

# 贵州瓮安陡山沱组磷块岩的地球化学特征

密文天<sup>1,2</sup>,李德亮<sup>2</sup>,冯志强<sup>2</sup>,武新春<sup>1</sup>,牛 显<sup>1</sup>

(1. 内蒙古工业大学矿业学院,呼和浩特 010051;2. 成都理工大学,成都 610059)

**摘要:** 贵州瓮安地区是震旦纪陡山沱期的一个磷块岩沉积区,生物作用是磷矿形成的重要因素。通过对贵州瓮安含磷岩系剖面地球化学特征的研究,认为磷块岩富集层是以  $P_2O_5$  与 CaO 构成的磷酸盐矿物为主,可分为白云质砂屑磷块岩和碳质磷块岩 2 个亚类;生物作用导致了磷块岩中 Pb, As, Ba 及 Sr 等微量元素的富集,其中亲硫元素 Pb 的含量最高达到  $1.446 \times 10^{-6}$ ,反映了贵州瓮安震旦系陡山沱组磷块岩的成因与菌藻类生物作用密切相关。

**关键词:** 陡山沱组;磷块岩;地球化学;瓮安磷矿;贵州省

**中图分类号:** P613;P619.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2013)01-0101-05

## 0 引言

贵州瓮安陡山沱组含磷岩系形成于震旦纪扬子地台海侵时期,与其同期的以瓮安生物群为代表的后生物辐射事件也是前寒武纪著名的生物创新事件,成磷事件与生物事件之间的联系值得研究。在生物成矿方面,单满生对藻类的黏结、固着、吸附磷质及提高磷酸盐饱和度的作用进行了分析<sup>[1]</sup>;梁天佑等认为有机体内富集的磷可以与金属离子结合,形成微小的磷酸钙雏晶,经过生长和汇集作用形成微晶磷块岩<sup>[2]</sup>;刘魁梧等通过磷块岩胶结作用的地球化学特征,对微生物的参与作用进行了研究<sup>[3]</sup>;高峰等对磷酸盐化发生过程进行了探讨,并总结了磷酸盐化的控制因子<sup>[4]</sup>。还有一种观点认为<sup>[5]</sup>,磷块岩中类似微生物的颗粒不属于生物成因,而属于矿物成因,但目前生物聚磷的成矿模式仍为海相磷块岩的研究重点。

生物有机质的聚磷作用在磷块岩形成过程中必然在其地球化学特征上有一定的反映,有必要对其进行深入探讨;同时,生物有机质成磷作用随着环境的变化其作用方式也不同,在矿石类型上会有差异,

有必要进行区别。为此,本文以瓮安磷矿为研究对象,对上述问题进行分析。

## 1 区域地质背景

瓮安磷矿位于贵州省中部的瓮安县、福泉县境内,南北长约 20 km,东西宽 2~4 km。瓮安磷矿位于扬子地台中部。瓮安磷矿由南部的高坪矿区和北部的白岩矿区组成,2 个矿区间存在小坝断层。白岩—高坪背斜构造呈近 SN 向展布<sup>[6]</sup>,前震旦系板溪群清水江组分布于背斜的核部,背斜两翼依次为震旦系陡山沱组和灯影组、寒武系牛蹄塘组等。

震旦系含磷岩系沉积在南沱冰期的南沱组冰碛岩之上,为陡山沱期古海洋的海侵沉积所致,上覆地层为灯影组浅灰色中厚层微晶白云岩。在陡山沱期,瓮安磷矿位于黔中隆起略向东北倾斜的浅海台地环境。最初沉积了陆源碎屑岩和下白云岩段;富磷海水侵入后在北部沉积了磷层,后来海平面下降遭受剥蚀;之后海平面又一次上升并沉积了上部的磷块岩层。研究区位于穿岩洞矿段与大塘矿段的陡山沱组剖面。大塘剖面自下而上大体分为 4 层:①下矿层段:下部为含泥磷块岩,厚 1.16 m;上部为

收稿日期: 2012-03-02; 责任编辑: 赵庆

作者简介: 密文天(1982-),男,博士,研究方向为层控矿床。通信地址:内蒙古呼和浩特市新城区爱民路 49 号,内蒙古工业大学矿业学院;邮政编码:010051;E-mail: miwentian1982@163.com

白云质磷块岩及硅质磷块岩,厚 4.64 m;②夹层段:硅质岩,厚 2.1 m;③上矿层段:主要为磷矿层,自下而上为硅质磷块岩、白云质磷块岩,厚 2.8 m;中上部为白云质砂屑磷块岩,厚 5.25 m;④底板段:主要为海绿色泥岩及泥质白云岩,厚 10.13 m。瓮安生物群藻类、疑源类及动物胚胎化石就集中出现在陡山沱组上磷矿层中(图 1)。

瓮安磷矿中的碳质磷块岩是磷块岩的一种重要类型,它以黑色为主,并呈致密块状或有一定纹理,反映了较为还原的环境特征,其中的有机质含量丰富,在镜下呈现为凝胶状。一般认为,原始沉积的有机质黏土矿物复合体在早期成岩作用时通过微生物的作用不断被磷酸盐化,形成了其中的胶状体。机械成因的粒屑结构磷块岩是瓮安磷矿的主要矿石类型,它由磷质内碎屑与白云质、硅质等基质组成。其中,最为常见的白云质砂屑磷块岩其主要矿物有碳氟磷灰石、白云质、硅质矿物等。白云质磷块岩和碳质磷块岩中常含有生物化石(图 2)。

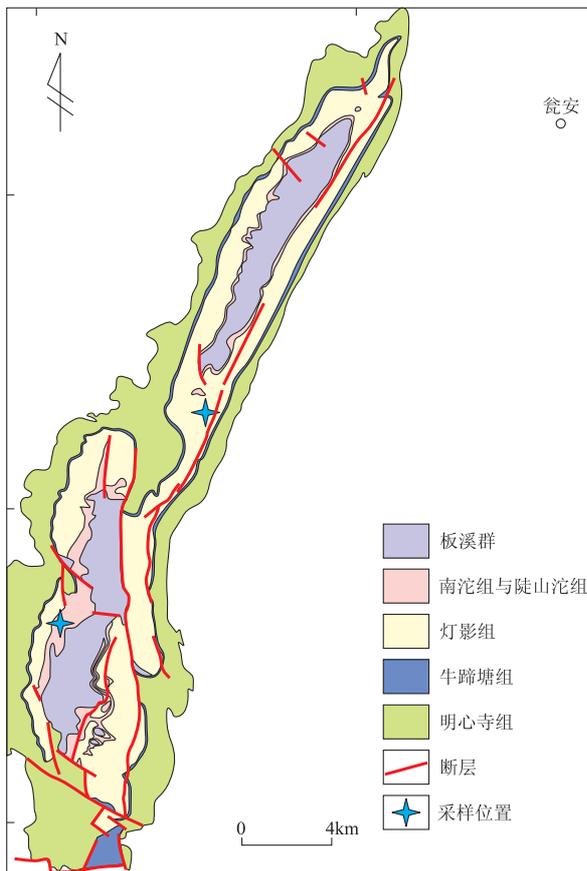


图 1 贵州瓮安磷矿区域地质图

Fig. 1 Regional geological map of the Weng'an phosphorite deposit, Guizhou

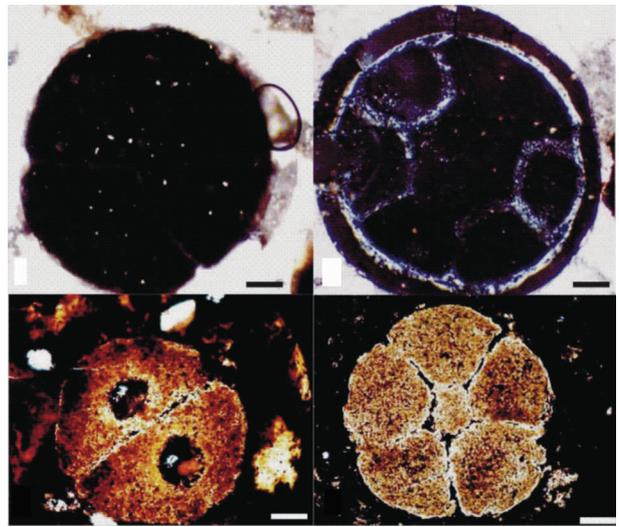


图 2 灰白色白云质磷块岩和黑色碳质磷块岩及其中的动物胚胎化石<sup>[17]</sup>(刻度:100 $\mu$ m)

Fig. 2 Photomicrographs of animal embryos fossil from the gray dolomitic phosphorite and black carbonaceous phosphorite (Scale bars=100 $\mu$ m)

## 2 陡山沱组磷块岩地球化学特征

利用地球化学方法对含磷层位样品的微量元素、稀土元素、常量元素等指标进行综合分析,以探讨磷块岩成因中的生物成矿作用。样品采自贵州瓮安穿岩洞矿段剖面、大塘矿段剖面的陡山沱组含磷层位。

### 2.1 常量元素

瓮安含磷层位磷块岩中  $w(\text{P}_2\text{O}_5) = 7.46\% \sim 34.98\%$ (表 1)。分析含磷量较高的 WY5 号磷块岩,发现  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{SiO}_2$  的质量分数很高,  $w(\text{P}_2\text{O}_5) = 27.75\%$ ,  $w(\text{SiO}_2) = 7.05\%$ ,  $w(\text{SiO}_2)$  比现代洋底 (3.1%) 高出 2 倍;样品中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnO}$  的质量分数较低,大多数  $< 1\%$ 。以上数据表明,磷矿富集层大多是以  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  组成的磷酸盐矿物为主体。由于磷块岩有碳酸盐化现象,含大量的白云质,所以碳酸盐矿物也占较大比例。此外,  $\text{SiO}_2$  的质量分数较高。  $\text{SiO}_2$  的沉积需要具备低温、低压、中酸性和富含阳离子 Si 饱和溶液等因素<sup>[7]</sup>,所以含磷层位中的硅质与当时出现的低温上升洋流带来富含水溶性  $\text{SiO}_2$  的因素有关<sup>[8]</sup>。

### 2.2 微量元素

与 SDO-1 页岩标准值相比,以瓮安为代表的台地碳酸盐岩型含磷岩系矿物中 V, Ni, Co, Mo, U 等含量较少,而 Th 等几乎相等。此外,由于离子半径

表 1 瓮安磷矿剖面磷块岩常量元素组成

Table 1 Constant elements data of phosphorite from Wong'an profile's

矿区	样品号	岩性	位置	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
穿岩洞	WY8	磷质岩	夹层	7.63	10.06	37.92	0.61	0.11
	WY26	磷质岩	上矿层顶	6.04	7.46	40.28	0.96	0.036
	WY5	磷块岩	下矿层顶	7.05	27.75	31.55	1.53	0.097
大塘	WD32	磷块岩	下矿层顶	9.26	29.88	38.69	2.62	0.05
	WD33	磷块岩	上矿层底	5.06	34.98	35.27	0.28	0.13
	WD24	白云岩	夹层	4.83	0.2	30.66	0.96	0.11
瓮安磷矿 <sup>[8]</sup>		磷块岩	13.78	32.64	37.17	2.38	0.04	
	前苏联(平均值) <sup>[9]</sup>			2.34	34.51	50.28	0.78	0.05
	现代洋底(平均值) <sup>[9]</sup>			3.1	28	43.9	2.28	0.13

测试单位:西南冶金测试所;测试方法:重量法、分光光度法、等离子发射光谱法;室温 20℃,湿度 62%,精度 5%以内;量的单位:w<sub>B</sub>/‰。

表 2 瓮安磷块岩微量元素组成

Table 2 Trace elements data of phosphorite from Weng'an profile's

矿区及样号	Ba	Co	Cu	Mo	Ni	Pb	Sr	Th	U	V	Zn	As	Sb	Hg	U/Th	Sr/Ba	
穿岩洞	WY8	233	0.38	7.01	1.31	1.91	13.2	464	5.36	3.25	6.06	207	22.8	0.75	472	0.60	1.99
	WY26	107	0.52	8.07	1.63	2.77	820	427	2.27	4.32	15.1	83.4	8.64	1.03	147	1.90	3.99
	WY5	444	1.19	8.45	1.38	3.60	12.4	931	10.9	4.12	12.5	7.43	24.8	0.68	638	0.37	2.09
大塘	WD32	687	1.04	6.03	1.29	2.62	76	954	8.78	3.38	14.2	6.51	23.8	0.62	258	0.38	1.38
	WD33	423	0.14	8.65	0.84	1.77	1446	977	1.93	6.84	5.09	60.6	17	0.99	178	3.54	2.30
	WD24	31.2	0.41	3.21	0.46	1.65	40.3	50.9	2.4	2.35	7.94	15.2	6.26	0.34	62.7	0.97	1.63
沉积岩	538	15	40		56		410	8.5	2.8	90		9	1		0.33		
碳酸盐岩	100	0.1	4		20	9	610			20	20	1		40		0.16	
地壳	425	25	55		75	12.5	375			135	70	1.8		80		1.13	
洋底磷块岩	350	0.21	2.8		10.5		2800			18.8	55.5	27.5				0.13	

测试单位:西南冶金测试所;测试方法:等离子发射光谱法,极谱法,原子荧光法,X射线荧光法;精度 5%以内。

量的单位:w(Hg)/10<sup>-9</sup>,其他元素 w<sub>B</sub>/10<sup>-6</sup>;除编号样品外,其他数据引自文献[9]和文献[14]。

的原因,上述元素中的 V, Ni 等与碳氟磷灰石在结构上不能兼容,所以出现亏损<sup>[10]</sup>。Sr 在瓮安磷块岩内的含量要比地壳平均值和沉积岩中平均值高很多(表 2),并且现代洋底的磷质沉积物中的 Sr 含量也要高于碳酸盐岩、沉积岩及地壳中的丰度。这与 Sr 元素能够以类质同象的状态进入磷灰石晶格有密切关系<sup>[11]</sup>。

由表 2 可见,瓮安磷块岩相对富集 Pb, Ba, Hg, As 等微量元素。Gulbrandsen 等通过研究沥青质中富集元素的特征发现<sup>[12]</sup>, As 等富集于磷块岩中是由于有机化合物及吸附作用所致,而表 2 显示磷块岩中 As 含量高出于碳酸盐岩及地壳中的含量很多,在现代洋底磷块岩中也有富集。因此, As 的富集与生物活动有关,间接反映磷块岩形成中有生物作用的因素。

而含磷岩系的 Pb 其实是一种亲硫元素, Pb 的高含量也与各种生物有机质在磷块岩形成过程中的富集作用有关。Fergusson 发现藻类等微生物体,一方面能和富含 Pb, Cu, Zn 的溶液进行反应形成金

属络合物,还能将金属吸附到粒状有机质内<sup>[13]</sup>。上矿层的上部和底部的 WY26 及 WD33 磷块岩样品中 Pb 的质量分数分别高达 820 × 10<sup>-6</sup> 和 1 446 × 10<sup>-6</sup>, 说明生物有机质的富集浓缩能力很强。

由表 2 可见,瓮安磷块岩 Ba 的丰度为 31.2 × 10<sup>-6</sup> ~ 687 × 10<sup>-6</sup>, 其中,在下矿层上部的 WD32 磷块岩样品中丰度最高;磷块岩中 Ba 的平均值为 320.8 × 10<sup>-6</sup>, 明显高于海水中 Ba 的平均值(仅为 0.02 × 10<sup>-6</sup>), 而一般页岩中 Ba 的丰度低于黑色页岩,说明生物有机质可能对 Ba 的富集造成了影响<sup>[14]</sup>。前人通过藻类等生物对 Ba 的富集系数总结后发现,褐藻和各种浮游生物对 Ba 的富集系数都 > 100, 而在海水中 Ba 的丰度一般在 20 × 10<sup>-6</sup> 以内,瓮安含磷岩系中出现 Ba 的较高丰度值可能是由于瓮安生物群中多种浮游藻类有所富集,显示了生物在磷块岩形成过程中的参与作用。

Sr 元素的丰度值为 50.9 × 10<sup>-6</sup> ~ 977 × 10<sup>-6</sup>, 其在下矿层上部的 WD32 号样品和上矿层下部的 WD33 号样品的丰度值最高, WD33 号样品对应的

层位是产出后生动物胚胎化石及多细胞藻类化石的磷块岩层位。海洋浮游生物对 Sr 等元素有较强的吸收能力,而生物体死亡后有机质被降解,释放出此类元素也能进入磷质沉积物。磷块岩中 Sr 的较高丰度值可能与生物富集作用有关,但也可能是 Ca 离子半径与 Sr 离子半径近似, Sr 呈类质同象很容易进入磷灰石晶格所致<sup>[10]</sup>。瓮安磷块岩内有上述微量元素的富集特征,而研究发现在目前的海洋生物群中也有这种富集特点。这种微量元素富集的特点表明了生物有机质在聚集磷质过程中所起的作用。

表生条件下, Ba 元素有很强的惰性,它不太可能进行长距离的迁移。前人研究发现, Sr/Ba < 1 一般在热液成因的岩石中出现, Sr/Ba > 1 常在沉积成因的岩石中出现<sup>[15]</sup>。从表 2 可知, 瓮安磷矿中磷块岩的 Sr/Ba = 1.38 ~ 3.99, 比值多 > 1。Rona 认为热水沉积岩中 U/Th > 1, 而非热水沉积岩中 U/Th < 1<sup>[16]</sup>。瓮安磷块岩中 U/Th = 0.377 ~ 0.97, 大部分 < 1, 平均 0.5 左右。穿岩洞剖面及大塘剖面的上矿层中均有一个数据 > 1, 但在整体上呈现 < 1 的趋势。上述结果反映了瓮安磷矿磷块岩不存在明显的水沉积物特征。此外, Baturin 通过计算发现火山喷发成因的磷质来源微不足道, 大型磷矿的形成要有强大的磷源, 唯一的来源即是上升洋流。

因此, 在瓮安磷块岩的成矿模式中, 首先上升洋流作用携带磷质等养分进入相应的沉积区, 在光合作用下使微体藻类及古细菌活跃, 使得沉积物中含有大量聚集磷的有机质, 在菌藻类微生物分解作用下释放出富含磷酸盐的物质, 当达到过饱和时使得磷灰石不断沉积, 最终形成磷矿。

### 3 结论

地球化学研究表明, 贵州瓮安磷矿磷块岩富集层以 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 CaO 构成的磷酸盐矿物为主, 磷块岩主要分为 2 个亚类, 即白云质砂屑磷块岩和碳质磷块岩。2 种磷块岩均有化石产出, 说明陡山沱期生物的繁盛与磷块岩的沉积有一定的联系。生物作用导致了磷块岩中 Pb, As, Ba 及 Sr 等微量元素的富

集, 其中亲硫元素 Pb 表现最为明显, 这些高含量的微量元素反映出菌藻类等生物的富磷作用。

### 参考文献:

- [1] 单满生. 震旦系陡山沱组磷块岩的成岩作用和成岩环境[J]. 吉林大学学报:地球科学版, 1987, 17(2): 169-176.
- [2] 梁天佑, 常安之, 张民堂, 等. 细晶磷灰岩结构特征及成因机理的研究[J]. 吉林大学学报:地球科学版, 1984, 14(3): 35-43.
- [3] 刘魁梧, 陈其英. 磷块岩的胶结作用[J]. 地质科学, 1994, 29(1): 62-69.
- [4] 高峰. 新元古代陡山沱期瓮安生物群的埋藏[D]. 南京:中国科学院南京地质古生物研究所, 2002.
- [5] Батурын Г Н. 现代磷块岩的生物形态生成物[J]. 朱佛宏, 译. 海洋地质动态, 2007, 23(8): 25-26.
- [6] 吴凯, 马东升, 潘家永. 贵州瓮安磷矿陡山沱组地层元素地球化学特征[J]. 东华理工学院学报, 2006, 29(2): 108-114.
- [7] 戴永定. 生物矿物学[M]. 北京:石油工业出版社. 1994: 1-572.
- [8] 唐烽, 高林志, 尹崇玉, 等. 贵州瓮安陡山沱组球状化石元素地球化学浅析[J]. 地质论评, 2011, 57(2): 175-181.
- [9] 郭庆军, 杨卫东, 刘丛强. 贵州瓮安生物群和磷矿形成的沉积地球化学研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 2(3): 202-207.
- [10] 叶连俊. 生物有机质成矿作用和成矿背景[M]. 北京:海洋出版社, 1998: 5-441.
- [11] 杨卫东, 肖金凯, 于炳松, 等. 滇黔磷块岩沉积学、地球化学与可持续发展战略[M]. 北京:地质出版社, 1997: 41-56.
- [12] Gulbrandsen R A. Physical and chemical factors in the formation of marine apatite[J]. Economic Geology, 1969, 64: 365-382.
- [13] Fergusson J E. Stereochemistry and bonding in inorganic chemistry[M]. Englewood Cliffs N J: Prentice-Hall, 1974: 1-309.
- [14] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1984: 366-372.
- [15] 施春华. 磷矿的形成与 Rodinia 超大陆裂解、生物爆发的关系——以贵州瓮安、开阳、织金磷矿为例[D]. 贵阳:中科院地球化学研究所, 2005.
- [16] Rona P A. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in ocean crust[J]. Economic Geology, 1987, 73(2): 135-160.
- [17] Dornbos S Q, Bottjer D J, Chen J, et al. Environmental controls on the taphonomy of phosphatized animals and animal embryos from the neoproterozoic eoushantuo formation, southwest China[J]. Palaios, 2006, 21: 3-14.

## Research on the geochemical characteristics of phosphorites of Doushantuo Formation in Wongan county, Guizhou

MI Wentian<sup>1,2</sup>, LI Deliang<sup>2</sup>, FENG Zhiqiang<sup>2</sup>, WU Xinchun<sup>1</sup>, NIU Xian<sup>1</sup>

(1. School of Mines, Inner Mongolia University of Technology, Hohho 010051, China;

2. Post-doctoral Flowing Station, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

**Abstract:** Doushantuo stage of Sinian period in Wongan region is an important horizon of phosphorite in China. Biological congregation is an important factor for forming phosphorite deposits. Profile geochemical research of phosphorite sequence shows that the enriched layer of phosphorite is dominated by phosphate minerals of  $P_2O_5$  and CaO. The phosphorite is divided into two sub-types, i. e. dolomitic debris phosphorite and carbonaceous phosphorite. The biological factors affected the trace element's enrichment, such as Pb, As, Ba, Sr etc. and Pb content reaches to  $1.446 \times 10^{-6}$ . The distribution characteristic of trace elements shows that the formation of phosphorite is closely related to bacteria and algae.

**Key Words:** Doushantuo Formation; phosphorite; geochemistry; Wongan phosphorite deposit; Guizhou province