

华北某些富磷碱性-偏碱性杂岩岩浆 成分和熔体结构与含矿性关系

侯增谦

(中国地质科学院矿床地质研究所 北京 100037)

提要 华北富磷碱性-偏碱性杂岩的岩浆成分和岩浆熔体结构对岩浆的含磷性和磷的富集起着控制作用。磷的富集作用发生在岩浆起源阶段和岩浆分异作用(岩浆不混溶作用、结晶分异作用)阶段。在这两个阶段的演化过程中, P_2O_5 含量及其变化趋势严格受岩浆成分、熔体结构(如 NBO/T , M/F)和 a_{SiO_2} 、 μ_{K_2O} 控制, 表现为 P_2O_5 含量与 SiO_2 、 K_2O 、 $K_2O + Na_2O$ 及 $CaO/(MgO + SiO_2)$ 等有密切关系。

关键词 杂岩型磷矿 岩浆成分 含矿性 熔体结构

华北地区钾质碱性-偏碱性杂岩型磷矿床是我国最大的岩浆型磷矿, 是北方内生磷矿的主要类型。它们主要分布于河北阳原、矾山和山东枣庄等地。夏学惠(1987)总结了这类杂岩的基本特征, 并对其岩石化学和含矿性进行了研究。本文从岩石化学的角度, 揭示岩浆的性质、成分和熔体结构, 与含磷性的内在关系, 以及磷在岩浆演化过程中的迁移富集作用。

1 碱性-偏碱性杂岩的地质特征

华北地区碱性-偏碱性杂岩体主要形成于印支期和燕山期。印支期杂岩沿华北地台边缘呈NEE向展布, 西起内蒙凉城霓辉正长岩、东至辽东风城赛马碱性杂岩体, 长达4000km。其中包括著名的河北矾山和阳原含磷环状杂岩体。燕山期杂岩体分布于华北地台内部, 可划分为三条NNE向展布的岩带, 自东而西依次为郟-庐杂岩带、太行山东麓杂岩带和汾河杂岩带(阎国翰等 1989)。其中, 郟-庐杂岩带包括枣庄含磷环状杂岩体。

河北矾山、阳原和山东枣庄含磷杂岩体均受深大断裂控制, 产于两组构造带的交叉部位。剖面上均呈岩盆或漏斗状, 平面上呈环状, 由多期岩浆侵位形成。阳原、矾山杂岩体的内环为正长岩系, 外环辉石岩系, 而枣庄杂岩体则相反。辉石岩系分别由先后侵位的辉石岩-黑云母辉石岩和正长辉石岩构成, 正长岩系则分别由多次侵位的正长岩组成。两岩系构成杂岩的主体。岩体典型岩石组合为辉石岩-正长辉石岩-辉石正长岩-正长岩。

磷矿均产于辉石岩系中。矾山磷矿规模最大, 由两个独立的磷灰石岩层和一个富磷黑云辉石岩矿层构成, 它们均赋存于辉石岩系的第一期具韵律旋回特征的岩石中, 其中, 磷灰石

本文于1989年4月13日收到, 1991年9月5日第二次改回。

本文为国家自然科学基金课题830968号项目部分成果。

作者简介: 侯增谦 男 30岁 助研 岩石学专业

岩-云朵状(似球状)辉石正长岩-辉石岩密切共生，显示“三位一体”特征。阳原、枣庄磷矿规模较小，磷灰石没有构成独立的磷矿层，主要赋存于黑云母辉石岩中，形成低品位磷矿石。

2 岩浆性质和可能的原始岩浆成分

依据杂岩体各期岩石冷凝边成分和各期岩石的相对体积、矿物共生组合、化学成分、微量元素特征可以获得富磷杂岩体的原始岩浆性质和成分。

表1和2分别列出了杂岩体各期代表性岩石的化学成分和微量元素丰度。表3列出了杂岩体各期岩浆成分和均一的原始母岩浆成分。其中，各期岩浆成分由各期岩石的冷凝边成分代表。原始母岩浆成分由估算的各期岩浆成分和钻孔控制各期岩石相对体积，采用体积加权平均方法获得。第一期岩石的 SiO_2 为31~46%， K_2O+Na_2O 为1.5~5.2%，它们均位于图1的碱性区内，而本期岩浆的 SiO_2 为36~40%， K_2O+Na_2O 为2.2~2.7%，亦位于碱性区中。矿物共生组合为含霓次透辉石+黑云母±钛榴石。第二期岩石 SiO_2 为40~49%， K_2O+Na_2O 为5.2~9.5%，位于碱性岩区内，其冷凝边的 SiO_2 为46.6%， K_2O+Na_2O 为7.6%，位于同一区内(图1)。矿物共生组合为含霓次透辉石+黑云母+钛榴石+碱性长石，以钛榴石和正长石大量出现为特征。正长岩类的 SiO_2 为48~64%， K_2O+Na_2O 为8.5~14.7%， K_2O/Na_2O 为0.8~65，在图1中，均位于碱性区内。矿物共生组合为碱性长石+黑云母+碱性辉石(霓辉石)。

碱性长石是杂岩体唯一的浅色矿物，主要为正长石，以较高的Or标准分子(多为90%以上)为特征。黑云母是普遍的主要造岩矿物之一，反映了原始岩浆相对富含挥发组分(H_2O 等)。黑云母的 $Si/Al-(Fe+Mg)/Al$ 图解反映岩浆具高碱度特征(图2)。辉石是最主要的造

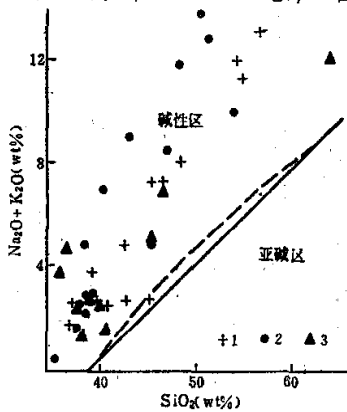


图1 硅-碱关系图

1. 阳原杂岩体, 2. 矾山杂岩体, 3. 枣庄杂岩体
实线据 Kushiro (1978); 虚线据 Irvine (1967)
Fig.1 $SiO_2-(Na_2O+K_2O)$ diagram of the complexes

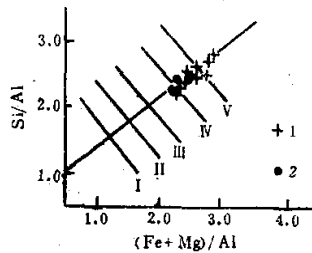


图2 黑云母成分与岩浆碱度关系
〔转引自汪绍年(1983)〕

I - I 为低碱度区, II 为正常碱度区, III - V 为高碱度区
1. 阳原杂岩; 2. 矾山杂岩(黑云母成分数据引自侯增谦和李炳新硕士论文)
Fig.2 Relationship between chemistry of biotites and magma alkalinity

岩矿物，主要为含霓辉石分子的次透辉石和霓辉石。次透辉石以高 Ca^{2+} 为特征，处于中等碱度-强碱性硅不饱和岩浆的辉石成分趋势线间(图3)，反映岩浆具高碱度特征。

富磷杂岩富微量元素如富LREE和Rb、Sr、Ba、K，显示出与某些高钾镁铁质岩石(如

表 1 富磷杂岩体各期岩石的化学成分(重量%)

Table 1 Chemical compositions of rocks from the Complexes (wt%)

产地	岩石类型	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	F	CO ₂	总量
矾山	辉石岩	38.02	1.66	4.68	10.09	6.38	0.13	9.69	11.98	1.28	0.83	4.70	3.32	0.59	1.16	99.95
	辉石岩	35.20	2.56	3.77	12.53	8.68	0.14	9.72	21.74	0.27	0.34	3.64	0.30	—	0.91	99.45
	辉石岩	36.00	2.04	5.42	13.02	8.68	0.18	9.45	19.22	1.14	0.74	2.84	0.90	0.12	—	99.55
	黑云辉石岩	31.60	1.35	4.42	10.45	8.21	0.14	9.49	22.08	1.77	0.32	8.58	1.12	0.50	0.35	100.38
	黑云辉石岩	38.45	1.81	9.00	3.63	5.74	0.12	14.23	14.84	5.00	0.26	5.25	1.52	0.70	0.35	100.99
	黑云辉石岩	34.14	1.70	4.16	8.31	7.06	0.10	10.14	23.99	1.53	0.83	7.79	0.43	0.36	—	100.54
	黑云辉石岩	37.60	2.34	5.60	7.08	7.49	0.21	11.20	20.00	1.96	0.42	4.57	0.96	0.04	0.21	99.68
	黑云辉石岩	39.01	1.85	6.25	5.97	6.62	0.15	11.40	19.93	2.45	0.62	4.17	0.72	0.02	0.27	100.05
阳原	辉石岩	40.57	1.50	3.80	8.98	7.72	0.14	9.19	20.35	0.90	1.30	3.01	0.98	0.07	—	100.13
	辉石岩	46.17	0.64	3.18	4.00	4.45	0.35	11.86	23.95	1.10	0.38	3.10	0.48	—	—	99.66
	黑云辉石岩	37.36	1.99	2.67	11.52	8.63	0.21	11.10	19.51	1.17	0.51	3.25	0.72	0.30	0.25	99.82
	黑云辉石岩	38.90	2.13	2.90	12.49	8.60	0.15	10.82	20.02	1.06	0.56	3.48	0.93	0.09	—	100.10
	黑云辉石岩	38.60	1.17	7.72	4.93	3.70	0.24	12.74	16.68	3.30	0.58	4.35	1.77	—	—	98.34
	黑云辉石岩	39.80	1.64	2.60	9.19	8.38	0.24	11.94	19.34	1.38	1.10	3.28	—	—	—	99.34
枣庄	辉石岩	40.38	1.58	5.11	7.42	6.18	0.19	12.74	18.91	1.30	1.00	2.65	0.66	0.24	0.21	99.87
	黑云辉石岩	41.49	1.26	4.48	6.92	6.26	0.14	12.75	21.32	0.70	0.62	2.76	0.70	0.28	—	99.68
	黑云辉石岩	39.20	1.00	6.04	2.82	4.17	0.11	13.48	21.28	2.12	0.74	4.97	1.04	0.38	0.80	99.15
	黑云辉石岩	37.38	1.43	6.84	7.59	7.55	0.12	12.21	18.98	1.90	0.70	3.42	1.27	—	0.42	99.81
	黑云辉石岩	38.30	0.59	3.40	2.96	4.02	0.15	11.44	26.76	0.91	0.45	8.03	0.68	0.42	0.94	99.56
	黑云辉石岩	36.34	1.54	9.42	2.98	5.68	0.10	12.89	15.80	3.87	1.05	5.91	1.44	0.56	0.56	98.81
	黑云辉石岩	35.88	1.00	11.84	5.92	6.17	0.13	9.20	16.77	2.27	1.45	4.26	3.32	0.59	1.15	99.95
	矾山	辉石正长岩	46.16	1.15	16.27	3.97	5.92	0.12	6.61	14.02	2.64	2.52	1.10	0.81	0.19	0.22
矾山	正长辉石岩	43.74	1.85	13.68	7.67	4.99	0.11	4.42	9.60	8.25	1.20	0.68	1.27	—	1.16	99.18
矾山	钛榴正长辉石岩	40.69	2.13	11.07	9.94	7.06	0.18	5.07	12.65	6.08	1.08	1.23	0.90	—	0.7	99.72
阳原	黑云正长辉石岩	46.55	2.01	11.01	2.78	5.91	0.15	8.48	10.65	6.83	1.01	1.79	1.39	0.27	0.08	99.68
	黑云正长辉石岩	47.29	0.86	13.26	3.77	4.55	0.26	8.13	10.17	6.25	1.49	1.06	1.50	—	—	98.59
	黑云正长辉石岩	49.11	1.06	13.54	3.04	5.36	0.27	6.73	9.01	5.70	2.53	1.32	1.14	—	—	98.81
	黑云正长辉石岩	46.27	1.14	10.67	4.53	4.88	0.12	9.80	14.02	2.64	2.52	1.10	0.81	0.18	0.22	98.96
枣庄	黑云正长辉石岩	48.97	1.19	14.64	3.18	4.60	0.13	6.55	10.22	3.78	3.14	1.10	0.89	0.21	0.35	99.67
矾山	似粗面状辉石正长岩	47.82	1.35	15.97	4.88	3.38	0.11	2.43	6.84	7.16	1.36	0.69	0.56	—	2.32	98.86
	似眼球状辉石正长岩	53.30	1.20	18.20	3.75	1.87	0.18	3.42	4.04	6.85	3.50	0.60	1.72	—	—	99.17
	黑云正长岩	50.22	0.60	19.72	1.39	3.35	0.08	1.22	3.27	12.39	0.18	0.24	1.33	—	5.28	99.59
	正长岩	53.68	0.10	22.76	2.02	1.06	0.13	0.61	1.12	14.40	0.25	0.02	2.42	0.15	—	99.26
阳原	似斑状黑云正长岩	54.24	0.73	14.77	4.60	2.09	0.17	2.22	3.81	8.65	1.95	0.52	0.62	—	—	99.17
	霓辉正长岩	57.74	0.82	14.60	2.69	1.83	0.21	2.91	4.10	8.83	3.00	0.66	0.90	—	—	99.5
枣庄	正长岩	64.06	0.30	16.14	0.81	2.84	0.04	1.27	2.73	4.19	6.68	0.26	—	—	—	99.16

表 2 阳原杂岩体岩石的微量元素含量(ppm)

Table 2 Trace element content of rocks from Yangyuan complex

岩石名称	岩系	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	Y	Sc	Zr	Hf	Ta	Sr	Ba	Rb
辉石岩	辉	134.3	296.3	145.2	25.2	5.8	16.9	7.6	1.7	27.3	54.6	230	—	—	3380	8950	25
黑云辉石岩	石	120.10	268.9	138.4	24.2	5.3	16.6	7.6	1.7	27.7	48.4	160	2.4	0.3	2706	1809	40
黑云正长辉石岩	岩	70.63	157.3	79.0	14.4	3.4	10.2	5.2	1.5	20.4	26.9	210	—	—	2150	4210	48
黑云正长辉石岩	系	59.47	127.0	60.8	11.8	2.8	8.8	5.1	1.8	21.9	23.3	390	—	—	2875	3878	
似斑状黑云正长岩	正长	42.79	80.4	29.9	4.7	1.2	3.4	1.8	0.9	7.9	4.5	315	10.0	0.9	3800	10200	
霓辉正长岩	岩系	82.58	155.0	60.9	9.8	2.4	7.2	4.1	1.7	17.1	10.1	610	13.7	2.2	2030	5550	51

数据来自侯增谦(1985)硕士论文

表 3 富磷杂岩体各期岩浆的化学成分(重量%)

Table 3 Compositions of the magmas for Complexs enriched in P₂O₅ (wt%)

	阳 原 杂 岩 体					矾 山 杂 岩 体					枣 庄 杂 岩 体		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	40.07	46.55	55.97	42.01	46.20	36.25	43.53	50.47	39.53	45.00	38.42	47.62	64.06
TiO ₂	1.51	2.01	0.90	1.66	1.43	1.91	1.71	0.81	1.82	1.32	1.20	1.17	0.30
Al ₂ O ₃	3.81	11.01	15.97	5.97	8.97	5.41	13.67	19.16	9.13	14.15	6.73	12.66	16.14
Fe ₂ O ₃	8.51	2.78	3.25	6.79	5.73	8.89	7.19	3.01	8.13	5.57	5.19	3.86	0.61
FeO	6.91	5.91	3.22	6.61	5.59	7.36	5.99	2.37	6.74	4.56	5.70	4.74	2.84
MnO	0.22	0.15	0.22	0.20	0.21	0.15	0.14	0.13	0.15	0.14	0.13	0.12	0.04
MgO	11.29	8.48	2.57	10.45	8.09	10.67	5.57	1.92	8.38	5.15	12.10	8.18	1.27
CaO	19.98	10.85	4.93	17.24	13.55	19.23	12.09	3.80	16.02	9.91	19.97	12.12	2.79
Na ₂ O	0.74	1.01	2.35	0.82	1.28	0.55	1.60	1.32	1.02	1.17	0.86	2.83	6.66
K ₂ O	1.49	6.63	9.12	3.03	4.86	1.93	5.66	10.20	3.61	6.91	1.87	3.20	4.19
P ₂ O ₅	2.89	1.79	0.55	2.56	1.96	5.17	1.00	0.39	3.29	1.84	4.57	1.10	0.26
H ₂ O	0.84	1.39	1.03	1.01	1.02	1.16	1.00	1.51	1.09	1.30	1.30	0.85	—

注: ① 1、6、11号样分别为阳原、矾山和枣庄杂岩体的第一期辉石岩-黑云辉石岩岩浆成分, 由体积加权平均法计算。② 2、7、12分别为阳原、矾山、枣庄杂岩体第二期正长辉石岩岩浆成分即冷凝固边成分。③ 3、8、13分别为阳原、矾山、枣庄杂岩体第三期正长岩岩浆成分。其中3、8号样为体积加权平均成分, 13为岩石冷凝固边成分。④ 4、9分别为阳原和矾山杂岩体岩浆不混溶产生的辉石岩质岩浆成分, 由先后就位的第一期和第二期岩浆构成。其中, 4号样系根据钻孔中两期岩石的相对体积和两期岩浆成分加权得到。第一期岩石体积为70%, 第二期岩石体积为30%。9号样根据矾山第一期岩石体积(55%)和成分(6号)与第二期岩石体积(45%)和成分(7号)加权平均获得。⑤ 5、10号样代表阳原和矾山原始母岩浆成分, 由辉石岩质岩浆和正长岩质岩浆组成。其中, 5号样的辉石岩质岩浆与正长岩质岩浆的相对体积分别为70%和30%; 10号样的辉石岩质岩浆与正长岩质岩浆的相对体积分别为50%和50%。⑥因枣庄杂岩体的钻孔工程控制不够, 不能准确获得各期岩石体积。

钾玄岩)的类似性(表 3)。Rb(25~51ppm)、Sr(2030~3800ppm)、Ba(1809~10200ppm)丰度接近于碱性玄武岩, 与高钾镁质岩相当(表 2)。REE 丰度高于一般的碱性玄武岩, 并强烈分馏(La/Yb = 48~90), 无Eu负异常, 这些均为高钾镁质岩石的典型特征(Culler et al. 1984)。

综上所述, 富磷杂岩岩浆是一种钾质碱性-偏碱性岩浆, 以富K₂O、P₂O₅、不相容元素和挥发分为特征(表 3)。

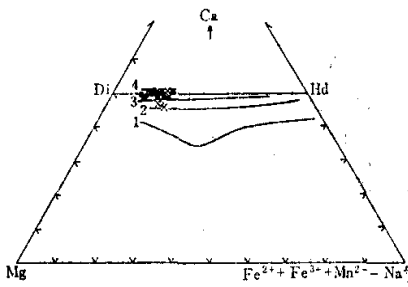


图3 富磷杂岩辉石的Wo-En-Fs变异图
 1. Skaergaard 侵入体; 2. Nandwar 火山;
 3. Sking Sag 侵入体; 4. Uganda岩体;
 圆黑点为阳原杂岩体投点; 叉号为乳山杂岩体投点
 Fig.3 Wo-En-Fs diagram of pyroxenes
 from the complexes

3 岩浆来源与岩浆含磷性

如前所述, 华北地区富磷杂岩的原始母岩浆是一种富钾、挥发份和不相容元素的钾玄质岩浆。然而, 与世界其它地区钾玄质岩石相比, 它们又以富磷为重要特征。据伍勤生(1983)研究^①, 磷灰石贫Rb、富Sr, 其⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值可代表全岩的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr初始比值。我们测定了阳原杂岩体中辉石岩和正长岩的磷灰石的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值, 其(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_i = 0.7057^②, 处在幔源(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)范围内, 表明杂岩岩浆和磷质可能主要来自幔源。

岩浆上升和就位过程中发生地壳同化混染表现为微量元素Th、Nb、Ta、Sr、Ti等丰度

异常, 如图4特征曲线中, 这些微量元素丰度值出现无规则变化, 表现为明显的亏损, 但本区杂岩缺乏这种变化, 说明仅有少量的地壳混染。

Watson(1980)指出, 地壳硅铝层因具有较高的Si, 不会容纳大量的P₂O₅。因此, 即使有少量的地壳混染, 也难以引起岩浆中的P₂O₅浓度发生较大变化。

图4反映富磷杂岩及其源岩的微量元素地化特征。就阳原杂岩而言, 辉石岩系和正长岩系是同一岩浆不混溶产物(侯增谦 1987; 1988; 1990), 采用两个岩系的平均成分可概略地反映原始母岩浆成分。富磷杂岩与MORB相比, 相对亏损Ti、Y、Yb等, 富集Rb、Sr、Ba、K、LREE及Nb、Ta、Zr、Hf、P等, 富磷杂岩的源岩较MORB的源岩更强烈地亏损Ti、Y、Yb(图4), 因为产生MORB所需地幔岩的熔融程度比产生碱性杂岩岩浆所需的熔融程度高。即使如此, 富磷杂岩岩浆的源岩仍相对富集Rb、Sr、Ba、K、LREE和P。这表明, 这些元素的富集作用可能与地幔不均一过程有关(侯增谦 1990)。地幔岩中P₂O₅的富集为岩浆型磷矿的形成提供了重要物质基础。

Watson(1980)实验表明, P₂O₅在岩浆中的溶解度主要取决于岩浆的SiO₂含量。SiO₂-P₂O₅呈反相关关系, 并不受压力的明显影响(图5b)。在地幔条件(较大的压力)下, P₂O₅在岩浆中的溶解度仍受SiO₂含量制约。由此估算, 在产生钾玄质岩浆所需的熔融程度(<20%)下, 源区有P₂O₅物质的充足供给(磷灰石不完全熔融消失), SiO₂为45~47%的基性岩浆可

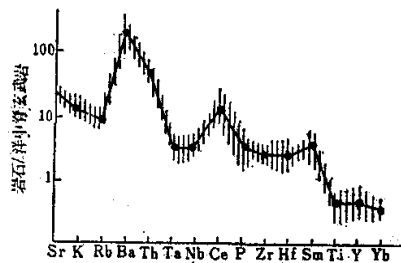


图4 河北阳原杂岩的微量元素地球化学模式图
 阴影区为阳原杂岩微量元素配分曲线
 变化范围; 黑实线代表原始母岩浆成分
 Fig.4 Trace element patterns of Yangyuan
 complex, Hebei Province

①伍勤生, 1983. 地质地球化学. ②由伍勤生测定.

溶入 2.3~2.6% P_2O_5 (其溶解度)。考虑到 P^{5+} 在地幔中属强不相容元素, 在不很高的熔融程度下(如 $F \leq 25\%$), 地幔岩中的 P_2O_5 会强烈地进入岩浆熔体中。

阳原原始母岩浆的 SiO_2 为 45~47%, P_2O_5 为 1.8~1.95% (表 3), 显然, 岩浆中的 P_2O_5 含量接近于其溶解度值, 即 P_2O_5 在岩浆中处于弱饱和状态, 这反映在含磷杂岩岩浆起源阶段, 岩浆中的 P_2O_5 浓度受岩浆 SiO_2 含量制约。岩浆源岩相对富磷, 原岩浆也会含有较高的 P_2O_5 。

4 派生岩浆成分与含磷性

派生岩浆包括由原始均一岩浆的不混溶作用产生的不混溶岩浆及其结晶分异作用产生的一系列残余岩浆。富磷杂岩原始母岩浆在一定的物理-化学条件下发生不混溶作用, 形成辉石质和正长质岩浆, 它们随温度降低发生结晶分异作用, 又分别形成先后侵位的辉石岩、正长辉石岩和各正长岩(侯增谦 1990, 图 8)。上述各期岩石的冷凝边成分或加权平均成分分别代表不混溶岩浆结晶分异派生的残余岩浆成分(表 3); 正长岩系和辉石岩系中各期岩石的体积加权平均成分分别代表正长质岩浆和辉石质岩浆成分(表 3)。

含磷杂岩体的 SiO_2 与 P_2O_5 呈反相关关系(图 5), 岩浆演化过程中, SiO_2 严格地控制了

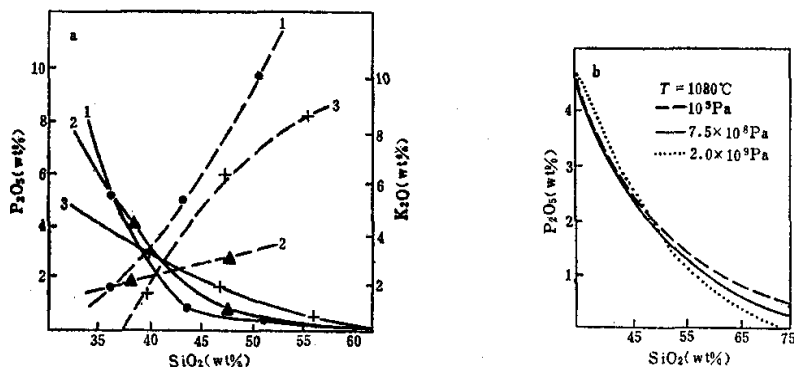


图 5 岩浆的 SiO_2 与 P_2O_5 含量间的相关关系
图 a 为富磷杂岩岩浆 P_2O_5 含量随 SiO_2 的演变趋势, 1. 矾山岩体, 2. 枣庄岩体, 3. 阳原岩体,
实线为 P_2O_5 - SiO_2 相关曲线, 虚线为 K_2O - SiO_2 相关曲线, 图 b 为实验确定的岩浆 SiO_2 与 P_2O_5
相关关系(据 Watson 1980)

Fig. 5 SiO_2 - P_2O_5 correlations of the magmas

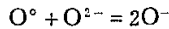
P_2O_5 的溶解度。前述三个杂岩体虽有特定的 SiO_2 - P_2O_5 演变趋势, 但总趋势是一致的。

笔者曾指出, $SiO_2 = 41 \sim 42\%$ 值是一个重要的临界值^①。图 5a 中的三条曲线均在该临界值处相交于一点, 即当岩浆中的 SiO_2 在 $41 \sim 42\%$ 时, P_2O_5 均为 $3.2 \sim 3.4\%$, 该值接近于 P_2O_5 在 $SiO_2 = 41 \sim 42\%$ 的岩浆中的溶解度(图 5b)。当 $SiO_2 > 42\%$ 时, 岩浆中的 P_2O_5 含量低于其相应的溶解度值, 当 $SiO_2 < 41\%$ 时, 则高于其相应的溶解度(参图 5b), 这暗示在岩浆不混溶过程中 P_2O_5 在相对贫 SiO_2 ($< 41\%$) 的熔浆中富集, 在相对富 SiO_2 ($> 42\%$) 的熔浆中亏损(侯增谦 1988)。

① 侯增谦, 1985, 硕士论文。

就含磷钾质碱性岩浆而言,当 $\text{SiO}_2 < 41\%$ 时,岩浆的 K_2O 与 P_2O_5 呈正相关关系;当 $\text{SiO}_2 > 42\%$ 时,则呈反相关关系(图6)。

众所周知,熔体中存在着 O^- (非桥氧)、 O^{2-} (自由氧)和 O^0 (桥氧)(Hess 1980),其关系为:



不同电离势(μ)的阳离子在熔体中具有不同的结构作用。低电离势离子(Rb^+ 、 Cs^+ 、 Na^+ 、 K^+)进入熔体可产生两种影响,①使反应($\text{O}^0 + \text{O}^{2-} = 2\text{O}^-$)向右移动;②使 O^- 浓度或 μ_{O^-} 增大(Hess 1980),利于 O^- 形成。相反,高电离势离子(P^{5+} 、 Ti^{4+} 、 REE^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 等)则产生相反的影响。

对于En-Fo-熔体体系, $\mu_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = 4\mu_{\text{O}^-} - \mu_{\text{MgSiO}_3} = 2\mu_{\text{O}^-} + \mu_{\text{O}^0}$ (Hess, 1988)。高电离势离子(P^{5+})加入熔体,导致 O^- 组分活度(a)降低, $a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}$ 减小,与熔体平衡的Fo变得不稳定,体系的液相线向贫 SiO_2 方向移动。因此,在含磷灰石的地幔橄榄岩部分熔融产生的岩浆中, P_2O_5 愈高, SiO_2 愈低。

P^{5+} 主要以 PO_4^{3-} 形式存在于岩浆中。 P^{5+} 与 Al^{3+} 结合形成 AlPO_4 分子,起平衡电荷作用的 Na^+ 和 K^+ 则由成网离子变为变网离子(Mysen 1980)。同时 PO_4^{3-} 的形成需要大量的 O^- ,比如1 mol的 P_2O_5 产生两个分子单位的 PO_4^{3-} ,需要3个mol的 O^- (Burnham 1979)。因此,欲使 P_2O_5 大量溶入岩浆,就需要岩浆中有大量的 O^- 。显然,岩浆的 SiO_2 含量愈低, O^- 浓度愈大。因此,无论是原始母岩浆还是派生岩浆, P_2O_5 和 SiO_2 含量始终存在着负相关关系。

P^{5+} 与 Al^{3+} 结合可使 K^+ 和 Na^+ 离子由成网离子向变网离子的转变,这为熔体提供了一定量的 O^- 。由于 Na^+ 和 K^+ 使岩浆中 O^- 的浓度增大,所以 P_2O_5 往往与 K_2O 或 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 呈正相关关系。 K^+ 、 Na^+ 离子这种转变的转变量取决于熔浆中 P^{5+} 与 Al^{3+} 的结合程度。本区富磷杂岩岩浆中,当 $\text{SiO}_2 < 41\%$ 时,可能存在较多的 P_2O_5 , P^{5+} 与 Al^{3+} 结合量大,需要大量的 K^+ 和 Na^+ 转变成变网离子,来平衡电荷,并产生较多的 O^- ,因此,岩浆中的 K_2O 或 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 含量越高,它们提供的 O^- 越多,岩浆中的 P_2O_5 含量越高。当 $\text{SiO}_2 > 42\%$ 时,岩浆含磷较低, P^{5+} 和 Al^{3+} 的结合已不足以使大量的 Na^+ 和 K^+ 发生性质转变, Na^+ 、 K^+ 主要呈成网离子出现。 Na^+ 和 K^+ 成网离子的浓度越大,岩浆体系中的 O^- 浓度越小,容纳 P_2O_5 的能力越小,因此,岩浆中 P_2O_5 与 K_2O 或 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 呈反相关关系。

实际上,岩浆中的 P_2O_5 与 SiO_2 和 K_2O 含量间的关系体现为 P_2O_5 浓度与 a_{SiO_2} 、 $a_{\text{K}_2\text{O}}$ 的关系。根据岩浆组分化学位(μ_i)计算,矾山、阳原杂岩体各期岩浆的 P_2O_5 浓度与 SiO_2 和

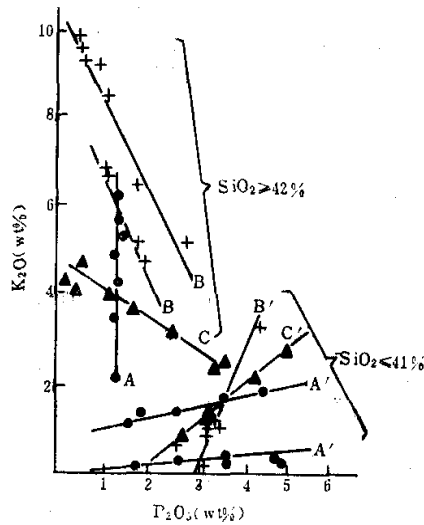


图6 富磷杂岩的 P_2O_5 与 K_2O 关系
图例同图1。A、B、C 分别为矾山、阳原、枣庄杂岩体在 $\text{SiO}_2 > 42\%$ 下的 P_2O_5 - K_2O 关系; A'、B'、C' 分别为矾山、阳原、枣庄杂岩体在 $\text{SiO}_2 \leq 41\%$ 下的 P_2O_5 - K_2O 关系
Fig.6 P_2O_5 - K_2O diagram of the complexes enriched in P_2O_5

K_2O 的化学位或电离势(μ_{SiO_2} 、 μ_{K_2O})密切相关, μ_{SiO_2} 愈低, μ_{K_2O} 愈大, P_2O_5 浓度就愈大(图7)。

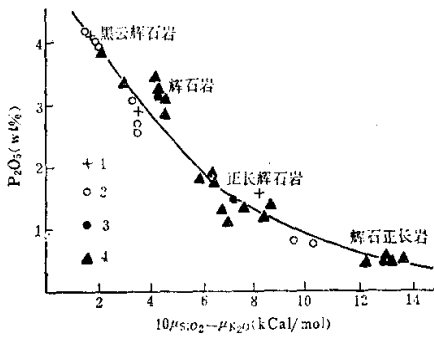


图7 富磷杂岩岩浆的($10\mu_{SiO_2} - \mu_{K_2O}$)与 P_2O_5 含量间的关系

图中曲线为($10\mu_{SiO_2} - \mu_{K_2O}$)与 P_2O_5 相关曲线; 1和2分别为阳原杂岩各期派生岩浆成分和岩石成分; 3和4分别为矾山杂岩各期派生岩浆成分和岩石成分(数据引自侯增谦(1985) 硕士论文)

Fig.7 Relationship between ($10\mu_{SiO_2} - \mu_{K_2O}$) and P_2O_5 content in magma

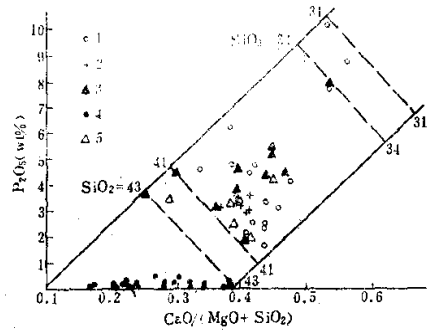


图8 辉石岩类(岩浆)的 $CaO/(MgO + SiO_2)$ 与 P_2O_5 关系图

- 1. 矾山岩体; 2. 阳原岩体; 3. 枣庄岩体;
- 4. 世界各地辉石岩; 5. 美国磷灰石辉石岩

Fig.8 Relationship between $CaO/(MgO + SiO_2)$ ratio and P_2O_5 contents in pyroxenitic rocks(or magmas)

计算表明, 正长岩系具有最高的($\mu_{SiO_2} - \mu_{K_2O}$)值, 具最低的 P_2O_5 ; 黑云母辉石岩具最低的($\mu_{SiO_2} - \mu_{K_2O}$)值, 有最高的 P_2O_5 (图7、8), 形成低品位磷矿石或层状磷灰石矿的直接围岩。这揭示了岩相是成矿控制的内在因素。

富磷杂岩岩浆中的 P_2O_5 含量还受 CaO 、 MgO 等氧化物的制约, 即与 $CaO/(MgO + SiO_2)$ 比值有关。富磷辉石岩或辉石岩的 $CaO/(MgO + SiO_2)$ 多大于0.38, 并随 SiO_2 含量减小, 含磷量增大; 对于贫磷辉石岩(浆), 其 $CaO/(MgO + SiO_2)$ 一般小关0.38(图8)。当 $0.28 < CaO/(MgO + SiO_2) \leq 0.38$ 时, 富磷岩石或岩浆则相对低 SiO_2 ($< 41\%$)和低 TiO_2 ($< 2.1\%$), 而贫磷岩石或岩浆则相对高 SiO_2 ($> 43\%$)和高 TiO_2 ($> 3\%$)。因此, 富磷岩浆应具备高 CaO 、低 SiO_2 、低 MgO 条件。

5 熔体结构对岩浆含磷性的制约

岩浆熔体结构是岩浆的内在属性。不论岩浆是原生的还是派生的, 均有其特定的结构, 按聚合作用模式, 各种岩浆的熔体结构均可用一些统一的参数来衡量, 最常用的参数为 NBO/T ①

上节讨论的 P_2O_5 与某些氧化物或离子的相关性还只是现象, 岩浆熔体结构才是决定这些相关性的本质。

5.1 M/F参数与含磷性

在硅酸盐熔体中, P^{5+} 、 Ti^{4+} 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 多呈四次配位, 为成网离子(F); Fe^{2+} 、

①非氧桥与每个四面体配位阳离子之比。

Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 多呈六次配位，为变网离子(M)； Na^+ 、 K^+ 起平衡电荷作用，多呈四次配位； Fe^{3+} 在碱性较高的熔浆中往往为成网离子(Hess 1980; Myson 1980; 1981)。

成网离子/变网离子(F/M)可反映各离子在岩浆中决定岩浆聚合程度的总效应。考虑到 K^+ 、 Na^+ 、 Ti^{4+} 与 P^{5+} 的密切关系(图5, 6)及其结构作用的重要性,为便于计算,将M/F参数简化为: $M/F = [2(Na_2O + K_2O) + CaO + MgO + FeO] / [2TiO_2 + SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3]$ 。图9揭示了世界不同地区不同成分的岩浆的M/F参数与 P_2O_5 含量关系,由图可见:

(1) 参数M/F与 P_2O_5 含量有明显的正相关关系, M/F值愈大, 即岩浆聚合程度愈低, 岩浆中的 P_2O_5 含量愈高。

(2) 图中长方区代表 P_2O_5 在岩浆中的溶解度变化区域, 即 P_2O_5 饱和区。区内的岩浆基本饱和 P_2O_5 , 岩浆成分点在5图中位于 P_2O_5 溶解度曲线上。本区富磷杂岩的各派生岩浆大多位于框区内, 其 P_2O_5 含量接近或达到饱和值。因此, M/F值愈大, 岩浆容纳 P_2O_5 的潜力愈大, P_2O_5 溶解度愈高。由回归分析, 获得两者间的关系为:

$$\ln P_2O_5(\text{wt}\%) = 5.757 (M/F) - 3.253$$

$$r = 0.93$$

(3) 估算结果表明, 不论是壳源还是幔源, 源区只要存在磷灰石矿物, 在不太高的熔融程度下, 可以产生饱和 P_2O_5 的岩浆。含有上地幔包体(角闪石/磷灰石组合)的碱性玄武岩浆, 通常被认为来源于受交代的、矿物组合为透辉石+橄榄石+磷灰石+角闪石的、微量元素富集型的地幔橄榄岩区(Wass 1980), 它们均位于图9长方区框内。可以认为, 位于区内的原始基性岩浆的源区可能有较充足的 P_2O_5 供给和磷灰石矿物相。本区含磷杂岩的原始母岩浆即钾玄质岩浆位于该区内的碱性玄武岩附近(图9), 由此推断, 岩浆源区可能存在磷灰石或 β -磷钙矿等富磷矿物相(Beswick and Carmichael 1978)。

(4) P_2O_5 在不同成分的岩浆中可通过下列途径达到饱和: ①源区有充足的 P_2O_5 物质供给。这是岩浆型磷矿形成的重要物质基础。②分离结晶作用, 可使 P_2O_5 极度不饱和岩浆经结晶分异达到 P_2O_5 饱和状态, 并可能导致 P_2O_5 大量结晶堆积(如Skaergaard岩体, 图9)。③岩浆不混溶作用, 使岩浆中的 P_2O_5 重新分配, 使之在不混溶的基性端元岩浆中相对富集, 达到饱和或过饱和状态(图9)。

(5) SiO_2 含量相同的岩浆(如各种玄武岩浆), 可以具有明显不同的M/F值和 P_2O_5 含量, 因此, M/F值可作为衡量岩浆含磷性的重要参数。

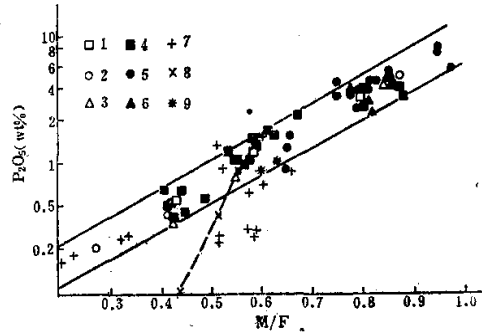


图9 岩浆M/F参数与 P_2O_5 含量关系

图中两条线内的区间代表 P_2O_5 饱和区(根据Watson 1980实验结果和岩浆 SiO_2 和 P_2O_5 含量圈定); 虚线代表Skaergaard岩体岩浆结晶趋势; 1、2、3分别为阳原、矾山、枣庄的岩浆成分点; 4、5、6分别为阳原、矾山、枣庄岩石成分点; 7为世界其它地区玄武岩岩石成分点; 8为Skaergaard侵入岩成分点; 9为世界某地含磷灰石/角闪石地幔包体的原生玄武岩岩浆成分 Fig.9 Relationship between M/F and P_2O_5 contents in various magma

5.2 NBO/T参数与 P_2O_5 关系

岩浆熔体中氧的种类和分布特征可反映岩浆的聚合程度, 常用参数NBO/T(每单位四面体配位阳离子所拥有的非桥氧数)。笔者曾提出, 作为岩浆聚合程度的量度参数, NBO/T与岩浆的 P_2O_5 含量呈正相关关系^①。岩浆的NBO/T参数可采用下述步骤计算(Mysen, 1980): (1)将全岩分析结果转变为阳离子数, 并求出氧离子总数; (2)首先将 P^{5+} 与 Al^{3+} 结合成 $(AlP)O_4$ 分子, 剩余的 Al' 与 Na^+ 、 K^+ 结合成 $(Na+K)AlO_4$; (3)若 $Na+K > Al'$, Fe^{3+} 则做为四次配位阳离子, $Fe^{3+(IV)} = Na+K - Al'$; 若 $Al' > (Na+K)$, 则 $Al'' = Al' - (Na+K)$; 剩余的 Al'' 与 $Ca(MgO)$ 结合成 $Al(Mg)CaO_4$ 分子; (4)将四次配位的 Si^{4+} 、 Ti^{4+} 和四次配位阳离子形成的络合物分子加和, 即为T; $NBO = 2 \times (\text{氧离子总数}) - 4 \times (\text{四次配位阳离子及络合物分子数})$ 。据此利用富磷杂岩的各派生岩浆成分, 计算它们的NBO/T值, 结果印证了上述认识。由图10可见:

(1) 岩浆聚合程度与岩浆中 P_2O_5 的溶解度密切相关。聚合程度越低, NBO/T越大, P_2O_5 含量越高, 溶解度越大。这是由于 P_2O_5 加入岩浆, 与 O^{2-} 结合成 PO_4^{3-} 分子, 消耗大量 O^{2-} , 并使液相线向贫Si方向迁移, 导致熔体聚合程度降低。由回归分析得到如下线性方程:

$$P_2O_5(\text{wt}\%) = 2.437NBO/T - 1.485$$

$$r = 0.826$$

(2) 计算表明, 富磷杂岩岩浆的NBO/T值多大于1.8~3.2, 明显高于相应成分的贫磷岩石或岩浆。一般说来, 基性岩浆的 $NBO/T < 1.6$, $P_2O_5 \leq 1\%$; 中性岩浆的 $NBO/T < 1.0$, 通常 < 0.5 , $P_2O_5 < 0.5\%$ 。

显然, 高NBO/T值是富磷岩浆的重要特征。

(3) 与图9类似, 图中圈定区域为岩浆中的 P_2O_5 饱和区。区外其它岩浆或岩石, 虽然NBO/T较高, 但 P_2O_5 含量较低, 暗示着岩浆源区可能无大量的 P_2O_5 供给。

6 岩浆演化与 P_2O_5 富集作用

P_2O_5 弱饱和的原始母岩浆随时间出现两个演化阶段, 岩浆不混溶和结晶分异阶段(侯增谦 1990), 伴随着岩浆演化, P_2O_5 出现明显的富集。

6.1 岩浆不混溶作用

本区富磷杂岩岩浆含大量的 P_2O_5 和Ti、LREE、Rb、Sr、Ba、Zr、Hf、Ta等, 使岩浆内部不稳定, 最终发生不混溶(侯增谦 1987)。富磷杂岩岩浆有两类不混溶: I类富Fe硅酸盐-富Si硅酸盐两相不混溶; II类富Fe硅酸盐-富Si硅酸盐-富P磷酸盐三相不混

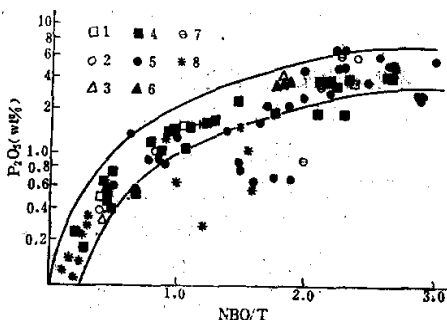


图10 岩浆NBO/T与 P_2O_5 含量关系
图中两线区代表 P_2O_5 饱和区(根据Watson(1980)的实验结果和岩浆 SiO_2 与 P_2O_5 含量而定); 1~6图例同图9; 7为青海上庄含磷辉石岩; 8为世界各地代表性火山岩和侵入岩成分(数据取自Carmichael et al. 1974)
Fig.10 Relationship between NBO/T and P_2O_5 contents in various magma

①侯增谦, 1985, 硕士论文。

溶。前者以阳原, 枣庄杂岩体为代表; 后者以矾山杂岩体为代表(侯增谦 1987; 1990)。

阳原、枣庄杂岩岩浆产生的平衡共存、互不溶解的两液相是富Fe辉石岩质岩浆-富Si正长岩质岩浆。在此过程中, 元素在两液相间的分配取决于三个因素: (1) 熔体聚合程度(如NBO/T); (2) 均一母岩浆的碱度和 P_2O_5 含量; (3) 阳离子性质或离子场强(侯增谦 1988)。P与LREE等具较高的场强 Z/r (Z 电荷大小, r 离子半径), 强烈地富集在低聚合程度(高NBO/T值)的、富含大量 O^{2-} 的辉石岩质岩浆中, P_2O_5 达到饱和或过饱和状态($P_2O_5 \geq 3\%$); 在较高聚合程度的正长岩质岩浆中 P_2O_5 则相对亏损, P_2O_5 含量明显降低($P_2O_5 \leq 0.5\%$)。

P_2O_5 在辉石岩质岩浆中的富集量基本上限定在它达到饱和-弱饱和的程度。由于富Si正长岩质岩浆高聚合性质, 不能容纳大量的 P_2O_5 , 剩余的 P_2O_5 则形成独立的磷酸盐液相(矿浆), 与辉石岩质岩浆和正长岩质岩浆不溶解平衡共存。显然象矾山杂岩这样三相不溶解可以形成大型的磷矿床。

6.2 不溶解岩浆的结晶分异

不溶解形成的端元辉石岩质岩浆大概在地壳底部(约 1.4×10^9 Pa)的岩浆房发生不同程度的结晶分异(侯增谦 1987, 1990), 派生出第一和第二期侵位的残余岩浆。其中, 第一期岩浆就地分异, 造成阳原杂岩的明显的岩相分带: 中心为黑云辉石岩, 边缘为辉石岩, 在矾山杂岩形成众多的由辉石岩与黑云辉石岩及磷灰石岩交互出现的韵律层。在 f_{O_2} 保持稳定、温度为 $800 \sim 850^\circ\text{C}$ 条件下^①, 辉石在岩浆中首先结晶, 随结晶作用进行, 岩浆 SiO_2 减小, $\langle FeO \rangle$ 和 H_2O 不断增加, 如阳原辉石岩原生 H_2O 约 1.4% ($P_2O_5 = 3.0 \sim 3.10\%$), 黑云辉石岩原生 H_2O 约 2.2% ($P_2O_5 = 3.5 \sim 4.5\%$)^②, 反映出结晶分异继续进行, H_2O 由弱饱和或不饱和达到饱和状态, P_2O_5 与 H_2O 、F等挥发份一道富集于残余的黑云辉石岩中, 最后形成富磷灰石的黑云辉石岩。

致谢 工作中得到池际尚教授、邓晋福教授、莫宣学、赵崇贺、林培英副教授的悉心指导和杨建军、王希渠工程师的大力帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- 夏学惠. 1987. 中国北方某些地区偏碱性杂岩型磷矿岩石化学与含矿性. 地质论评, 33(1):40~47
 侯增谦. 1987. 岩浆不溶解的物理化学条件——以河北阳原杂岩体为例. 岩石矿物学杂志, 6(3):212~220
 侯增谦. 1988. 微量元素在河北阳原黑云辉石正长岩之球体-基体间分配的意义. 岩石学报, (1):84~93
 侯增谦. 1990. 河北阳原辉石岩-正长岩双峰岩石组合与岩浆不溶解作用. 现代地质, 4(2):53~64
 许晓峰. 1980. 华北某地岩体一些岩石学特征及所含铁磷矿床的成因探讨. 地质学报, (3):233~247
 Beswick A. E. and Carmichael I. S. E. 1978. Constrain on mantle source composition imposed by phosphorus and the trace earth elements, Contrib. Min. Petrol. 67:3~15
 Burnham C W. 1979. The important of volatile constituents, in The Evolution of the Igneous Rocks, 439~478
 Hess P C. 1980. Polymerization model for silicate melts, in Physics of Magmatic Processes, 3~44
 Culler R L C. 1984. Trace earth elements in igneous rocks of the continental crust, predominantly basic and ultrabasic rocks, Rare Earth Element Geochemistry.
 Mysen B O. 1981. The structure role of aluminum in silicate melts—a Raman spectroscopic study

^①侯增谦. 1985. 硕士论文

at 1atm. *Am. Miner.* 66:678~701

Wass S Y. 1980. Mantle metasomatism—precursor to continental alkaline volcanism. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44:1811~1821

Watson E B. 1980. Apatite and phosphorus in mantle source regions: an experimental study of apatite/melt equilibria at pressure to 25k_h. *Earth, Planet. Sci. Lett.* 52:50~65

MAGMA CHEMISTRY, MELT STRUCTURE AND PHOSPHORUS POTENTIAL OF THE P-RICH (POTASSIC) ALKALINE COMPLEXES IN SOME AREAS OF NORTHERN CHINA

Hou Zengqian

(*Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037*)

Key words: Magma chemistry; Melt structure; Phosphorus potential

Abstract

The phosphorus deposits associated with the complexes enriched in phosphorus are one of the common magmatic types. In this paper the inherent relations of magma chemistry with phosphorus potential, melt structure controlling on phosphorus potential of the magma and magmatic process for enrichment of phosphorus are discussed. It suggests that the source containing Phl and Ap and enriched in some trace elements in the process of mantle metasomatism, had melted to form the mafic magma enriched in potassium, phosphorus and incompatible trace elements in some areas of northern China. The silicate liquid immiscibility led phosphorus to move and be concentrated. Crystallization of unmixed magma (pyroxenitic magma unit) caused phosphorus to be further concentrated. P_2O_5 content in the magma and its evolution tendency were controlled by melt structure of magma(M/F, NBO/T) and a_{SiO_2} , a_{K_2O} . Chemically, there is a close relation between P_2O_5 and SiO_2 , K_2O , $CaO/(MgO+SiO_2)$ in magmas.