

文章编号 10258-7106 (2007) 02-0195-09

太平洋海山磷酸盐的产状、特征及成因意义*

潘家华¹, 刘淑琴¹, 罗照华², 游国庆¹

(1 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 2 中国地质大学, 北京 100083)

摘 要 为了更好地认识大洋富钴结壳的成矿作用, 作者对与其伴生的海山磷酸盐的产状、化学成分、种类及 X 射线衍射特征等进行了研究。研究发现, 海山磷酸盐(磷块岩或磷酸盐化岩石)的产状可划分为以下 6 种类型: ①作为结壳的下伏基岩; ②作为砾状、球状(椭球状)结壳和海山结核的核心; ③呈胶结物状胶结老结壳的碎块; ④呈细脉穿插于板状结壳中; ⑤呈断续的“夹层状”及 ⑥呈碎屑状、浸染状等产于结壳中。海山磷酸盐的平均化学成分 $w(\text{CaO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ (1.62) 与碳氟磷灰石的 $w(\text{CaO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ (1.621) 几乎一致, 而与氟磷灰石的 $w(\text{CaO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ (1.318) 相差甚远, 表明海山磷酸盐为碳氟磷灰石, 其形态主要有针状、柱状微晶碳氟磷灰石、粒状微晶碳氟磷灰石及显微隐晶质碳氟磷灰石 3 种类型, 它们在分布丰度上存在差异。研究表明, 碳氟磷灰石的结构 CO_2 含量介于 5.73%~6.05% 之间, 属高碳氟磷灰石, 其晶胞参数 a 变化于 0.932~0.933 nm 之间, 平均值为 0.933 nm。各种交代残余结构(交代角砾状结构、交代生物结构、交代凝灰结构、交代生物假象结构、交代填间结构等)表明, 太平洋水下海山上的磷酸盐主要属交代成因。因此, 积极开展海山磷酸盐的地球化学研究, 对加快勘探和开发结壳资源, 有着十分重要的理论和实际意义。

关键词 地质学 海山磷酸盐 特征, 成因意义 太平洋

中图分类号: P578.92

文献标识码: A

Modes of occurrence and characteristics of phosphorates on Pacific Guyots and their genetic significance

PAN JiaHua¹, LIU ShuQin¹, LUO ZhaoHua² and YOU GuoQing¹

(1 Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China; 2 China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract

Geological features of phosphorates associated with cobalt-rich crusts on northwestern Pacific submarine guyots were studied systematically. Six obvious modes of occurrence of phosphorates (phosphorites or phosphorized rocks) have been found: ① underlying substrate of cobalt-rich crusts; ② core of irregular globular, conglomeratic, nodular crusts; ③ cement of old generation crusts; ④ phosphate veinlets in crusts; ... intermittent “intercalated beds” or “veinlets” in crusts; and ⑤ debris disseminations in crusts. Studies show that the average ratio of $w(\text{CaO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ (1.62) of phosphates in submarine guyots is the same as that of $w(\text{CaO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ (1.621) of carbonate-fluorapatite, but is obviously different from that of $w(\text{CaO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ (1.318) of fluorine-carbonate, suggesting that the phosphates from northwestern Pacific are species of carbonate-fluorapatite. Three types of microneedle-microcolumnar, microgranular and microcryptocrystalline carbonate-fluorapatite with different abundances have been found. The content of structural CO_2 in the phosphates varies from 5.73% to 6.05%, implying that they belong to a type of carbonate-fluorapatite with high CO_2 content.

* 本文得到国家自然科学基金项目(40373002)和中国大洋协会项目(DY95-08-05)的联合资助

第一作者简介 潘家华,男,1946 年生,研究员,博士生导师,长期从事矿床地质和矿床地球化学研究。E-mail: pjh301@sohu.coCHA

收稿日期 2006-09-21; 改回日期 2007-01-11。李 岩、张绮玲编辑。

The crystal constant of α has a range from 0.932 nm to 0.933 nm with an average of 0.933 nm. Various replacement and remnant structures show that the phosphorates in submarine guyots are mainly of replacement origin. Geological significance of phosphorates formation (phosphorites or phosphorized rocks) is preliminarily discussed.

Key words: geology, submarine phosphorates, characteristics, genetic significance, Pacific

自从英国‘挑战者’号考察船(1873—1876 年)在大西洋底发现了磷酸盐以来(Murray, 1898),大洋磷酸盐就引起了地质学家们的广泛关注。之后,美国、前苏联等国也在印度洋及太平洋相继找到了磷酸盐。太平洋的磷酸盐是美国‘中太平洋’考察队于 1950 年在马绍尔群岛首先发现的。美国和前苏联还分别在太平洋的夏威夷群岛及中太平洋山等处找到了优质、高品位的磷酸盐。磷酸盐广布于世界各大洋且具潜在资源前景现已广为人知。

20 世纪 70 年代时,Slate 等(1973)就曾对西南太平洋塔斯马尼亚海区水下海山上的磷酸盐进行过详细描述。20 世纪 80 年代初,前苏联学者 Baturin (1982)也曾对太平洋水下海山上的磷酸盐做过研究和总结。对于磷酸盐的成因,历来存在着较多的争论。概括起来,磷酸盐有下列 3 种形成模式:

- (1) 微生物作用下形成的一种生物化学产物。
- (2) 主要磷酸盐矿物碳氟磷灰石(CFA)为一种直接自厌氧的孔隙水中沉淀的化学沉积物。
- (3) 早先形成的钙质物质受到磷酸盐化作用的产物。

20 世纪 80 年代以来,产在太平洋水下海山上的富含 Co、Ni、Cu、Pt、稀土等有用元素的壳状铁锰氧化物(即富钴结壳,或简称为结壳),由于其资源量大,潜在经济价值高,产出部位浅,开采时对生态环境影响小,因而一直颇受各国政府的青睐。近年来,随着结壳矿床开发和综合利用研究程度的进一步提高,与结壳矿床伴生的太平洋磷酸盐(磷块岩或磷酸盐化岩石)的特征也越来越受到人们的重视。由于磷酸盐存在着生物、沉积和交代的成因之争,而其对深入开展结壳矿床的研究又具有重要的理论和实际意义,因而,自‘九·五’开始,伴随着中国首次对结壳矿床海上勘查的启动,中国科学家也开始对海底结壳矿床进行了相应的勘查和研究。本文即为中国科学家首次对中、西太平洋调查区海山磷酸盐特征所做研究的部分成果。

1 磷酸盐的产状

与结壳伴生的大洋水下海山上磷酸盐的产状是指磷酸盐(磷块岩或磷酸盐化岩石)和与其伴生的结壳间的空间关系。经笔者对采自西北太平洋及部分中太平洋海山区与结壳伴生的几十块磷酸盐(磷块岩或磷酸盐化岩石)标本的系统观察研究,将其产状大致归纳为以下 6 种:作为结壳的下伏基岩;作为砾状、球状(椭球状)结壳和海山结核的核心;呈胶结物状胶结老结壳碎块;呈磷酸盐脉穿插于结壳中;呈断续的‘夹层状’及呈碎屑状、浸染状产于结壳中。

(1) 作为结壳的下伏基岩

磷酸盐(磷块岩或磷酸盐化岩石)可作为结壳的下伏基岩。其上发育的结壳厚度不等,表面特征、构造等也多种多样。如西北太平洋 CHA40D 站位具交代生物假象结构的弱固结磷酸盐化有孔虫软泥上发育有板状厚层(厚 1.9 cm 左右)结壳,结壳为褐黑色,呈褐煤状,表面具葡萄状及结点状构造,反光镜下具树枝状构造。该区 CHA11D 站位结壳的下伏基岩也是弱固结磷酸盐化有孔虫软泥,其上发育薄层状(厚约 2 mm)结壳,表面较平整,结壳为黑色,褐煤状,在反光显微镜下具不标准的柱状构造。中太平洋 CH08 站位结壳的下伏基岩——弱固结磷酸盐化有孔虫软泥上产有薄层(厚 0.6 cm)褐煤状结壳,呈褐黑色,表面具结点状构造,较粗糙。此外,作为结壳下伏基岩的磷酸盐化岩石,亦可为不同岩性原岩经磷酸盐化作用的产物。如西北太平洋 CHA08D 站位产出的薄膜状(厚度 ≤ 1 mm)结壳(具短柱状构造的褐煤状结壳),其下伏基岩为玻屑凝灰岩经磷酸盐化的产物——具交代凝灰结构的磷酸盐化玻屑凝灰岩。该区 CHA34D-1 站位,结壳下伏基岩为磷酸盐化玄武质角砾岩(原岩为玄武质角砾岩),其上有薄膜状结壳,CHA15D 站位产出的板状厚层(厚约 5 cm)结壳的下伏基岩是磷酸盐化气孔状玄武岩。

(2) 作为砾状、球状(椭球状)结壳和海山结核的核心

与板状、层状、薄膜状结壳的下伏基岩一样,砾状、球状(椭球状)结壳和海山结核的核心既可以是磷块岩,也可以是磷酸盐化岩石,围绕其沉淀形成的结壳形态多样(球状、椭球状、巨砾状、中砾状、菜花形结核状、小球形结核状、不规则结核状等),且厚度、表面特征、构造等不同。如西北太平洋 CHA06D 站位的砾状结壳(图 1)的核心为磷酸盐化有孔虫灰岩。其外沉积了具无烟煤状-多孔状-褐煤状 3 层构造的厚层结壳,核心上部结壳厚 3.5 cm,下部厚 2.3 cm,结壳表面具小葡萄体状和结点状构造。

又如在该区 CHA18D-1 站位采集的一球状(直径 15 cm)具褐煤状-多孔状二层构造的结壳,表面具葡萄状和结点状构造,其核心为近椭圆形的磷酸盐(磷酸盐化玄武岩)(图 2)。另外,在中太平洋 CA01 站位产出的 2~4 cm 厚的不规则形结核状结壳的核心也是磷酸盐。

(3) 呈胶结物状胶结老结壳碎块(角砾)

通过对与结壳伴生的磷酸盐采用多学科多种手段的系统研究,发现胶结老结壳碎块的胶结物状磷酸盐亦是原结壳碎块(角砾)间的物质遭受磷酸盐化的结果,且被胶结的除老结壳角砾外,还有其他岩石碎屑、生物碎屑等,形成交代角砾状结构,并常常又成为年轻结壳的下伏基岩。如西北太平洋 CHA19D-1 站位产出的具瘤状构造的厚层(平均约 3 cm)褐煤状结壳的下伏基岩中,即含有大小不等老结壳角砾(图 3),大的角砾为 $(3.5 \times 1.3) \sim (1.5 \times 1.1) \text{ cm}^2$,一般为 $0.5 \times 0.3 \text{ cm}^2$,有长条形、等轴状等形状,呈次棱角状,角砾边缘有的较平直,有的为

锯齿状。原结壳角砾间的填隙物——有孔虫壳体等生物碎屑和隐晶方解石已被磷酸盐交代呈胶结物状。该区 CHA15D 一厚约 4 mm 的薄层褐煤状结壳之基岩——含结壳角砾的磷酸盐胶结的凝灰质角砾岩中,被磷酸盐胶结的角砾大小为 1.5~5.5 cm,呈棱角状,成分除大量凝灰岩角砾外,也有少量老结壳角砾。另在该区的 CHA59 站位,也见到磷酸盐胶结火山岩碎屑及老结壳碎块。此外,中太平洋 CW01 站位薄层状(厚约 2 mm)结壳的基岩为含结壳角砾的磷酸盐化角砾岩,其中除硅质岩角砾、磷酸盐化火山碎屑岩角砾外,还有老结壳角砾,角砾大小为 4~7 mm。角砾间填隙物为同岩性的砂级碎屑、有孔虫壳体和隐晶质方解石,后两者已被磷酸盐交代,形成磷酸盐呈胶结物状胶结结壳角砾、硅质岩角砾、火山碎

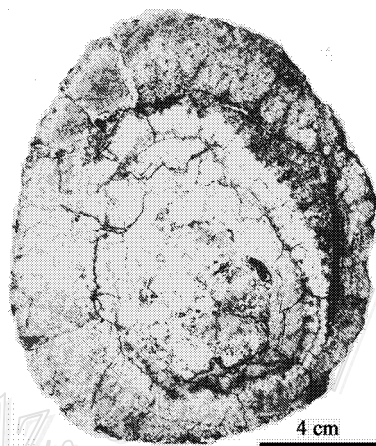


图 2 磷酸盐作球状结壳的核心 CHA18D-1 (浅色部分)

Fig. 2 Phosphorates as a core of globular crust CHA18D-1 (light color)

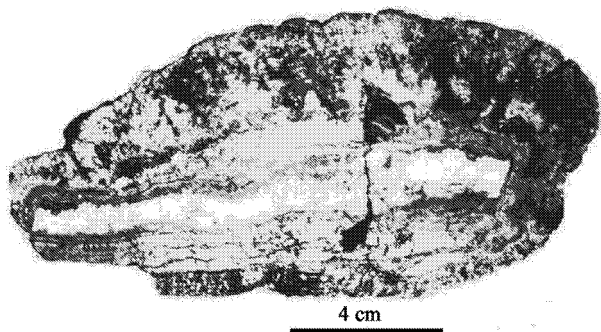


图 1 磷酸盐化岩石作砾状结壳的核心 CHA06D (浅色部分)

Fig. 1 Phosphorized rock as a core of conglomeratic crust CHA06D (light color)

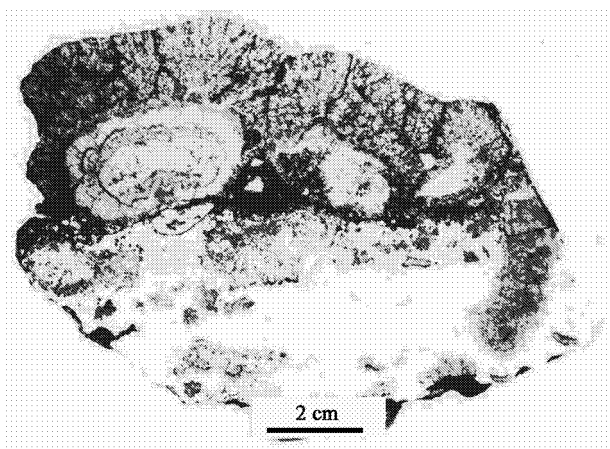


图 3 磷酸盐胶结老结壳角砾(样品 CHA19D-1)

Fig. 3 Phosphorates as the cement of old generation crust breccia (CHA19D-1)

屑岩角砾的状况。

(4) 呈磷酸盐细脉穿插于结壳中

对采自中国调查区的大量标本的观察发现,若为厚层结壳,则磷酸盐脉只穿插于其下部结壳中;另外,在磷酸盐脉中常含有大量有孔虫壳体等生物碎屑,推测可能是由于有孔虫壳体、隐晶方解石等含钙物质充填在结壳裂隙中,后遭受磷酸盐化作用,裂隙中的含钙物质被磷酸盐交代所形成。如西北太平洋 CHA17D-1 站位,在磷酸盐化玄武岩上沉积有板状厚层(厚约 9 cm)结壳,顶面平整、光滑,局部为结点状构造,结壳具褐煤状、多孔状等层状构造,有一宽 8 mm 的磷酸盐脉穿插于基岩及下部褐煤状结壳中,其呈肉红色,较致密,硬度较大(图 4),脉中尚有大量有孔虫壳体,也已被磷酸盐交代而呈假象(交代生物假象结构)。在图 2 中磷酸盐细脉亦可见穿插于球状结壳的核心及内层结壳中,其在偏光显微镜下,也见有被磷酸盐交代呈假像的有孔虫碎屑。又如该区的 CHA24D 站位中,见磷酸盐脉穿插于下部无烟煤状结壳中,脉中有大量有孔虫壳体,亦见其已被交代而呈假象。

(5) 呈断续的‘夹层状’产于结壳中

当磷酸盐以断续‘夹层状’产出时,通常是产在具纹层状构造的结壳中,且其中也常见有孔虫等生物碎屑。可能是纹层状结壳在发生脱水等成岩作用时,产生了层间空隙及裂隙,这些空隙及裂隙一般都很细小,且不稳定,断断续续,在其中充填了有孔虫壳体、方解石等含钙物质,后又遭受磷酸盐化作用,含钙物质被磷酸盐交代,最终形成在纹层状结壳中

呈断续分布的‘夹层状’磷酸盐。如 CHA06D 站位的一椭球状厚层(3~4.8 cm)结壳中,磷酸盐沿具纹层状构造的无烟煤状结壳的宽约 0.3 mm 的层间空隙分布呈‘夹层状’(图 5)。

(6) 呈碎屑状、浸染状产于结壳中

在结壳中呈碎屑状产出的磷酸盐,是指被包裹于结壳中的砾级、砂级磷酸盐(磷酸盐或磷酸盐化岩石)的碎屑,很可能属碎屑成因,其组成可与结壳的下伏基岩相同,也可不同。而呈浸染状产于结壳中的磷酸盐,可能部分也属碎屑成因,只是相对比‘碎屑状’者被破碎的更细了。西北太平洋 CHA32D 站位的以磷酸盐化玄武质角砾岩为基岩的板状厚层(厚 5.2 cm)结壳,具无烟煤状(下)-多孔状(上)2 层构造,在无烟煤状结壳中包裹有碎屑状磷酸盐,其岩石学特征与结壳的下伏基岩相同,也为磷酸盐化玄武质角砾岩。

2 磷酸盐矿物特征

2.1 磷酸盐矿物的成分和种类

为探讨海山磷酸盐矿物的成分和种类,笔者对上述产状中的一些磷酸盐进行了取样。样品经破碎后在立体显微镜下挑取获得,并经酸处理和 X-射线衍射分析以确保其样品纯度。样品的化学成分测定结果见表 1。为便于比较,表 1 中还列出了赤道太平洋磷酸盐矿物的化学成分。

表 1 表明,调查区和赤道太平洋磷酸盐的 $w(\text{CaO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 比分别变化于 1.54~1.94 及

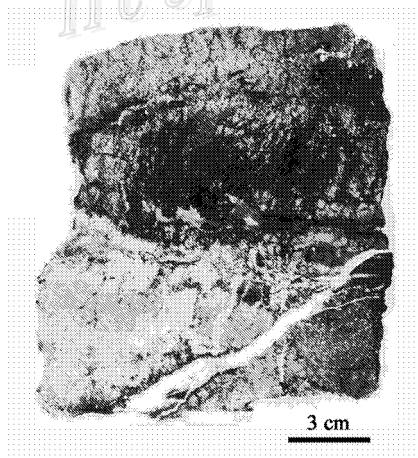


图 4 磷酸盐脉穿插于基岩及下部结壳中(样品 CHA17D-1)

Fig. 4 Phosphorate veinlets in substrate rock and lower crust(CHA17D-1)



图 5 结壳中部浅色的‘夹层状’磷酸盐样品 CHA06D,反光

Fig. 5 Light“intercalated bed”phosphorates in crust (CHA06D,reflective light)

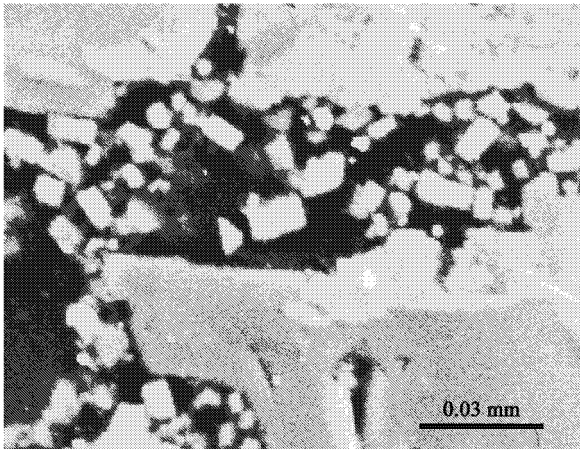


图 6 玄武岩斜长石斑晶裂隙中的自形磷酸盐
Fig. 6 Euhedral phosphorates in cracks of plagioclase phenocrysts in basalt

1.57 ~ 1.61 之间, 平均值为 1.62 和 1.59。 $w(\text{CaO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 比值特征与碳氟磷灰石的 $w(\text{CaO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 比(1.621)几乎一致(在图 7 中, 与碳氟磷灰石的 $w(\text{CaO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 比的直线邻近), 而与氟磷灰石的 $w(\text{CaO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 比(1.318)相差甚远, 说明调查区及赤道太平洋的磷酸盐为比较纯净的碳氟磷灰石, 而不是氟磷灰石。这充分证明, 太

平洋水下海山的磷酸盐矿物都为介于碳磷灰石和氟磷灰石 2 个端员组分之间的碳氟磷灰石(CFA)。
2.2 磷酸盐矿物的结晶程度及形态特征
偏光显微镜下按碳氟磷灰石显示的结晶程度及形态、粒度等特征, 可将其分为针状-柱状微晶碳氟磷灰石、粒状微晶碳氟磷灰石及显微隐晶质碳氟磷灰石 3 种类型:

(1) 针状-柱状微晶碳氟磷灰石

单晶具针状、针柱状、长柱状等晶形, 较为自形者除发育六方柱外, 尚发育六方双锥面。粒度不等, 多为 $0.01 \times 0.05 \text{ mm} \sim 0.01 \times 0.1 \text{ mm}$ 。针状-柱状微晶碳氟磷灰石, 在单偏光下无色透明, 中度正突起, 正交偏光下具一级暗灰干涉色, 平行消光, 正延长符号。其主要产于玄武岩的气孔中或裂隙中, 组成杏仁体或磷酸盐脉, 且碳氟磷灰石柱体常常垂直气孔壁或脉壁生长(图 8A)。

在玄武岩的气孔中, 微晶碳氟磷灰石呈半自形-自形针柱状, 有的顶部还发育锥面, 大小约 $0.009 \times 0.095 \text{ mm}$, 其柱体亦垂直气孔壁生长。

(2) 粒状微晶碳氟磷灰石

粒状微晶碳氟磷灰石通常呈等轴粒状单晶, 按其自形程度又可分为他形粒状微晶碳氟磷灰石和半

表 1 太平洋水下海山磷酸盐的主要化学成分[$w(\text{B})/\%$]
Table 1 Composition of phosphorates from Pacific submarine seamounts[$w(\text{B})/\%$]

地区	样号	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	F	CaO/P ₂ O ₅ [*]	F/P ₂ O ₅ [*]
中国调查区	CHA11	45.65	1.52	28.40	2.86	1.92	1.61	0.07
	CHA15-C	52.10	1.21	32.60	3.59	2.04	1.60	0.06
	HA17-1-a	50.30	1.19	32.40	3.72	2.05	1.55	0.06
	CHA18-1-a	23.74	1.55	14.60	2.2	2.28	1.63	0.16
	CHA28-1-a	44.50	0.86	28.90	2.42	1.97	1.54	0.07
	CHA32-a-1	50.10	0.89	25.80	10.23	1.87	1.94	0.07
	CHA40	50.30	1.36	31.30	3.74	2.17	1.61	0.07
	CHA-H02	47.20	1.45	30.60	3.04	2.07	1.54	0.07
	CHA-A01	49.50	0.88	31.10	3.34	1.99	1.59	0.06
	CHA-A08	48.74	1.35	30.60	2.35	2.09	1.59	0.07
	CHA-H08	51.20	1.17	31.30	4.80	2.23	1.64	0.07
	平均值	46.67	1.22	28.87	3.84	2.06	1.62	0.07
赤道太平洋	D5-A3-2	42.5	0.69	27.00	3.84	3.18	1.57	0.12
	D29-A1-1b	51.7	1.01	32.20	5.48	3.38	1.61	0.11
	CD14-2D	46.4	1.14	28.90	4.44	3.48	1.61	0.12
	CD19-1A	48.9	1.05	30.70	5.11	3.26	1.59	0.11
	D12-1A	48.8	0.74	30.80	4.76	3.38	1.58	0.11
	D12-5	47.5	0.78	30.20	4.55	4.24	1.57	0.14
	平均值	47.6	0.90	29.97	4.70	3.49	1.59	0.12

测试方法 JCP-MS 测试仪器型号 JA-1160 等离子光谱计 分析误差<5% 测试单位 国家地质实验测试中心。* 单位为 1。

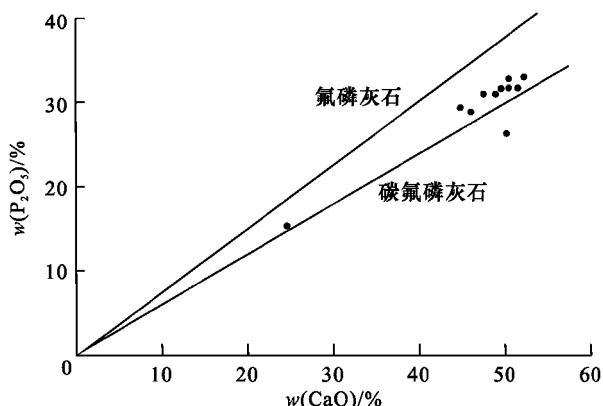


图 7 磷酸盐中 $w(\text{CaO})$ - $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 关系图

Fig. 7 $w(\text{CaO})$ versus $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ diagram

自形粒状微晶碳氟磷灰石,并以前者为主。粒度多为 0.002~0.004 mm。在单偏光下,粒状微晶碳氟磷灰石无色透明,正突起中度,互相紧密镶嵌呈‘鱼籽’样(图 8B)。

(3) 显微隐晶质碳氟磷灰石

显微隐晶质碳氟磷灰石在单偏光下透明较差呈“粘土”样。在正交偏光下,几近全消光。显微隐晶质碳氟磷灰石与粒状微晶碳氟磷灰石相似,以集合体状的不同形式产于磷块岩及磷酸盐化岩石中,如可沿斜长石斑晶解理缝分布并交代斜长石(图 8C),也可充填于磷酸盐化有孔虫软泥中的有孔虫体腔及壳体间。

以上 3 种类型的碳氟磷灰石在海山磷块岩及磷酸盐化岩石中的丰度是不同的。粒状微晶碳氟磷灰石丰度最高,分布最广,而其中又以他形粒状者为

最,其次为显微隐晶质碳氟磷灰石,分布也较普遍;针状-柱状微晶碳氟磷灰石相对较少。此外,3 种不同类型的碳氟磷灰石既可单独产出,也可混生,反映其形成环境或形成时期上的差异。

2.3 磷酸盐矿物的 X 射线衍射数据特征

表 2 为调查区不同产出形态碳氟磷灰石的 X 射线特征面网数据。研究表明,随着磷酸盐矿物中 CO_2 含量的增加,(004)、(140)和(402)等面网的衍射强度随之减弱。特别是随着 CO_2 含量的增加,(004)面网与(140)面网之间的衍射角 2θ 逐渐减小。McClellan 等(1969)曾根据这种规律建立了一个利用衍射特征数据计算磷灰石中 CO_2 含量的经验公式:

$$Y = 23.6341 - 14.7369X \quad (1)$$

其中 Y 代表 $w(\text{CO}_2)$, X 代表(004)与(140)之间的 $\Delta 2\theta$ 。

现将依公式(1)计算表 2 中面网数据,所得的 CO_2 含量列于表 3。碳氟磷灰石按照结构 CO_2 含量的不同,可进一步分成高碳氟磷灰石、中碳氟磷灰石、低碳氟磷灰石和微碳氟磷灰石 4 种(当 $w(\text{CO}_2) > 4.40\%$ 时,称为高碳氟磷灰石;介于 $2.20\% \sim 4.40\%$ 之间称为中碳氟磷灰石; $2.20\% \sim 1.10\%$ 为低碳氟磷灰石; $1.10\% \sim 0.44\%$ 为微碳氟磷灰石)。中国调查区碳氟磷灰石的结构 $w(\text{CO}_2)$ 介于 $5.73\% \sim 6.05\%$ 之间,因此,均属于高碳氟磷灰石。

McConnell(1973)认为,磷酸盐矿物的晶胞参数 a_0 与 $w(\text{CO}_2)$ 存在着如下的关系:

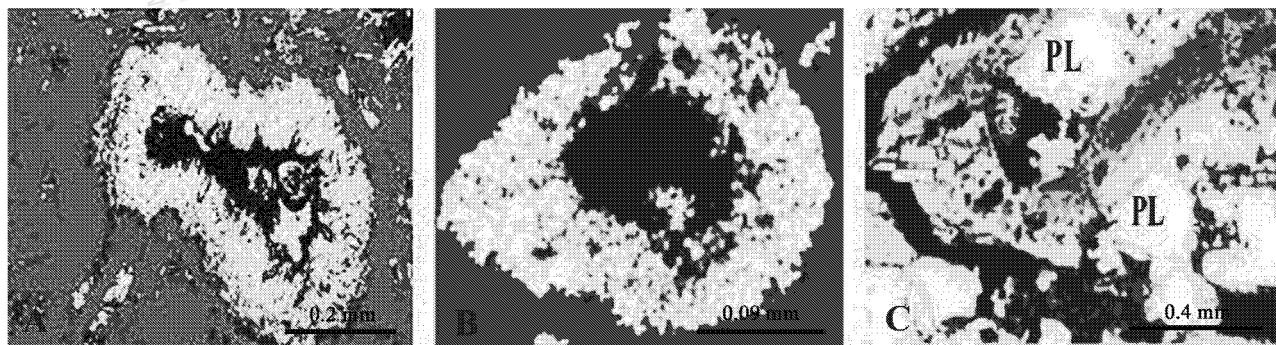


图 8 针柱状微晶 CFA 垂直气孔壁或脉壁生长 (A),粒状微晶碳氟磷灰石充填于玄武岩气孔中(B),微隐晶质碳氟磷灰石沿解理缝交代斜长石(PL)斑晶 (C)

Fig. 8 Microneedle-microcolumnar CFA growing perpendicular to pore walls or vein walls (A) Microgranular CFA filling in basaltic pores (B) Microcryptocrystalline CFA replacing plagioclase along its cleavages (C)

$Y = -129.5963\alpha_0 + 1214.3956$ (2)

式中 Y 为 $w(\text{CO}_2)$; α_0 代表晶胞参数(单位为 nm)

依公式(2)计算的 α_0 值列于表 3 中。表 3 表明,调查区碳氟磷灰石的晶胞参数 α_0 变化于 0.932~0.933 nm 之间,平均值为 0.933 nm。表 3 中也列出了赤道太平洋吉尔帕特、托瓦努海山上碳氟磷灰石的结构 CO_2 含量与晶胞参数 α_0 (Purnachanddra et al., 1991)。两者比较可以看出,西北太平洋和赤道太平洋海山磷酸盐矿物-碳氟磷灰石的结构 CO_2 含量及晶胞参数 α_0 都非常相近,推测它们有相似的形成机制。

4 成因意义

磷酸盐为微生物作用下形成的一种生物地球化

学产物的假说,主要起因于由鸟粪而带入海岛、环礁和泻湖等环境中的磷酸盐。将磷酸盐(磷酸盐化岩石)与渗透作用、鸟粪联系在一起的假说很难用来解释调查区磷灰岩(磷块岩或磷酸盐化岩石)的成因。海山地质结构研究表明,这类水下海山至少在白垩纪赛诺曼期之初曾经是高出洋面的海山,之后逐渐下沉,中新世后下沉速度明显加快。调查区海山磷酸盐(磷块岩或磷酸盐化岩石)的同位素年龄测定结果表明,其主要形成于较为特定的晚始新世—早渐新世及晚渐新世—早中新世(潘家华等,2002)。

磷酸盐直接自厌氧的孔隙水中沉淀的化学沉积成因假说,曾用来解释澳大利亚东部、南非西部和印度西部等大陆边缘水深小于 500 m 的晚更新世—全新世的磷酸盐特征(McArthur et al., 1990)。那里的磷酸盐被认为是在沉积物中有机物质的氧化过程

表 2 碳氟磷灰石射线衍射分析特征数据
Table 2 X-ray diffractive data of carbonate-fluorapatite

参数	特征值											
	CHA15-c			CHA18-1-a			CHA18-1-a			CHA-A01		
2θ	51.908	52.908	53.101	51.880	52.517	53.090	51.911	52.529	53.121	51.891	52.510	53.085
d	1.7600	1.7407	1.7233	1.7609	1.7411	1.7236	1.7600	1.7407	1.7227	1.7606	1.7413	1.7238
hkl	140	402	004	140	402	004	140	402	004	140	402	004
I	606	620	729	221	216	288	341	351	451	497	489	590

参数	特征值											
	CHA17-1-a			CHA06-2			CHA28-1-b1			CHA-A08		
2θ	51.896	52.531	53.105	51.872	52.493	53.092	51.905	52.527	53.100	51.877	52.502	53.092
d	1.7604	1.7406	1.7232	1.7612	1.7418	1.7235	1.7601	1.7407	1.7233	1.7610	1.7415	1.7235
hkl	140	402	004	140	402	004	140	402	004	140	402	004
I	543	521	609	423	461	769	480	480	581	654	647	769

测试仪器型号 Philips 1730 实验条件 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 1°/min 测试单位 中国地质科学院矿产资源研究所。

表 3 碳氟磷灰石结构 CO_2 含量及晶胞参数 α_0
Table 3 Content of structural CO_2 and crystal constant α_0 of carbonate-fluorapatite

磷酸盐产出特征或产出位置	样号	$w(\text{CO}_2)/\%$	α_0/nm
胶结结壳碎块及凝灰岩角砾 球状结壳之核心-磷块岩 磷酸盐脉 结壳下伏基岩-磷块岩 磷酸盐脉 “夹层状”产于结壳层间空隙中 磷酸盐脉 结壳下伏基岩-磷块岩	CHA15-c	6.05	0.932
	CHA18-1-a	5.80	0.933
	CHA18-1-a1	5.80	0.933
	CHA-A01	6.04	0.932
	CHA17-1-a	5.82	0.933
	CHA06-2	5.89	0.933
	CHA28-1-b1	6.02	0.932
	CHA-A08	5.73	0.933
	平均	5.89	0.933
	1RD001-1-1	6.00	0.932
赤道太平洋吉尔帕特*	7RD011-03	5.20	0.933
	7RD011-03	6.00	0.935
	7RD011-P	6.00	0.935
	4RD007-21B	6.00	0.932
	6RD008-02	5.20	0.933
	平均	5.73	0.933
赤道太平洋托努瓦*			

* 据 Purnachanddra et al., 1991。

中,主要伴随铁循环释放的磷酸盐和氟进入到孔隙水中,直接沉淀并形成碳氟磷灰石(CFA)。中国调查区充填于玄武岩气泡、孔洞和裂隙中,充填于玄武岩内斜长石斑晶裂隙中自形程度较好的磷酸盐(图6)以及部分玄武岩-沉积角砾岩中的磷酸盐胶结物,其中一部分不排除为自富磷的孔隙水中直接沉淀的化学沉积成因。

磷酸盐为早先形成的钙质沉积物(或钙质物质)受到磷酸盐化作用的假说认为,磷酸盐为在钙质沉积物堆积作用实际已经停止并成为硬质岩石后,由上升流带入的溶解磷长期作用于钙质沉积物的结果(Heezen et al., 1973)。调查区磷酸盐明显地以交代碳酸盐,交代生物灰岩(软泥)或生物碎屑灰岩中的有孔虫壳体,交代凝灰质角砾岩中的胶结物,交代玄武岩中的斜长石等含钙矿物以及交代玄武岩气孔中的钙质生物沉积物及结壳中的钙质生物填充物(或沉积物)等为主(图9及图10),呈现出交代不强烈、不彻底的各种交代残余结构(交代角砾状结构、交代生物结构、交代凝灰结构、交代生物假象结构、交代填间结构等)。

这些交代特征证明,调查区大洋水下海山上的磷酸盐(磷块岩或磷酸盐化岩石)主要属交代成因,是由于晚始新世—早渐新世及晚渐新世—早中新世期间古气候波动(冷暖交替)、海平面波动和上升流波动,使大洋环流得到加强,这种环流使深水中溶解的磷重新分配。溶解磷上涌遇到海山地形障碍时,会在中等深度、与海山交切的翼部的底部含氧带附近,对钙质碳酸盐等含钙物质进行交代形成磷酸盐。

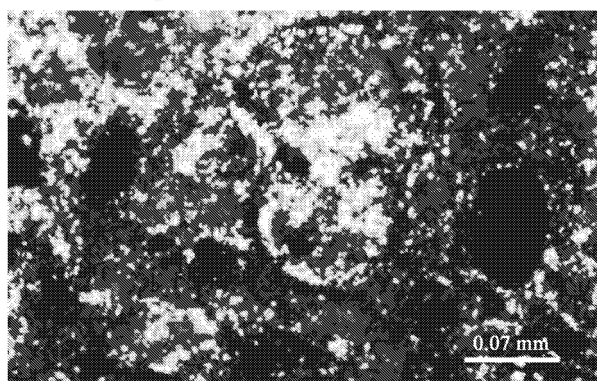


图9 有孔虫壳体,体腔中及介壳间均有被CFA交代残留的方解石(样品CH08)

Fig. 9 Residual calcites replaced by CFA in foraminiferal shells and alveoli(CH08)

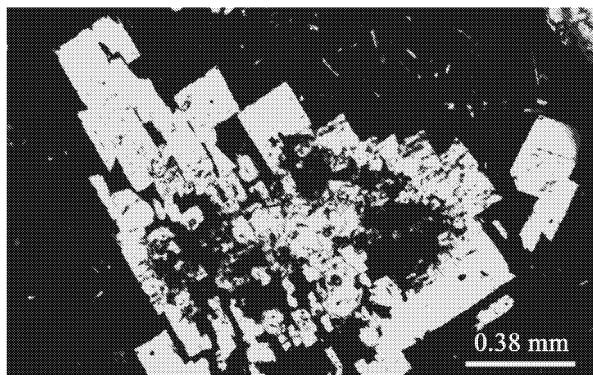


图10 呈放射状集合体产出的针柱状微晶CFA部分地交代玄武岩中的斜长石斑晶(样品CHA15D)

Fig. 10 Microneedle-microcolumnar CFA in radiative aggregates partly replacing plagioclase phenocrysts(CHA15D)

显然,调查区磷酸盐(磷块岩或磷酸盐化岩石)的形成是古海洋环境变迁的一个缩影,是第三纪古海洋重大事件中的一个重要组成部分。上升洋流与磷酸盐相联系的成因模式,也可从秘鲁、智利、纳米比亚、墨西哥等地大陆架边缘的全新世磷酸盐的地质特征得到佐证。因此,积极开展对太平洋水下海山上磷酸盐(磷块岩或磷酸盐化岩石)的产状、矿物和元素地球化学特征、成因及其年代学等的详细研究,不仅可突破以往被认为其伴生的壳类于中中新世(<20 Ma)(Halbach et al., 1989)才开始生长的结论,而且还可以拓宽人们的找矿思路和重新评价壳类的资源前景。

References

- Baturin G N. 1982. Phosphorites on the sea floor: Origin, composition and distribution[M]. Elsevier. 343.
- Halbach P, Seattler C D, Teichmann F and Wahsner M. 1989. Cobalt-rich and platinum-bearing manganese crust deposition seamounts: Nature, formation and metal potential[J]. Marine Mining, (8): 23~39.
- Heezen B C, Matthews J L and Catalano R. 1973. Western Pacific guyots[A]. In: Initial reports of the DSDP Leg 20[C]. Washington D. C.: U.S. Government Printing Office. 653~723.
- McArthur J M, Sahami A R, Thirlwall M, Hamilton P J and Osborn A O. 1990. Dating phosphogenesis with strontium isotopes [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 54: 1343~1351.
- McClellan G H and J R Lehr. 1969. Crystal chemical investigation of natural apatite[J]. Amer. Mineralogy, 54: 1379~1391.
- McConnell D. 1973. Apatite: Its crystal chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrences[M]. New York: Springer-

Verlag. 111p.

Murray J. 1898. On the annual range of temperature in the surface waters of the ocean and its relations to the oceanographic phenomena [J]. *Geogr. J.*, 12 : 113.

Pan J H, Liu S Q, Yang Y and Liu X Q. 2002. Sr isotopic compositions and age dating of marine phosphates from Pacific seamounts [J]. *Mineral Deposits*, 21 (4) : 350 ~ 355 (in Chinese with English abstract).

Purnachanddra V R and Burnett W C. 1992. Phosphatic rock and manganese crusts from seamounts in the EEZ of Kiribati and Tuvalu,

Central Pacific Ocean[A]. In : Keating B H and Bolton B R, ed. *Geology and offshore mineral resources of the central Pacific basin* Circum-Pacific council for energy and mineral resources, Earth Science Series, V. 14 [C]. New York : Springer-Verlag. 285 ~ 296.

Slate R A and Goodwin R H. 1973. Tasman sea guyote [J]. *Mar. Geol.*, 14 (2) : 81 ~ 99.

附中文参考文献

潘家华, 刘淑琴, 杨 忆, 刘学清. 2002. 太平洋海山磷酸盐的锶同位素成分及形成年代 [J]. *矿床地质*, 21 (4) : 350 ~ 355.

(上接 236 页)

References

Liu D W. 2002. Development and significance of geochemical blocks [J]. *Geochimica*, 31 (6) : 539 ~ 547 (in Chinese with English abstract).

Wang X Q. 2003. A geochemical quantitative assessment model and approach for large ore deposits [J]. *Earth Science Frontiers*, 10 (1) : 257 ~ 261 (in Chinese with English abstract).

Xiao K Y, Wang Y Y, Xue Q W, Zhang S T and Huang W B. 2003. Assessment system of copper deposit digital model of China [J]. *Mineral Deposits*, 22 (4) : 425 ~ 429 (in Chinese with English abstract).

Xie X J. 1995. New concept and new technique in searching for giant ore deposits [J]. *Scientific Chinese*, (5) : 14 ~ 16 (in Chinese with English abstract).

Соловов А Л. 1957. Theory and practice foundation of metallometric

survey [M]. Beijing : China Industry Press. 46 ~ 121 (in Chinese).

附中文参考文献

刘大文. 2002. 地球化学块体的概念及其研究意义 [J]. *地球化学*, 31 (6) : 539 ~ 547.

索洛夫夫 А Л. 1957. 金属量测量的理论和实践基础 [M]. 北京 : 中国工业出版社. 46 ~ 121.

王学求. 2003. 大型矿床地球化学定量评价模型和方法 [J]. *地学前缘*, 10 (1) : 257 ~ 261.

肖克炎, 王勇毅, 薛群威, 张寿庭, 黄文斌. 2003. 中国铜矿数字矿床模型评价系统的开发 [J]. *矿床地质*, 22 (4) : 425 ~ 429.

谢学锦. 1995. 用新观念与新技术寻找巨型矿床 [J]. *科学中国人*, (5) : 14 ~ 16.