生矿点群，建立直线的回归方程便可以作为定量区分标志。同时可以看出，当H.P为一定值时，风化矿的 P_2O_5 含量要高于原生矿，这无疑是由于碳酸盐矿物淋失而有用组分相对富集的结果。

CO_2 的含量可以定量地判别风化矿和原生矿，据尖山矿区223个样品统计，原生矿 CO_2 含量大于5.5%，风化矿则小于5.5%

CaO/P_2O_5 也可以定量判别原生矿和风化矿，一般来说风化矿 CaO/P_2O_5 小于1.5，原生矿大于1.5。

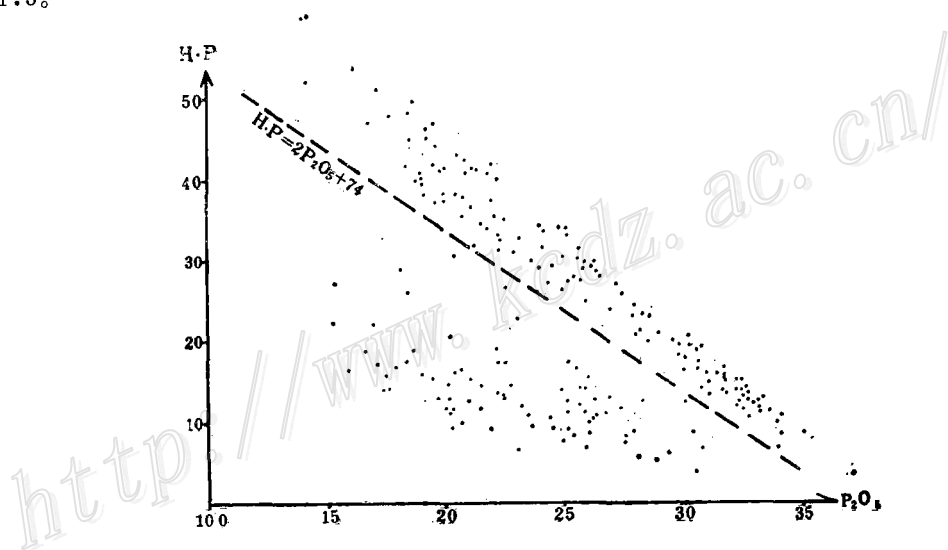


图1 P_2O_5 -H.P相关关系图
Fig.1. H.P- P_2O_5 correlogram.

大量的薄片观察表明，风化磷块岩中的碳酸盐矿物已经淋失殆尽。

2. 磷灰石的溶解：磷灰石的溶解表明矿石进入了强烈风化阶段。由于长期天然降水，同时天然水的pH值降低到一定程度时，磷灰石便会遭到溶解，形成次生磷灰石。

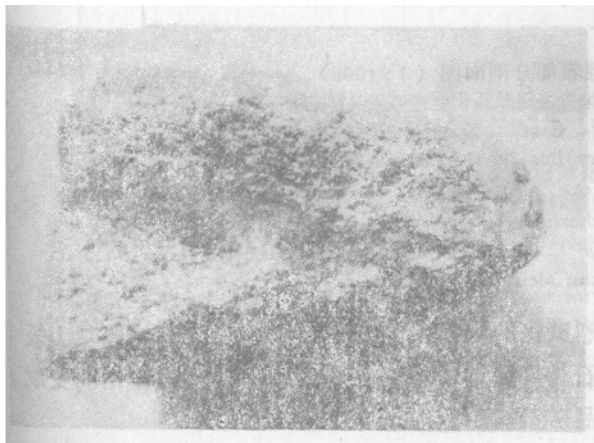
① 化工部化学矿产地质研究院，1989.11，尖山磷矿区风化矿开发研究报告

次生磷灰石是原生磷灰石溶解后再重新结晶的结果, 如果以化学方式沉淀结晶, 次生磷灰石可以呈纤维状、柱状、晶簇状等集合体沿孔隙壁生长, 或呈细脉; 如果胶体晶化, 则次生磷灰石呈葡萄状、皮壳状等集合体。

次生磷灰石与原生磷灰石的区别是晶胞参数 a_0 值增大, 原生磷灰石 $a_0 < 9.36 \text{ \AA}$, 次生磷灰石 $a_0 > 9.36 \text{ \AA}$ 。次生磷灰石的种属是氟磷灰石, 而原生磷灰石的种属则是微—低碳氟磷灰石^[2]。

磷灰石溶解后析出 PO_4^{3-} 的证据是充足的, 在强烈风化矿石的表面经常可以看到一种乳白色的沉淀(照片1), 这便是磷灰石的主要组分 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 分解以后生成的 $\text{CaCO}_3 \downarrow$, 与此相伴随的是银星石等铝磷酸盐矿物的出现, 这些矿物中的 PO_4^{3-} 便来自磷灰石的溶解。

由于磷灰石的溶解, 使得矿石在化学组分方面发生的变化是 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比值进一步降低, 可以用 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比值判别矿石是否进入了强烈风化阶段, $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比值小于磷灰石单矿物



照片1 (样号ZK2406-B₂) 强烈风化矿石表面的 $\text{CaCO}_3 \downarrow$, 中间为泥质条带

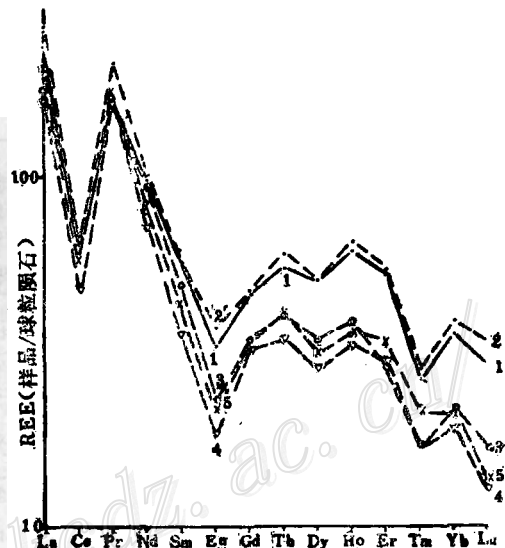


图2. 原生和强烈风化磷块岩中, 微—低碳氟磷灰石的稀土元素分布模式图

1—3、5—强烈风化: 1—G2206-A5-A6; 2—G101-A6-A11; 3—G101-A16; 5—TC801-A0; 4—TC14.1601-A1(原生)

Fig.2. Chondrite-normalized REE patterns of trace-low carbon-fluorine-bearing apatite from primary and strongly-weathered phosphorite.

1—3,5—Strongly weathered; 4—Primary.

分析值时, 表明磷灰石被溶解, 矿石遭到了强烈风化, 而且比值越小, 风化越强烈。

与原生磷块岩相比, 强烈风化磷块岩中磷灰石的稀土元素含量均有不同程度的富集, 但并不改变稀土元素的分布模式——Ce、Eu亏损轻稀土富集型分布模式(图2)。图2中的样品取自尖山矿区, 该矿区磷灰石单矿物 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比值为1.425(5个样品的化学分析结果与2个电子探针结果的平均值), 样品的 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比值: G2206-A5-A6为1.34, G101-A6-A11为1.35, TC801-A0为1.37, G101-A16为1.38, TC14.1601-A1为1.60。 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比值表明TC14.1601-A1为原生矿石, 其余样品为强烈风化矿石, 结合图2可见, 矿石风化越强

烈，矿石中磷灰石的稀土元素越富集，但分布模式并未改变。

由于强烈风化的标志是矿石矿物磷灰石遭到了溶解，而溶解以后以胶体或真溶液形式进行迁移，只有在适当的物理化学条件下，才有可能形成次生磷灰石，在一般情况下大都随水流失，这样，矿石中 P_2O_5 含量便会相应降低，因此造成了矿石的贫化。照片1便是一块Ⅳ级品矿石（表外矿石）。

强烈风化一般发生于地表，地表以下的矿石遭受有限的地下水的化学风化作用，很难达

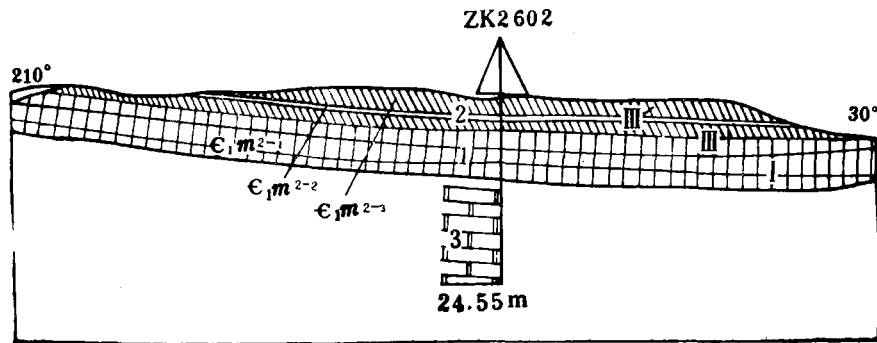


图3 尖山矿区26勘探线地表部分剖面图(1:1000)

(原生Ⅰ级品矿石长期暴露于地表经强烈风化变为Ⅲ级品矿石)

1—Ⅰ级品矿石；2—Ⅲ级品矿石；3—白云岩； $\epsilon_1 m^{2-1}$ 、 $\epsilon_1 m^{2-2}$ 、 $\epsilon_1 m^{2-3}$ —下寒武统梅树村组二段1、2、3层

Fig. 3. Surface profile along No. 26 exploratory line of the Jianshan ore district, showing the conversion of order I ore into order III ore as a result of long exposure and strong weathering.

1—Order I ore; 2—Order III ore; 3—Dolomite; $\epsilon_1 m^{2-1}$, $\epsilon_1 m^{2-2}$, $\epsilon_1 m^{2-3}$ —1st, 2nd and 3rd layer of 2nd Member of Lower Cambrian Meishucun Formation.

层位	柱状剖面	风化岩石
土壤	γ-γ-γ	腐植土
风化带	γ-γ-γ	硬壳石岩
	—	砂质粘土质磷块岩
	—	粘土质磷块岩
	—	硅质磷块岩
隔水层	—	粘土质磷块岩
	—	水云母粘土岩(夹层)
	—	砂质磷块岩
基岩	—	白云质砂质磷块岩
	—	磷质白云岩

图4 尖山矿区24勘探线地表水云母型风化壳剖面示意图

Fig. 4. Surface profile of hydromica type weathering crust along No. 24 exploratory line of the Jianshan ore district.

到强烈风化的程度。图3●表明地表以下的原生Ⅰ级品矿石长期暴露于地表，遭受到强烈风化作用而变成Ⅲ级品矿石。

3. 粘土矿物的生成和富集：次生磷块岩中的粘土矿物是风化作用的产物，不是沉积成因的粘土，其成分主要是伊利石，极少量的高岭石和海绿石。

根据尖山、晋宁矿区数百块薄片统计，粘土矿物在原生矿石中的含量不超过5%，在风化矿石中含量则为8—15%，部分地段高于25%，构成粘土质磷块岩。

直接暴露在地表的矿石中的多孔状、土状粘土质磷块岩构成风化壳的组成部分(图4)。这种风化壳似乎是滇东地区磷块岩所特有的水云母型风化壳。

由地下水进行的“深层风化作用”(A. И. Перельман)^[3]也造成了粘土的富集(图5)。图5反映的是由于断层 F_{2-2} 的作用使得上矿层中的地下水受到阻隔($\epsilon_1 m^{2-2}$ 为隔水层)，

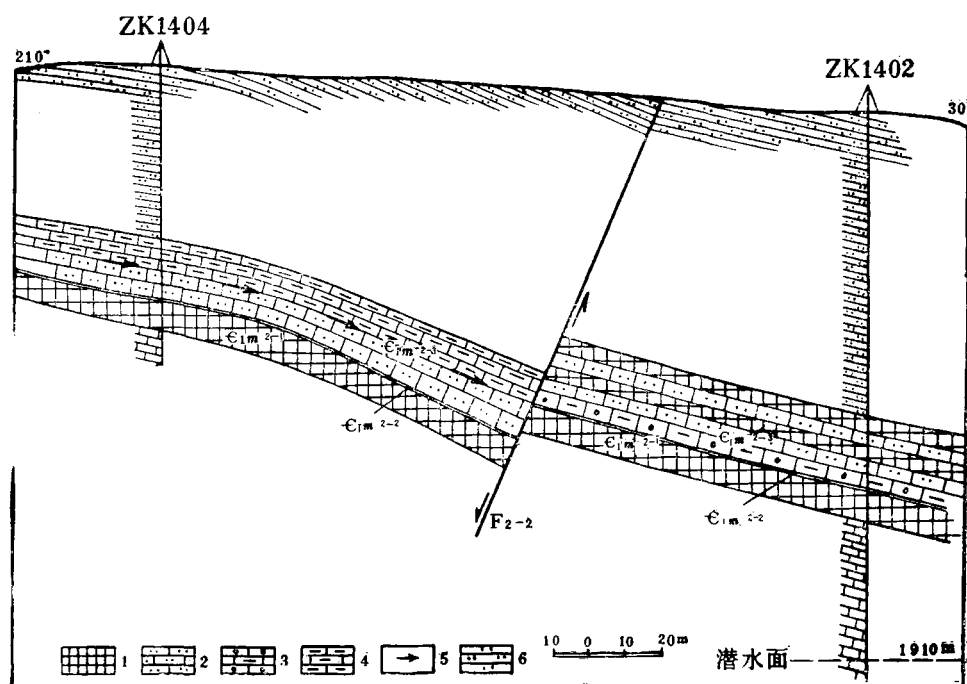


图5 深层风化作用模式图
(尖山矿区14勘探线剖面之一段)

1—白云质磷块岩；2—砂屑磷块岩；3—硅泥质磷块岩；4—粘土质磷块岩；5—地下水运移方向；6—砂岩；其他同图3

Fig.5. Part of the profile along No.14 exploratory line of the Jianshan ore district, showing model for deep weathering.

1—Dolomitic phosphorite; 2—Psammitic phosphorite; 3—Siliceous pelitic phosphorite; 4—Clay phosphorite; 5—Moving direction of groundwater; 6—Sandstone. Other symbols as for Fig.3.

于是断层下盘的 $\epsilon_1 m^{2-3}$ 夹有原生矿石(白云质磷块岩)，并且没有粘土质磷块岩，甚至没有含粘土质的矿石。而断层上盘的 $\epsilon_1 m^{2-3}$ 由于地下水不断地对其进行“深层风化”，造成粘土矿物的富集，形成了一定厚度的粘土质磷块岩。

4. 铝磷酸盐矿物、钙铝磷酸盐矿物的出现：银星石($Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$)呈针状、放射状集合体，薄片含量一般1—2%，极个别地方可以形成银星石岩。偶见板磷钙铝石、纤磷钙铝石。这些矿物一般出现于地表强烈风化矿石中的溶蚀孔洞里。

以上我们以矿物组分的变化为纲，叙述了滇东地区磷块岩由于风化作用所产生的各种变化，下面来分析这些变化的发生是必然的，是受其表生地球化学制约的。

三、滇东地区磷块岩的表生地球化学

在同样遭受天然水作用的情况下，碳酸盐的淋失要比磷酸盐的分解容易得多，

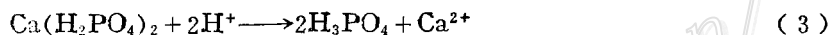
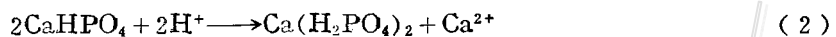
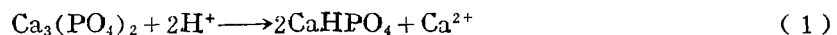
П. А. Удодов (1959) 提出了岩石矿物“化学活性”的概念，即矿物岩石与天然水相互作用的能力，这一性能可以用天然水与矿物、岩石相互作用时溶液的pH值变化来说明。作者

提出了两个指标: ①在 $\text{pH}=3$ 的酸性溶液中的化学活性 $\text{AK}(3.0)$; ②在 $\text{pH}=6.2$ 的蒸馏水中的化学活性 $\text{AB}(6.2)$ 。如果溶液中的 pH 值越大则矿物或岩石的活性越强。测试结果: 磷灰石的 $\text{AK}(3.0)=4.8$, $\text{AB}(6.2)=8.7$, 活性等级为IV; 白云石的 $\text{AK}(3.0)=5.5$, $\text{AB}(6.2)=8.9$ 活性等级为V^[3]。

在比较磷灰石和白云石与天然水作用的同时, 有必要引用 А. И. Перельман (1947、1962) 提出的“化学反应的抑制原理”, 即如果在表生过程中某一反应物的数量不足以进行一切可能发生的反应时, 则实际上只进行化学亲和力最大功突出(等压位最小)的反应。当耗尽不足的反应物以后, 将阻碍其他可能发生的等压位大的反应进行^[3]。

天然水作为反应物, 对滇东地区大片磷块岩来说, 或者具体的对磷块岩中的白云石和磷灰石来说, 一开始应当是不足的, 因而只能进行化学亲和力最大功突出的反应。由于资料的原因暂不能进行等压位计算, 但从上述可知, 白云石活性大, 与天然水的化学亲和力大, 反应将首先进行, 并且将抑制与磷灰石的反应。换句话说只要有白云石存在的话, 天然水与磷灰石的反应将是困难的。因此我们看到的是, 风化矿石中的白云石等碳酸盐矿物均已淋失殆尽, 磷灰石相对富集, 只有强烈风化的地段磷灰石才会遭到分解。

有机物质分解产物胡敏酸可以使天然水的 pH 值降低到4, 同时作为反应物, 长期的天然降水对磷灰石来说是大量的、充分的, 因此磷灰石被溶解是完全可能的, 其反应是逐步进行的。



CaHPO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 特别是后者随水运移, 在一定条件下晶化, 便形成了柱状等化学沉淀结晶的次生磷灰石, 而反应式(3)的生成物 PO_4^{3-} 则是次生铝磷酸盐的物质来源, 另一生成物是 $\text{CaCO}_3 \downarrow$ 。

由于物理风化作用使得磷灰石成为细小的微粒(1—100nm)散布于天然水中, 并且当水的 pH 值适当时, 就形成了磷酸盐胶体溶液。磷酸盐胶体溶液很容易与成分复杂的、来自各地的天然水中的电解质作用而聚沉。如果迁移, 则有可能在裂隙、洞穴中形成葡萄状、皮壳状等集合体。

海相沉积的磷灰石在其沉淀的过程中 CO_3^{2-} 进入磷灰石晶格的能力是十分强烈的, 目前多数人认为 CO_3^{2-} 在磷灰石矿物晶格中占据 PO_4^{3-} 的位置($\text{CO}_3^{2-}-\text{OH}^- \longrightarrow \text{PO}_4^{3-}$)^[4], 因此海相磷块岩产出的皆为碳氟磷灰石。次生磷灰石与原生的海相磷块岩中的磷灰石有着完全不同的生成环境, 磷质以可溶性 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的形式或胶体溶液形式迁移, 并在适当环境下晶出, 因而产出的是比较“纯净”的氟磷灰石。 PO_4^{3-} 的离子团半径 $R_{\text{PO}_4^{3-}}=3 \text{ \AA}$, CO_3^{2-} 的离子团半径 $R_{\text{CO}_3^{2-}}=2.65 \text{ \AA}$, 故尔次生磷灰石的晶胞参数较原生磷灰石晶胞参数增大。

稀土元素的离子半径大, 只有当矿物中有大半径阳离子存在时, 稀土元素才有可能进入晶格中去, 在磷灰石中三价稀土是置换其中的 Ca^{2+} 。

稀土元素不仅离子半径大, 离子半径的变化范围也大, 三价稀土的离子半径从 $1.10-0.925 \text{ \AA}$, 这就意味着某些矿物将选择其中的某一部分稀土元素。磷灰石就选择了轻稀土而成为轻稀土富集型。至于Ce、Eu亏损是因为Ce在海水的 pH 和 Eh 条件下主要以 Ce^{4+} 形式存

在,其溶解度很小,所以Ce显示负异常。Eu在自然界中以 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 两种形式存在,而 Eu^{2+} 又多存在于岩浆岩中,因而Eu在海水中的含量也少,Eu也呈现负异常。

为了说明银星石的形成机制,计算了伊利石的晶体化学式(表1)。从伊利石的晶体化学式可以看出,Al量换了Si进入了硅氧四面体之后,剩余的Al将与氢氧根(OH)组成氢氧

表1 伊利石的晶体化学式表

Table 1. Crystallochemical formulae of illite

	样号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	挥发分	Σ	分析方法
化学成分 (%)	1501-B ₂	0.26	4.65	23.8	51.32	6.73	1.03	0.58	微	0.22	0.93	—	3.47	6.10	0.69	99.78	化学
	601-B ₇	0.26	4.45	27.22	49.41	7.96	0.91	0.15	微	0.19	0.89	—	2.29	5.24	0.36	99.33	分析
	j-01	0.03	4.06	23.37	53.4	8.09	0.53	0.14	0.02	0.71	—	0.03				90.38	电子
	j-02	0.04	3.89	22.24	54.55	8.07	0.44	0.17	0.02	0.60	—	0.09				90.11	探针
晶体化学式	1501-B ₂	$(\text{K}_{0.59}, \text{Ca}_{0.075})_{0.665}(\text{Al}_{1.471}, \text{Mg}_{0.48}, \text{Fe}^{2+}_{0.012}, \text{Fe}^{3+}_{0.05})_{2.013}[(\text{Si}_{3.54}, \text{Al}_{0.46})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$															
	601-B ₇	$(\text{K}_{0.71}, \text{Ca}_{0.068})_{0.776}(\text{Al}_{1.57}, \text{Mg}_{0.451}, \text{Fe}^{2+}_{0.01}, \text{Fe}^{3+}_{0.05})_{2.081}[(\text{Si}_{3.38}, \text{Al}_{0.62})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$															
	j-01	$(\text{K}_{0.71}, \text{Ca}_{0.037})_{0.737}(\text{Al}_{1.53}, \text{Mg}_{0.41}, \text{Fe}^{2+}_{0.04})_{1.98}[(\text{Si}_{3.63}, \text{Al}_{0.35})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$															
	j-02	$(\text{K}_{0.71}, \text{Ca}_{0.03})_{0.74}(\text{Al}_{1.53}, \text{Mg}_{0.4}, \text{Fe}^{2+}_{0.03})_{1.96}[(\text{Si}_{3.74}, \text{Al}_{0.26})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$															

铝层,标准伊利石中的氢氧铝层是由 $2\text{Al} + 2(\text{OH})$ 组成的,而本区伊利石中剩余的Al(组成氢氧铝层的Al)却已经不足($<2\text{Al}$),于是有了铁镁离子的加入。这说明伊利石已经遭受了变化,部分Al被分解了出去。

岩矿资料也表明本区粘土矿物中有少量高岭石,这也说明了伊利石在不断地被分解,伊利石中的Al不断地减少而形成其他矿物,因而伊利石中的Al是银星石的唯一来源。

至于磷酸根的来源则是上述磷灰石的主要组分 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 受到了碳酸化作用以后分解的

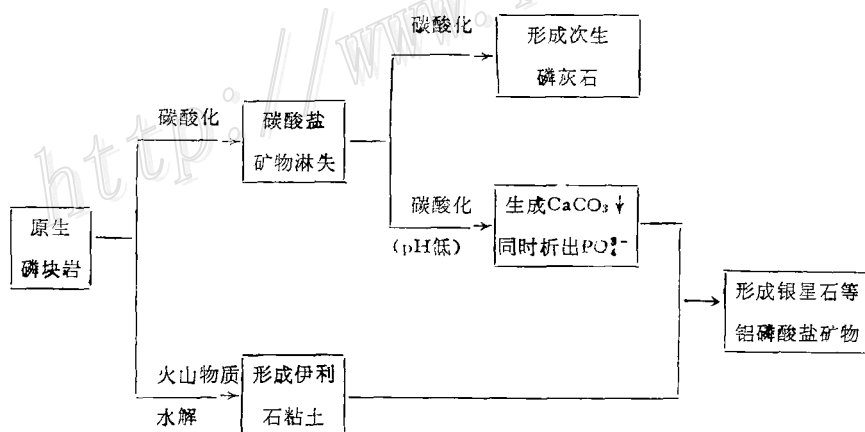


图6 磷块岩的次生变化机制图

Fig. 6. Mechanism of secondary change of phosphorite.

产物。

综上所述,磷块岩次生变化的机制如图6。

本文得到了阎俊峰、杨卓孚、李庆祥各位高级工程师的指导和帮助,王金梅、李浩然二同志进行了图件清绘,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 许善仕、徐生民 1985 滇东下寒武统磷块岩矿床的次生富集 云南地质 第4卷第2期
- [2] 戈定夷等 1989 滇东磷块岩物质组分研究 矿物岩石 第9卷 第2期
- [3] A. И. 彼列尔曼 (Перельман) (袁子同、徐琪等译) 1975 后生地球化学 科学出版社
- [4] 陈友明等 1984 关于 CO_3^{2-} 进入磷灰石矿物的条件和范围的实验研究 第五届国际磷块岩讨论会论文集(1) 地质出版社
- [5] A. N. 斯特拉莱 (Strahler) (丘元禧等译) 1987 自然地质学 p.118 地质出版社

SECONDARY ENRICHMENT OF PHOSPHORITE IN EASTERN YUNNAN AND ITS FORMATION MECHANISM

Huang Furong

(Geological Institute for Chemical Mineral Products, Ministry of Chemical Industry, Zhuozian County, Hebei Province)

Abstract

Secondary changes of phosphorite in eastern Yunnan are all restricted by the surface geochemical condition. Carbonate minerals are chemically more active than phosphate minerals. Based on "the principle of restraint of chemical reaction", the author considers that the erosion of the former should take place prior to that of the latter, that is, the activity of carbonate minerals will prevent phosphate minerals from erosion. Porous structures speed up the erosion of the deposits. This results in the decrease in $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio and the relative enrichment of phosphate minerals. It is only when carbonate minerals are all leached out and the pH of the natural water decreases to a certain value that phosphate minerals can be resolved. As a result, secondary phosphorite is formed, PO_4^{3-} is dissociated from the solution, REE are relatively enriched, grade of phosphorite is lowered, and ores are impoverished.

Illite, formed by hydrolysis of volcanic ash, is the main clay mineral in weathering phosphorite. Aluminium in secondary phosphor-aluminate minerals such as brazilianite comes from illite whereas PO_4^{3-} from phosphorite.