

“海州式”磷矿床中磷灰石的矿物学研究*

熊先孝 黄守英

(化工部化学矿产地质研究院, 涿州 072754)

主题词 磷灰石 谱学特征 晶体化学 “海州式”磷矿

提 要 “海州式”磷矿床中的磷灰石主要由变质改造再活化、混合岩化交代重结晶而成, 有微碳氟磷灰石、氟磷灰石两种, 晶胞参数 $a_0 = 9.3653-9.3819\text{nm}$, $c_0 = 6.8797-6.8936\text{nm}$, 晶体化学式为 $(\text{Ca}_{5.00}\text{Fe}_{0.02}\text{Sr}_{0.01}\text{TR}_{0.01})_{5.04}[(\text{P}_{2.99}\text{C}_{0.04})_{3.03}\text{O}_{12}]\text{F}_{0.80}$, $(\text{Ca}_{4.94}\text{Fe}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Sr}_{0.01}\text{TR}_{0.01})_{5.00}[(\text{P}_{2.98}\text{Ti}_{0.02}\text{Si}_{0.15})_{3.07}\text{O}_{12}]\text{F}_{0.77}$ 。本文还列出了磷灰石的红外吸收光谱、X射线衍射、化学成分和稀土元素含量等资料。

1 地质背景

“海州式”磷矿床主要分布在江苏省海州, 安徽省宿松、肥东, 湖北省大悟一带。矿床分布在一套变质岩层中, 按岩性、变质程度及接触关系可将其划分为上、中、下三层。

下层为变质岩, 在宿松、大悟一带为大别群, 肥东一带为阙集群, 海州地区为胶南群。其下部主要为黑云斜长片麻岩、角闪斜长片麻岩、黑云母角闪斜长片麻岩夹斜长角闪岩、大理岩; 上部为白云斜长片麻岩、黑云斜长片麻岩、二云斜长片麻岩夹大理岩、云母石英片岩等。它们岩性单一, 均匀化程度高, 变质程度达到了铁铝榴石角闪岩相^[1]。它的原岩主要是砂泥质岩、火山岩, 而后遭受了强烈的变质和混合岩化作用。根据胶南群、大别群中锆石 U-Pb 同位素年龄为 1900—2400Ma, 个别样品达到 2900Ma 的年龄值, 将其划为早元古代—太古代^①。

中层为含磷岩系和变质火山岩。在大悟、宿松、肥东及海州地区分别是红安群、宿松群、肥东群和海州群。其下部为白云质大理岩、云母石英片岩夹磷灰岩、白云斜长变粒岩及浅粒岩等组成的含磷岩系; 上部为斜长浅粒岩、变粒岩、片麻状片岩、钠长绿泥绿帘片岩、钠长白云片岩、钠长云母石英片岩及蓝晶石片岩等组成的变质火山岩, 其变质程度达到了绿片岩相或高绿片岩相。根据各群同位素年龄资料, 均介于 800—1900Ma 间, 结合区域地层产出情况以及微体古生物资料, 按国际地层时代对比表(王鸿祯, 1989), 将其划为中元古代^②。

上层为浅变质岩, 主要由千枚岩、石英角斑岩、凝灰岩及大理岩等组成。属低绿片岩相。

矿床内主要矿石矿物磷灰石在不同类型的矿石中均有分布。为了进一步探讨磷灰石与变质、混合岩化交代成矿作用的关系, 笔者对矿床中磷灰石矿物进行了全面的研究。

* 本文是在“海州-大悟沉积变质磷矿成矿规律研究”科研报告的基础上撰写而成, 参加该项目的人员还有王庆龙、姚超美、李林蓓。

本文于 1995 年 1 月 3 日收到, 1995 年 4 月 8 日改回。

① 化工部化学矿产地质研究院。海州-大悟沉积变质磷矿成矿规律研究。1992。

2 磷灰石的矿物组合特征

磷灰石常与石英、方解石、白云石、白云母、长石组成磷灰岩矿石，其中还含有少量的菱锰矿、绢云母、黄铁矿等。对石英、白云石、白云母、磷灰石四种主要矿物进行统计，结果表明：磷灰石富集在白云石和石英集中区，即在白云石大理岩和石英岩中磷灰石含量最高；有少部分磷灰石富集在白云母、长石集中区，这部分样品多来自混合岩化程度较高的地区（图 1）。

根据磷灰石赋存状态及矿物组合等，可将其划分为两种类型。

磷灰石-白云石-石英组合：由于混合岩化作用对原岩有明显的选择性，大理岩、角闪质岩石难以发生混合岩化交代作用，所以该组合为变质改造期的产物。

磷灰石-白云母-长石组合：主要是由长英质岩石混合岩化交代而形成的矿物组合。

磷灰石矿物在垂向上变化明显，近地表，由于风化淋滤作用，碳酸盐矿物明显减少，而磷酸盐矿物明显增多。向深部，碳酸盐矿物明显增加，而磷灰石、石英含量相对减少。

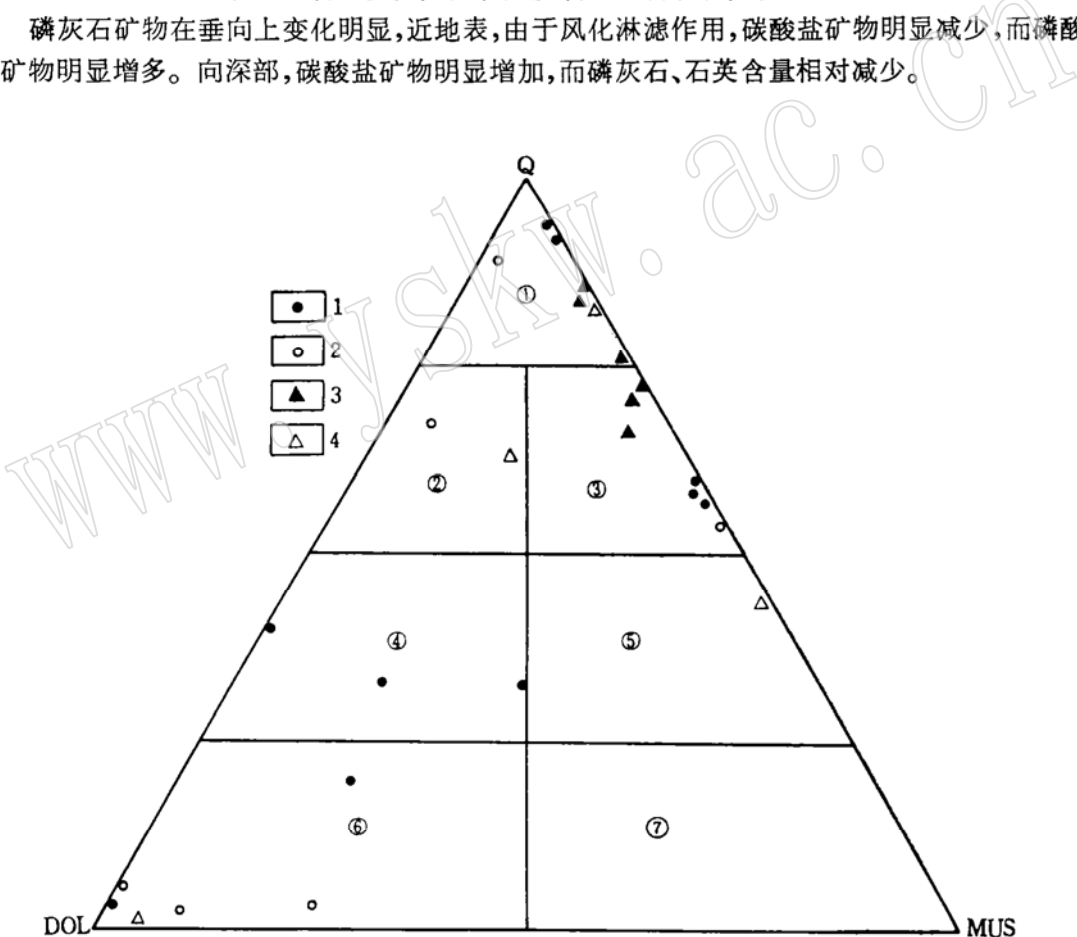


图 1 含磷层磷灰石富集度与含磷岩石的关系

Fig. 1 Relationship between the concentration of apatite in P-bearing bed and the P-bearing rocks

1—磷灰石含量 25%—50%；2—10%—25%；3—5%—10%；4—<5%；①石英岩；②白云质云母石英片岩；③云母石英片岩；④石英白云质大理岩；⑤石英云母片岩；⑥白云石大理岩及云母白云石大理岩；⑦云母片岩及白云质云母片岩

3 磷灰石的矿物形态特征

磷灰石呈变余胶状、结晶粒状,自形—他形晶。显微镜下,磷灰石多呈六方短柱状、晶簇状定向排列。在变质改造期,磷灰石常局部保存有原始胶磷矿特征。磷灰石常见裂纹和碳线分布,偶见磷灰石扭曲呈反“S”形排列,磷灰石边界被石英交代成港湾状。扫描电子显微镜下,可见变余的胶磷矿表面裂纹,矿物已全部重结晶成磷灰石,偶见胶磷矿球粒结构保存完好。在混合岩化交代期,磷灰石重结晶后球粒边缘磷灰石晶体粗大,而球粒中间的磷灰石晶体细小(见图版)。

4 磷灰石的红外光谱特征

磷灰石中 PO_4^{3-} 的 4 个基频振动带非常清楚,其中对称伸缩振动 ν_3 在 1045cm^{-1} 和 1094cm^{-1} 处呈现两个分裂的强吸收谱带, 1075cm^{-1} 的肩分辨不同。面内弯曲振动 ν_4 在 603cm^{-1} 和 575cm^{-1} 处呈一对较尖锐的吸收谱带,而 566cm^{-1} 的弱肩也没有显示。对称伸缩振动 ν_1 在 960cm^{-1} 和 965cm^{-1} 有一个很弱的吸收峰。面外弯曲振动 ν_2 在 325cm^{-1} 和 280cm^{-1} 处有两个稍宽的吸收谱带。各样品 PO_4^{3-} 的红外吸收谱带位置和吸收强度列于表 1,谱线见图 2。

表 1 磷灰石中 PO_4^{3-} 的红外吸收光谱谱带位置及强度变化*
Table 1 Infrared absorption frequencies of apatites

样品 编号	位 置	类 型	PO_4^{3-} 的谱带位置及强度 (cm^{-1})		
			ν_3	ν_4	ν_2
H40	大悟黄麦岭	变 质	强吸收在 1050,1075 肩略显	577 为主,锐谱带在 605	325>276,弱肩在 300 处
S25	宿松黄梅	混合岩化	强吸收在 1047,1075 肩略显	577 为主,锐谱带在 605	325>255,弱肩在 302 处
F13	肥东西山驿	混合岩化	强吸收在 1045,1075 肩明显	575 为主,锐谱带在 603	320>270,弱肩在 302 处
HP36	大悟黄麦岭	混合岩化	强吸收在 1050,1075 肩略显	575 为主,锐谱带在 603	325>280,弱肩在 300 处不显
S56	宿松柳坪	变 质	强吸收在 1050,1075 肩略显	577 为主,锐谱带在 605	325>272,弱肩在 302 处
JP45	海州锦屏	变 质	强吸收在 1045,1075 肩略显	575 为主,锐谱带在 602	325>273,弱肩在 302 处
F25	肥东西山驿	变 质	强吸收在 1047,1075 肩略显	577 为主,锐谱带在 602	325>272,弱肩在 302 处
JP65	海州锦屏	变 质	强吸收在 1047,1075 肩略显	577 为主,锐谱带在 605	322>275,弱肩在 302 处
H39	大悟黄麦岭	变 质	强吸收在 1047,1075 肩略显	577 为主,锐谱带在 605	325>275,弱肩在 305 处

* KBr 压片法,在 PE-783 型红外分光光度计上测试。
测试者:化工部化学矿产地质研究院 黄作良。

磷灰石红外光谱中 CO_3^{2-} 的吸收带,各样品有所不同。S25、F13、HP36 样品中没有 CO_3^{2-} 离子反映,而 H40、S56、JP65、F25 样品分别在 1456cm^{-1} 和 1430cm^{-1} 处显示两个吸收谱带,其强度随 CO_3^{2-} 的含量变化。碳酸盐中 CO_3^{2-} 离子吸收谱带虽然在 1455cm^{-1} 和 1450cm^{-1} 处出现吸收峰,与磷灰石中 CO_3^{2-} 离子的吸收峰重合,但以宽谱带单峰形式出现,而磷灰石中 CO_3^{2-} 离子是一对锐峰。可以在推测,可能在沉积和早期成岩过程中生成的碳氟磷灰石,由于变质改造使其部分和全部失去 CO_3^{2-} 离子,混合岩化交代作用使其完全失去 CO_3^{2-} 离子而形成结

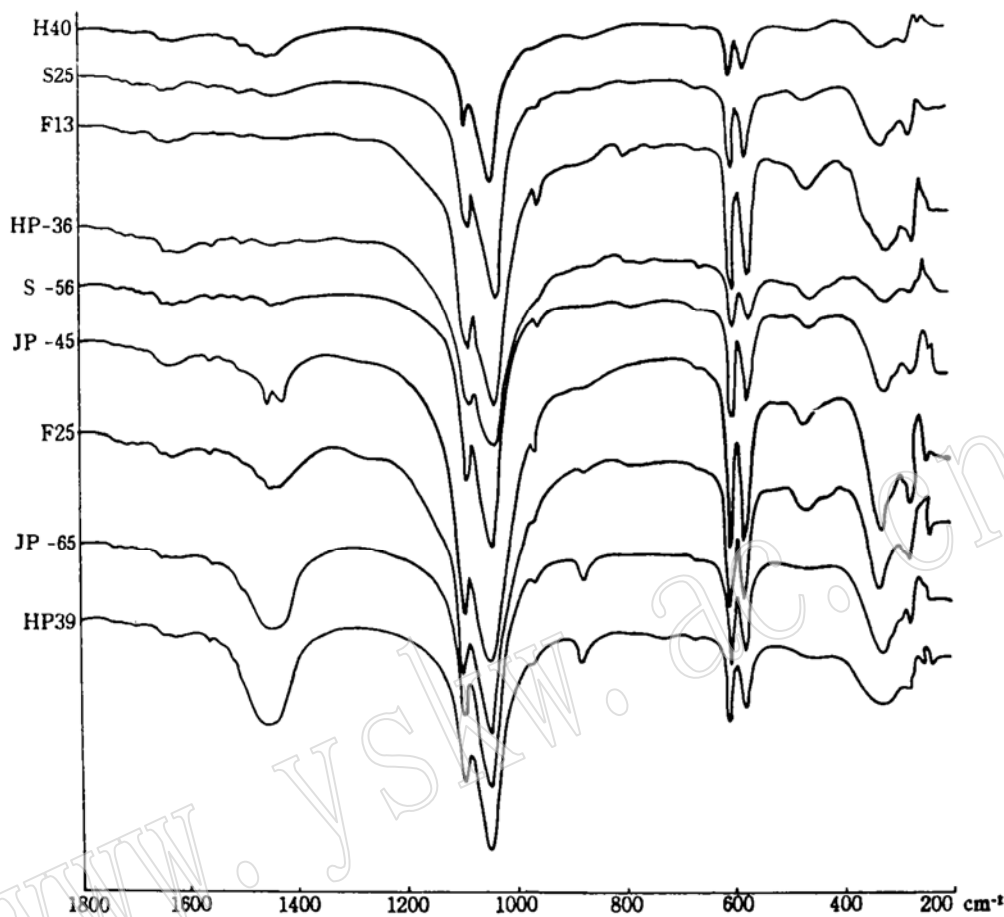


图 2 磷灰石的红外光谱

Fig. 2 Infrared absorption spectra of apatites

晶粗大的氟磷灰石。

5 磷灰石的 X 射线衍射特征

X 射线衍射分析(图 3、表 2) 结果表明: 样品的谱线形态、面网间距 (d) 及其特征基本上接近标准氟磷灰石(据 JCPDS 卡片,1980)。

6 磷灰石的化学组份

通过对不同矿区不同类型的 200 多件矿石样品的显微观察,60 件矿石样品的全分析,选择了 9 个有代表性的样品进行电子扫描显微观察、红外光谱、X 射线分析,从中挑出 7 个磷灰石单矿物样品进行化学全分析(表 3)。并按照六方晶系的磷灰石族晶体化学通式 $A_5(XO_4)_3Z$ 求出磷灰石的化学式(表 4)。综合磷灰石的自然形态、红外光谱、X 射线衍射特征及晶体化学

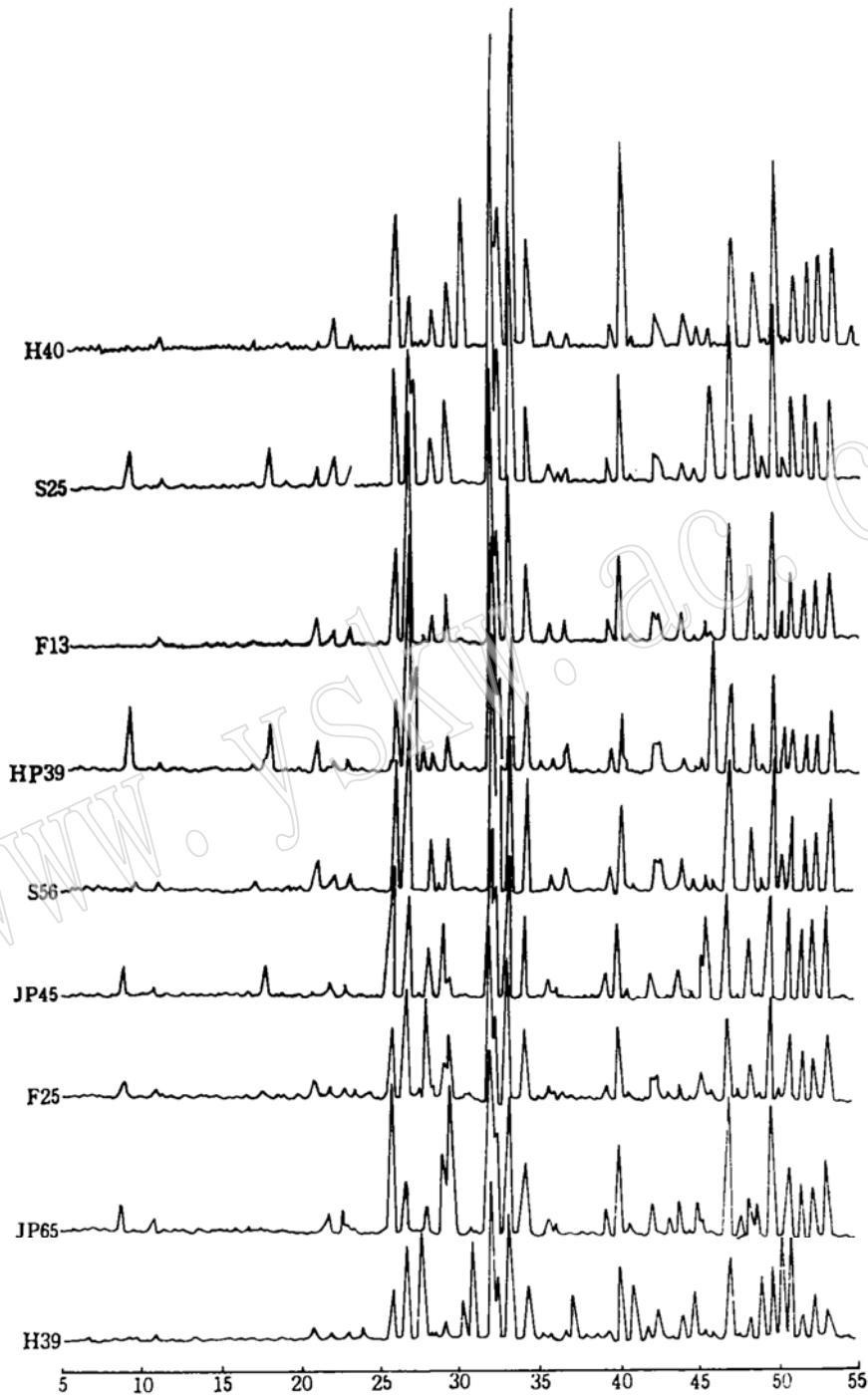


图 3 磷灰石的 X 射线衍射谱线

Fig. 3 X-ray powder diffraction data of apatites

式,可以确定矿床中磷灰石矿物有微碳氟磷灰石、氟磷灰石两种类型。

表2 磷灰石X射线衍射数据
Table 2 X-ray powder diffraction data of apatites

样品	位置	d(Å)							
		3.442	2.800	2.772	2.702	2.624	2.250	1.937	1.837
H40	大悟黄麦岭	3.446	2.806	2.778	2.710	2.630	2.252	1.939	1.839
S25	宿松黄梅	3.449	2.803	2.778	2.709	2.631	2.252	1.939	1.839
F13	肥东西山驿	3.435	2.801	2.773	2.706	2.627	2.252	1.939	1.837
HP36	大悟黄麦岭	3.445	2.801	2.776	2.704	2.624	2.251	1.936	1.837
S56	宿松柳坪	3.442	2.795	2.773	2.702	2.627	2.250	1.935	1.837
JP45	海州锦屏	3.444	2.795	2.773	2.702	2.627	2.248	1.936	1.837
F25	肥东西山驿	3.440	2.796	2.773	2.705	2.625	2.250	1.936	1.837
JP65	海州锦屏	3.440	2.800	2.771	2.702	2.627	2.251	1.935	1.837
H39	大悟黄麦岭	3.446	2.803	2.776	2.704	2.620	2.251	1.938	1.837

* 标准氟磷灰石,其 d(Å) 值引自 JCPDS 卡片。
测试条件: PHILIPS APD-10系统; CuKα₁; 管压 40kV,管流 30mA; 单色器,石墨。
测试者: 化工部化学矿产地质研究院 马永侠。

表3 磷灰石单矿物化学成分 (wt%)
Table 3 Chemical composition of apatites (wt%)

样号	P ₂ O ₅	CaO	TFe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	MgO	MnO	SrO	F	CO ₂	TR ₂ O ₃	合计
HP36	42.11	54.31	0.51	0.08	0.13	0.38	0.05	0.08	0.12	3.40	0.15	0.24	101.56
H40	41.90	55.45	0.28	0.03	0.02	<0.01	0.08	0.03	0.14	3.00	0.34	0.50	101.77
S25	41.72	54.98	0.16	0.06	0.20	0.28	0.03	0.01	0.20	3.55	<0.01	0.74	101.93
S56	41.86	55.29	0.08	0.01	<0.01	0.58	0.06	0.02	0.05	3.70	0.14	0.03	101.82
JP45	41.80	55.23	0.35	0.06	0.06	0.58	0.03	0.03	0.11	3.82	0.32	0.14	102.53
JP65	42.63	54.82	0.96	<0.01	<0.01	0.22	0.05	0.07	0.08	3.40	0.31	0.02	102.56
F13	40.55	54.51	0.32	0.07	0.32	1.80	0.18	0.04	0.17	2.90	<0.01	0.52	101.38

测试者: 国家地质实验测试中心 杨桂芳。

表4 磷灰石的晶体化学式
Table 4 Crystallochemical formula of apatites

样号	晶胞参数		化学式	矿物名称
	a ₀	c ₀		
HP36	9.3719	6.8827	(Ca _{4.90} Fe _{0.03} Sr _{0.01} TR _{0.01}) _{4.95} [(P _{2.99} Ti _{0.03} C _{0.02}) _{3.05} O ₁₂]F _{0.99}	氟磷灰石
H40	9.3818	6.8935	(Ca _{5.00} Fe _{0.02} Sr _{0.01} TR _{0.01}) _{5.04} [(P _{2.99} C _{0.04}) _{3.05} O ₁₂]F _{0.80}	微碳氟磷灰石
S25	9.3819	6.8926	(Ca _{4.97} Fe _{0.01} Sr _{0.01} TR _{0.01}) _{5.00} [P _{2.98} Ti _{0.01} Si _{0.02}) _{3.01} O ₁₂]F _{0.95}	氟磷灰石
S56	9.3653	6.8832	(Ca _{4.93} Fe _{0.01}) _{4.94} [P _{2.95} Si _{0.05} C _{0.02}) _{3.02} O ₁₂]F _{0.97}	氟磷灰石
JP45	9.3654	6.8829	(Ca _{4.92} Fe _{0.02} Sr _{0.01}) _{4.93} [(P _{2.94} Si _{0.03} C _{0.04}) _{3.03} O ₁₂]F _{1.00}	微碳氟磷灰石
JP65	9.3690	6.8797	(Ca _{4.87} Fe _{0.06}) _{4.93} [(P _{2.99} Si _{0.02} C _{0.04}) _{3.05} O ₁₂]F _{0.89}	微碳氟磷灰石
F13	9.3698	6.8936	(Ca _{4.94} Fe _{0.02} Mg _{0.02} Sr _{0.01} TR _{0.01}) _{5.00} [(P _{2.90} Ti _{0.02} Si _{0.15}) _{3.07} O ₁₂]F _{0.77}	氟磷灰石

7 磷灰石中稀土元素地球化学特征

7 个磷灰石单矿物稀土元素含量分析(表 5) 结果表明,磷灰石 ΣREE 变化较大,最高者达 $736.91(\times 10^{-6})$,最低者为 $21.04(\times 10^{-6})$ 。 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 2.99—14.10。磷灰石中稀土元素分布模式如图 4。其分布模式有明显的差别。JP65、S56 样品与沉积磷块岩的稀土元素分布模式类似,F13 样品与碳酸盐岩脉中磷灰石的稀土元素分布模式类似,其它样品与花岗岩、花岗伟晶岩型磷灰石的稀土元素分布模式类似。用 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 及 δEu 两个参数作图(图 5) 表明,不同产状和成因的磷灰石在图上有不同的分布。

表 5 磷灰石中稀土含量 ($\times 10^{-6}$)
Table 5 REE contents of apatites ($\times 10^{-6}$)

样 号	HP36	H40	S25	S56	JP45	JP65	F13
名 称	磷灰石	磷灰石	磷灰石	磷灰石	磷灰石	磷灰石	磷灰石
La	34.0	43.6	120.0	3.90	21.0	4.37	92.4
Ce	63.0	86.2	260.0	8.74	32.4	4.60	189.0
Pr	8.27	13.9	30.6	1.40	5.58	0.81	20.6
Nd	35.8	70.6	126.0	6.07	26.6	2.98	83.5
Sm	7.31	17.3	24.4	1.17	5.32	0.75	16.6
Eu	1.47	4.0	4.54	0.42	1.10	0.26	4.21
Gd	6.76	22.6	20.4	1.46	5.96	1.36	13.8
Tb	0.98	3.16	2.53	0.30	0.64	0.30	1.60
Dy	6.34	22.2	17.7	1.18	4.20	0.64	12.0
Ho	1.34	5.22	3.48	0.24	0.82	0.13	2.38
Er	3.66	14.0	8.72	0.66	2.10	0.32	6.54
Tm	0.52	2.0	1.06	0.10	0.30	0.10	0.94
Yb	2.94	9.80	5.92	0.36	1.36	0.20	5.70
Lu	0.47	1.16	0.56	0.10	0.20	0.10	0.90
Y	41.2	187.0	111.0	8.28	28.4	4.62	67.4
ΣREE	241.06	502.74	736.91	33.88	135.8	21.04	517.17

测试者：国家地质实验测试中心 杨桂芳。

8 磷灰石的形成与演化

通过磷灰石的标型特征、矿物组合、矿物化学成分、谱学特征及稀土元素地球化学特征研究,该矿床中的磷灰石主要有两期：早期以变质改造“再活化”为主,晚期则具有混合岩化交代

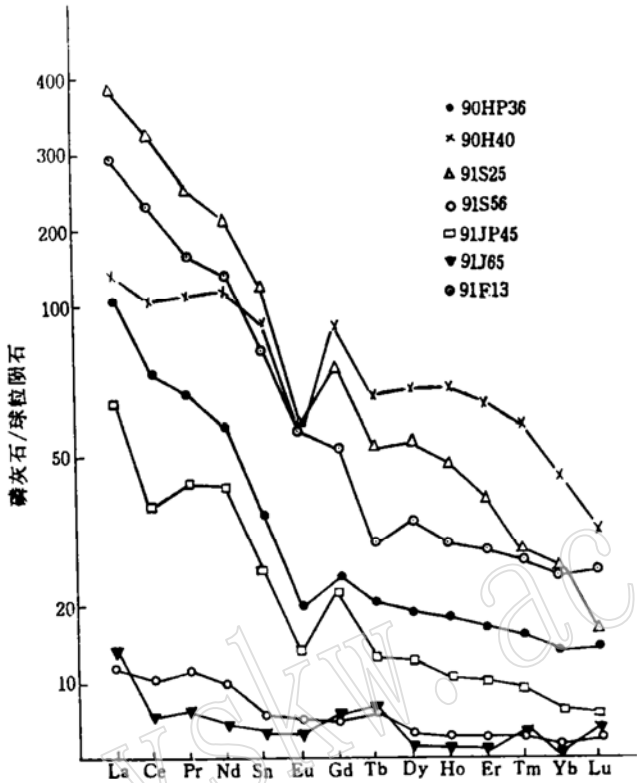


图 4 磷灰石的球粒陨石标准化稀土元素分布模式

Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns of apatites

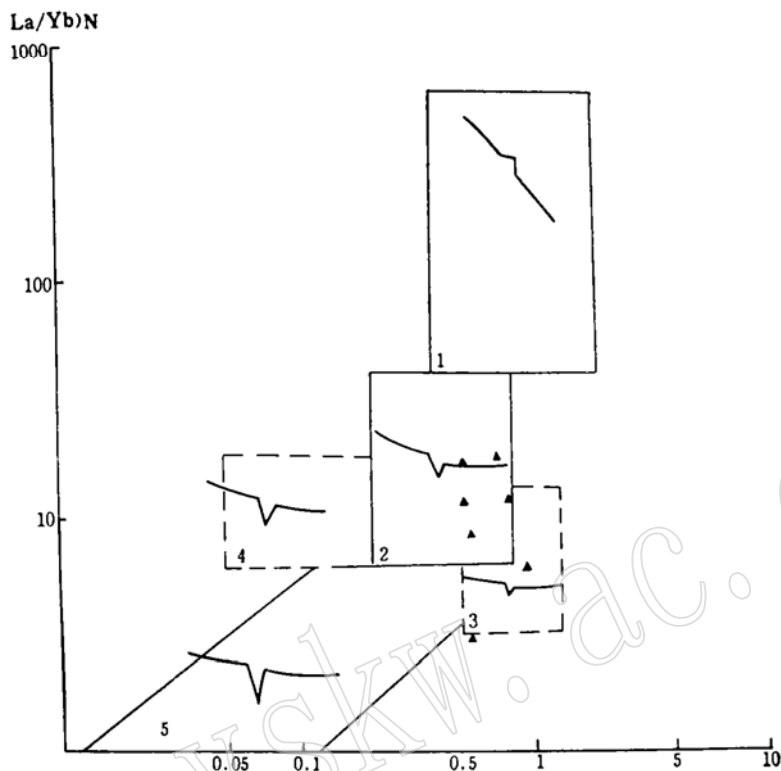
重结晶的特征。

变质改造“再活化”期：区域变质作用的整个演化过程，基本上是在固态条件下进行的。变质初始阶段，磷块岩部分和大部分受力碎裂为大小不等的碎块。在外力作用下，邻近的矿物碎块不同程度地相互混杂，并按一定的方式排列。

随着变质程度的加深，在新的压力、温度条件下，已碎裂的磷块岩碎块变得不稳定，磷块岩碎块与其它矿物碎块之间发生化学反应，相互交换且生成适应新环境的磷灰石晶块。与此同时，磷块岩碎块周边和裂隙部位出现局部熔蚀，被熔蚀的部分进入流体，并在磷块岩碎块边缘部位成核长大形成磷灰石晶块、晶体。随着压力、温度的升高和新的变质反应的出现，变质残留体在磷灰石周边发生结晶作用，既可形成磷灰石的外环，也可以形成单独成核的磷灰石晶体。

混合岩化交代期：混合岩化交代作用是变质改造进一步发展的产物。磷灰石晶块、晶体及周围一般有填隙流体存在，流体中的物质与碎块和晶体以同构方式结晶，最终使晶块发育成一个完整的单晶颗粒和使完整的晶体变得更大。

变质和混合岩化过程中有不同期次和阶段的产物生成。因此，上述生成顺序可能出现程度不同的多次重复。通过磷灰石矿物学研究进一步证实，“海州式”磷矿床的形成主要以沉积和变质改造成矿作用为主，混合岩化交代成矿作用次之。

图 5 磷灰石的 $(La/Yb)_N-\delta Eu$ 图解Fig. 5 $(La/Yb)_N-\delta Eu$ diagram of apatites

1—碱性岩、碳酸盐；2—基性岩、超基性岩、英安岩；3—沉积岩

在撰写本文的过程中得到了黄祖超高级工程师、马永侠工程师的帮助,也得到了李铁生高级工程师、云连涛高级工程师的指导与帮助,在此谨表谢意。

参 考 文 献

- 1 叶连俊. 中国磷块岩. 北京: 科学出版社, 1989. 197—206.
- 2 王中刚. 稀土元素地球化学. 北京: 地质出版社, 1989. 45—88.
- 3 徐士进. 变质-深熔过程中稀土元素对岩石成因的意义. 南京大学学报, 1990, (3): 44—53.

Mineralogy of Apatites from Haizhou Type Phosphorite Deposits

Xiong Xianxiao, Huang Shouying

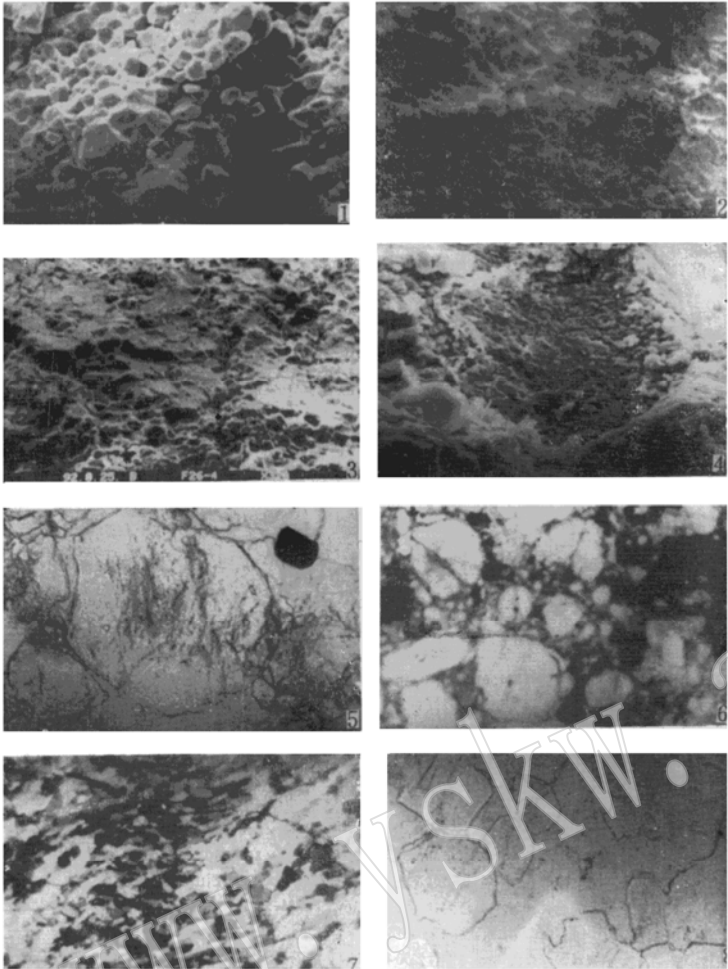
(Geological Institute for Chemical Minerals, Ministry of Chemical Industry, Zhaozhou 072754)

Key words: apatite; spectral characteristics; crystallochemistry; Haizhou type phosphorite deposits

Abstract

An integrated study of apatites from Haizhou type phosphorite deposits was made in such aspects as their mineral associations, chemical composition, REE analyses, infrared absorption spectra, and X-ray diffraction data. The results show that these apatites were formed by metamorphic transformation-mobilization and migmatized metasomatic recrystallization, and might be classified into two types: fluorapatite and francolite.

Unit cell parameters $a_0 = 9.3653-9.3819\text{nm}$, $c_0 = 6.8797-6.8936\text{nm}$. Crystallochemical formulae $(\text{Ca}_{5.00}\text{Fe}_{0.02}\text{Sr}_{0.01}\text{TR}_{0.01})_{5.04}[(\text{P}_{2.99}\text{C}_{0.04})_{3.03}\text{O}_{12}]\text{F}_{0.80}$ and $(\text{Ca}_{4.94}\text{Fe}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Sr}_{0.01}\text{TR}_{0.01})_{5.00}[(\text{P}_{2.90}\text{Ti}_{0.02}\text{Si}_{0.15})_{3.07}\text{O}_{12}]\text{F}_{0.77}$. These data further demonstrate that the formation of Haizhou type phosphorite deposits is attributed mainly to deposition and metamorphic transformation and next to migmatization-metasomatism.



熊先孝等：“海州式”磷矿床中磷灰石的矿物学研究

图 版 说 明

- 照片 1 短柱状磷灰石紧密镶嵌 PSEM-500X 扫描电子显微镜 ×640 西山驿
- 照片 2 短柱状磷灰石定向排列 PSEM-500X 扫描电子显微镜 ×80 高尖
- 照片 3 磷灰石中变余胶状结构 PSEM-500X 扫描电子显微镜 ×320 西山驿
- 照片 4 磷灰石球粒集合体边缘结晶粗大,中间结晶细小 PSEM-500X 扫描电子显微镜 ×1250 黄麦岭
- (照片 1 至照片 4 由化工部地质研究院阎群奎定)
- 照片 5 磷灰石矿物表面分布的碳线 平行偏光 ×100 塔顺
- 照片 6 他形粒状磷灰石表面裂隙发育 平行偏光 ×50 塔顺
- 照片 7 定向排列的磷灰石扭曲成反“S”状 正交偏光 ×25 南冲
- 照片 8 六方柱状磷灰石被石英交代呈港湾状 平行偏光 ×100 长溪