

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

中国北方某些地区偏碱性杂岩型 磷矿岩石化学与含矿性

夏 学 惠

(化工部地质研究院, 河北涿县)

偏碱性杂岩型磷矿床是我国目前发现最大的岩浆型磷矿床。该类矿床主要发现于河北矾山、阳原、山东枣庄。三个矿床岩体特征有很多相似性, 可归属同一类型。故笔者把三者作一对比, 进行一些岩石化学与含矿性方面的研究。

一、杂岩体的基本地质特征

该类型含磷杂岩体一般分布在古老地台与沉降拗陷带接合部位, 岩体产出受深大断裂控制, 产于两组构造带的交叉部位。具多期次侵入的特点, 平面上一般呈环状。现将三个含磷岩体特征对比于表1。

二、杂岩岩石类型与含矿性

为便于三个岩体岩石类型对比, 探讨岩石类型与含矿性的关系。岩石定名采用国际地料联火

表1 (Table 1)

产 地	山 东 枣 庄 沙 沟	河 北 涿 鹿 矾 山	河 北 阳 原 姚 家 庄
岩体产出构造部位	位于民山隆起南缘、枣庄—峰县断裂西部, 峰县东西向深断裂北侧, 受单斜构造控制。	位于燕山沉降带西段, 军都山穹折断束北缘, 东西和北东向构造交叉部位, 受向斜构造控制。	位于阳原断陷盆地北部边缘, 受阳原—怀来背斜构造控制
围岩特点	太古界泰山群, 山草峪组片麻岩	震旦系雾迷山组, 烧石条带白云岩	前震旦系, 桑干群右所堡组片麻岩
岩体形态产状	平面近环状, 岩株, 单斜倾向南	平面椭圆形环状, 岩盆	岩体近环状, 受后期构造破坏, 形态复杂
岩体规模	4km ²	25km ²	1.3km ²
岩石组合特点	辉石岩、黑云母辉石岩、磷灰石黑云母岩、斑杂状正长里云辉石岩、黑云母辉石正长岩、正长辉长岩、正长岩	辉石岩、黑云母辉石岩、磁铁矿磷灰石岩、黑云母磷灰石岩、斑杂状正长辉石岩、正长辉石岩、辉石正长岩、钛榴石辉石正长岩、正长岩	辉石岩、黑云母辉石岩、磷灰石黑云母岩、斑杂状黑云母正长辉石岩、黑云母正长辉石岩、黑云母辉石正长岩、正长岩
侵入时代	101—133 Ma ¹⁾	205—222Ma ²⁾	188Ma ³⁾

1) 中国有色金属总公司矿产地质研究所同位素室测定 (钾-氩法)。

2) 引自北京大学地质系、冶金516队, 1980,《矾山铁磷矿床》内刊 (钾-氩法)。

3) 据侯增谦, 1985, 河北阳原辉石岩-正长岩环状杂岩体岩石学及其与矿产关系的研究 (摘要), 未刊。

表 2 杂 岩 体 岩 石 化
Table 2 Petrochemical composition

序 号	产 地	侵入期	岩 石 名 称	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO
1	枣 庄	第 一 期	辉 石 岩	40.38	1.58	5.11	7.42	6.18	0.19	12.74
2	枣 庄		黑云母辉石岩	41.49	1.26	4.48	6.92	6.26	0.14	12.75
3	枣 庄		黑云母辉石岩	39.20	1.00	6.04	2.82	4.17	0.11	13.48
4	枣 庄		黑云母辉石岩	37.38	1.43	6.84	7.59	7.55	0.12	12.21
5	枣 庄		黑云母辉石岩	38.30	0.59	3.40	2.96	4.02	0.15	11.44
6	枣 庄		黑云母辉石岩	36.34	1.54	9.42	2.98	5.68	0.10	12.89
7	枣 庄		黑云母辉石岩	35.88	1.00	11.84	5.92	6.17	0.13	9.20
8	矾 山		辉 石 岩	38.02	1.66	4.68	10.09	6.38	0.13	9.69
9	矾 山		黑云母辉石岩	40.10	1.40	5.30	3.78	5.49	0.10	11.69
10	矾 山		黑云母辉石岩	37.60	2.34	5.60	7.08	7.49	0.21	11.20
11	矾 山		黑云母辉石岩	39.01	1.85	6.25	5.97	6.62	0.15	11.42
12	矾 山		黑云母辉石岩	38.45	1.81	9.00	3.63	5.74	0.12	14.23
13	矾 山		黑云母辉石岩	31.60	1.35	4.42	10.45	8.21	0.14	9.49
14	阳 原		黑云母辉石岩	39.80	1.64	2.60	9.19	8.38	0.24	11.57
15	阳 原		黑云母辉石岩	42.72	2.57	5.31	6.60	7.74	0.27	9.75
16	阳 原		黑云母辉石岩	39.09	1.67	5.86	6.30	6.75	0.16	11.02
17	枣 庄	第 二 期	黑云母正长辉石岩	46.27	1.14	10.67	4.53	4.88	0.12	9.80
18	枣 庄		正长辉长岩	48.97	1.19	14.64	3.18	4.60	0.13	6.55
19	枣 庄		正长辉长岩	54.30	0.69	17.03	2.33	4.95	0.09	4.67
20	枣 庄		黑云母辉石正长岩	52.44	0.88	15.64	2.66	4.55	0.16	5.47
21	矾 山		辉石正长岩	46.16	1.15	16.27	3.97	5.92	0.12	6.61
22	矾 山		辉石正长岩	49.76	1.20	17.30	3.43	2.57	0.10	3.05
23	矾 山		辉石正长岩	52.28	1.10	17.46	3.07	3.61	0.10	7.31
24	阳 原		黑云母辉石正长岩	51.28	1.31	11.54	3.57	5.76	0.18	4.84
25	阳 原		黑云母辉石正长岩	57.04	1.90	16.17	5.23	1.59	0.01	1.04
26	枣 庄	第 三 期	正 长 岩	64.06	0.30	16.14	0.61	2.84	0.04	1.27
27	矾 山		正 长 岩	53.68	0.10	22.76	2.02	1.60	0.13	0.61
28	阳 原		正 长 岩	57.59	0.12	16.04	2.34	3.56	0.12	1.79

注：2、4 引自山东地质八队，1981，枣庄沙沟磷矿详细普查报告；8、10、12、13 引自北京大学地质系等，1980，《矾山铁矿

落入辉石岩区、正长辉长岩和碱性辉长岩区及正长岩区。从化学成分上可把三个岩体岩石归为三大类，从而进一步证明三个岩体的相似性。

三、岩石化学与含矿性

杂岩体岩石化学成分变化较大（表 2），总的看具富碱的特点，全碱平均3.01%，K/Na一般接近于1或大于1，显示碱性偏碱性特点。

该类型磷矿床，磷矿化一般赋存于岩体内的黑云母辉石岩中（岩相控矿）。岩体分异好者形成黑云母辉石岩-磷灰石黑云母岩-磷灰石岩等，构成层状矿体；分异差者，磷灰石则分散在黑云母辉石岩中，矿体形态以P₂O₅含量圈定。

为探讨含矿性与岩石化学成分的关系，利用表 2 中原始数据，采用相关分析法，确定磷与其它若干氧化物之间的相关关系。表 3 为P₂O₅与其它10种氧化物的相关矩阵。下面将各相关系数的意义讨论如下：

1. SiO₂与TiO₂、MgO呈正相关，与CaO、P、F呈负相关，反映两种组分的不共溶性，岩浆

学 成 分 对 比 表 (%)
of various igneous bodies

CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	F	CO ₂	S	合 计	M/S	m/f	OX°
18.91	1.30	1.00	2.65	0.66	0.24	0.21	0.31	99.68	1.20	1.75	0.51
21.32	0.70	0.62	2.76	0.70		0.28		99.68	1.23	1.80	0.49
21.28	2.12	0.74	4.97	1.04	0.38	0.80	0.62	99.77	1.21	3.59	0.37
18.98	1.90	0.70	3.42	1.27		0.42		99.81	1.32	1.50	0.48
26.76	0.91	0.45	8.03	0.68	0.42	0.94	0.51	99.56	1.29	2.73	0.39
15.80	3.87	1.05	5.91	1.44	0.56	0.56	0.67	98.81	1.16	2.46	0.46
16.77	2.27	1.45	4.26	3.32	0.59	1.15		99.95	1.13	1.41	0.40
11.98	1.28	0.83	4.70	0.48	0.24			100.16	1.29	2.67	0.58
22.01	2.00	0.81	4.83	0.63	0.23	0.25	0.02	98.64	1.17	2.30	0.39
20.00	1.96	0.42	4.57	0.96	0.04	0.21		99.68	1.26	1.43	0.45
19.93	2.45	0.62	4.17	0.72	0.62	0.27		100.05	1.20	1.67	0.44
14.84	5.00	0.26	5.25	1.52	0.70	0.35		100.99	1.12	2.74	0.38
22.08	1.77	0.32	8.58	1.12	0.50	0.35		100.38	1.14	0.96	0.53
19.34	1.58	1.00	3.28	0.40	0.20	0.23		99.45	1.26	1.22	0.49
16.15	2.54	1.24	2.39	1.21	0.9	0.12		99.51	1.01	1.24	0.43
20.01	2.09	0.70	4.02	0.60	0.12	0.29		98.68	1.20	1.56	0.45
14.02	2.64	2.52	1.10	0.81	0.19	0.22	0.05	98.96	0.79	1.93	0.45
10.22	3.78	3.14	1.10	0.89	0.21	0.35	0.72	99.67	0.54	1.54	0.38
5.98	3.45	4.45	0.68	0.90		0.29		99.81	0.35	1.17	0.29
7.04	2.89	3.60	0.99	1.03	0.12	0.35	0.21	98.03	0.41	1.35	0.33
6.79	9.16	1.25	0.50	1.95	0.02			99.87	0.53	1.22	0.37
8.83	8.40	1.45	0.12	3.14	0.55			99.90	0.37	0.82	0.45
0.63	8.70	2.68	0.48	1.19	0.03			98.64	0.32	1.98	0.42
8.41	8.48	1.24	1.19	0.67	0.23			98.70	0.46	0.92	0.37
1.44	11.44	1.84	0.18	0.79	0.18			98.85	0.14	0.29	0.75
2.79	4.19	6.66	0.26					99.16	0.12	0.66	0.47
1.12	14.40	0.25	0.02	2.42	0.15			99.26	0.09	0.31	0.52
5.63	10.79	1.02	0.05	0.75	0.03			99.83	0.23	0.55	0.37

矿床>未刊；其它为化工部地质研究院八室分析。

熔离作用占主导地位。

2. TiO₂与FeO、Fe₂O₃呈正相关，与P₂O₅呈负相关，这主要与Ti⁴⁺和Fe在岩浆早期形成了钛铁矿和钛磁铁矿有关，表明磷的富集作用主要在岩浆作用晚期成岩阶段较还原环境中进行的。

3. Al₂O₃与CaO呈负相关与K₂O呈正相关，说明其含量变化受正长石含量控制，与第一期岩石中有正长石晶出有关。

4. Fe与P无相关性，P₂O₅的富集并不受铁含量的影响。F与P₂O₅呈正相关，证明F大部分存在于磷灰石中，磷的富集与成矿必须具备大量的挥发组分。

5. P₂O₅与SiO₂显著负相关 (r=-0.897 1)，与CaO、F呈正相关，表明磷的富集通常伴随着SiO₂的降低，CaO的升高。这主要由于挥发分氟在岩浆液态分异作用中破坏了熔体中的Si-O桥，使熔体粘度降低，导致熔体化学结构的不均一性。使磷自然与挥发组分结合在一起，集中到岩浆作用的晚期，在钙离子过剩的条件下沉淀磷灰石。

表 3 含磷岩石(第一期岩石)相关矩阵

Table 3 Correlation matrix for the P-rich rocks at the early stage

	SiO ₂	$\frac{1}{8}$ TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	F	P ₂ O ₅
SiO ₂		0.4360	0.0538	-0.0420	0.1087	0.4944	-0.5441	0.0779	0.1121	-0.5828	-0.8971
TiO ₂			0.0579	0.4352	0.6396	0.1142	-0.4539	0.2619	-0.2050	-0.2784	-0.5751
Al ₂ O ₃				-0.2755	-0.1667	-0.0142	-0.6902	0.6708	0.3207	-0.2910	-0.2633
Fe ₂ O ₃					0.6653	-0.2263	0.0448	-0.3413	-0.3225	-0.2530	-0.2102
FeO						0.0709	-0.2874	-0.0263	-0.1983	-0.1938	-0.3638
MgO							-0.3198	0.3337	-0.2945	-0.3599	-0.4794
CaO								-0.6640	-0.3709	0.4575	0.7013
K ₂ O									0.0159	-0.1377	-0.1366
Na ₂ O										0.1392	-0.0636
F											0.6944
P ₂ O ₅											

V (变量数) (Variable number) = 11

N (样品数) (Sample number) = 27

表 4 相关系数(r)的理论表值

Table 4 Theoretical expression of the related coefficient

置信区间	a = 0.1	a = 0.05	a = 0.02	a = 0.01
r 表 值	0.323 3	0.380 9	0.445 1	0.486 9

自由度 (Degree of freedom) f = 27 - 2 = 25

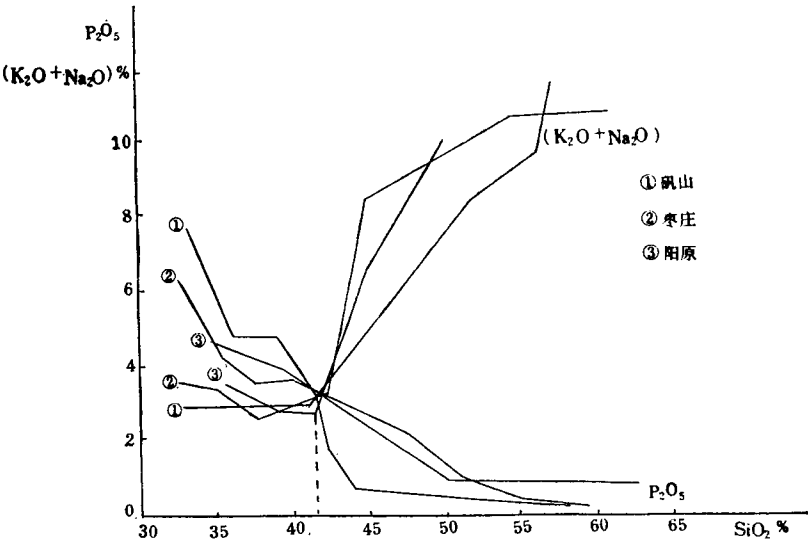


图 3 SiO₂与 (K₂O + Na₂O) -P₂O₅关系图
Fig. 3 SiO₂-(K₂O + Na₂O)-P₂O₅ correlation

四、杂岩岩石酸碱度与含矿性

对于杂岩型磷矿而言, 岩浆的SiO₂含量直接控制着P₂O₅在岩浆中的溶解度和含量.统计表明,

我国北方若干与磷矿化有关的黑云母辉石岩、辉石岩中的Si原子数一般小于690,而不含磷岩体中的黑云母辉石岩,其Si原子数一般大于720。在 $\text{SiO}_2-(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})-\text{P}_2\text{O}_5$ 关系图上(图3), $\text{SiO}_2 < 42\%$ 时, $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ 与 P_2O_5 呈正相关($r=0.3316$)。当 $\text{SiO}_2 > 43\%$ 时, $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ 与 P_2O_5 呈负相关($r=-0.3574$)。由此可见磷在岩浆中的富集作用,受 SiO_2 活度和 K_2O 、 Na_2O 化学位的双重控制。

从杂岩的碱金属含量看,自早期到晚期岩石的碱越来越高, $(\text{K}+\text{Na})$ 原子数由36—360,与含矿岩石有关(第一期岩石)的原子数一般控制在50—95。

五、杂岩岩石基性度、镁铁比与含矿性

为探讨杂岩体岩石含矿性与某些岩石化学性质的关系。笔者计算了岩石基性度(M/S)值($\text{M/S}=\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}+\text{Mn}^{2+}+\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}/\text{Si}^{4+}+\text{Ti}^{4+}$)和镁铁比值(m/f),结果见表2。计算表明M/S值与含矿性关系明显,含磷岩石的M/S值介于1.01—1.32间,不含磷岩石M/S值均小于1.00。

镁铁比值(m/f)在杂岩中变化较大,规律不明显,含矿岩石的m/f值皆在0.96—3.59之间。

六、杂岩体微量元素特征与含矿性

选择三个岩体第一期不同岩石类型作光谱半定量分析,见表5。第一期含磷岩石的Cr、Ni、Co含量都较低,而Ba、Sr、Cu、Pb、Zn相对较高。综合对比杂岩中主要元素与微量元素的关系,可以发现杂岩体主微量元素之间具不和谐性。第一期岩石中 SiO_2 极端不饱和,但岩石中一般超基性岩中丰度高的Cr、Ni、Co等元素却贫,相反中酸性岩石中很丰富的Ba、Sr、Pb、Zn、REE等元素以及P、F、 H_2O^+ 和 CO_2 等挥发组分在这里却高。从岩石主微量元素加权平均对比分析,此类杂岩富大离子不相容元素。这些特点是含磷偏碱性超基性岩所特有的,是磷在岩浆中富集的重要因素。

表 5 杂岩体第一期岩石微量元素对比表(%)

Table 5 Trace element contents of the early stage rocks of the complexes

元素 地点	Ba	As	Sb	Pb	Sn	Ga	Cr	Ni	Mo	V	Zr	Cu	Zn	Co	Sr	REE	样品 数
枣庄	0.31	0.001	0.01	0.01	<0.001	0.005	0.01	0.005	0.003	0.005	0.001	0.02	0.03	0.003	0.15	0.29	12
矾山	0.25	0.01	0.001	0.01	0.001	0.003	0.03	0.002	0.003	0.01	0.02	0.001	0.003	0.003	0.15	0.25	10
阳原	0.30	0.001	0.003	0.01	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	0.01	0.05	0.001	0.50	0.212	5

光谱分析由化工部地质研究院八室完成,分析者:钱红。

七、杂岩岩浆演化与含矿性

杂岩体熔浆化学演化从第一期到第三期Si、Al、K、Na递增, Mg、Fe、Ca则递减,越到晚期岩石越高碱(K)、贫钙,总趋势向富碱方向演化。在第一期含磷岩石中,从辉石岩到黑云母辉石岩 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 降低,而 Ca^{2+} 明显增高, K_2O 则变化不大,主要变化在1.28—3.87之间。

杂岩的演化反映在矿物成分上,从第一期到最后一期岩石的暗色矿物(次透辉石、黑云母)逐渐减少直至消失,而浅色矿物(长石)逐渐增加。岩石的氧化度($0x^\circ$)由第一期的0.37—0.53到第二期0.29—9.75,第三期0.37—0.52。反映熔浆演化过程中氧逸度变化不大,略有升高的趋势。 P_2O_5 的富集较为明显,在第一期富集至最后一期大幅度下降,磷主要存在第一期熔浆演化晚

期的黑云母辉石岩中,在高钙低硅、一定的碱(即偏碱性)、较还原条件下富集的。

八、岩浆熔体结构与含矿性

为进一步探讨原始岩浆与磷富集作用的关系,笔者利用原岩化学成分,采用(Mysen, et al., 1980) NBO/T算法^[3]。依据阳离子在熔体中的结构作用,计算了不同岩石类型(原生岩石)的非桥氧与每个四面体配位阳离子之比(NBO/T)。计算结果表明含磷岩石的NBO/T一般大于1.25。由NBO/T- P_2O_5 关系图(图4),可见岩石的NBO/T与 P_2O_5 呈正相关关系。反映岩浆聚合程度越低, P_2O_5 含量越高。这主要由于熔体中 P_2O_5 与非桥氧作用形成 PO_4^{3-} 。P⁵⁺、F的加入使液相向贫Si方向迁移,从而降低了熔体的聚合程度。磷所以能富集在黑云母辉石岩相中,主要取决于该类岩石原始熔浆中非桥氧含量高于其它岩石(计算表明)。岩石具偏碱性而显示电离势小的阳离子含量较高,为熔体中非桥氧的产生创造了条件。在挥发分作用下 P_2O_5 溶解度提高,而使磷集中到第一期熔浆作用的晚期成矿。

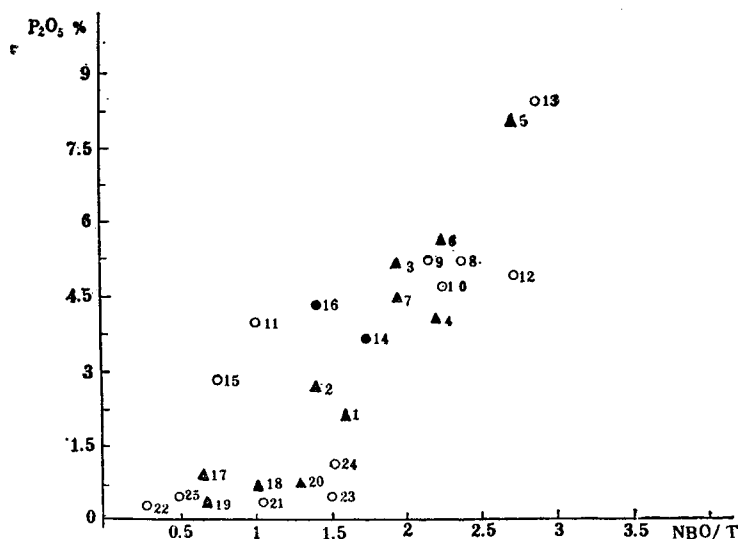


图 4 NBO/T- P_2O_5 关系图

Fig. 4 NBO/T- P_2O_5 correlation

符号同图 2, 样品号同表 2

For the symbols and sample number see separately Fig. 2 and Table. 2

结 论

1. 通过上述三个岩体岩石化学对比分析,可见矾山、枣庄、阳原含磷杂岩体有很多相似性。与磷矿化有关的均为第一期黑云母辉石岩,矿化受岩石类型控制。岩石化学性质均属偏碱性杂岩,并具相同的演化规律。
2. 杂岩主微量元素具明显不谐和性。而富集超基性岩中的不相容元素 Sr、Ba、Zn、REE等。
3. 杂岩含矿性受一定的酸碱度和基性度的控制,含磷岩石的基性度(M/S)一般控制在1.01—1.32之间。
4. 杂岩含矿性受 SiO_2 活度和 K_2O 化学位的双重控制。低硅高钙、一定的碱(K)是磷矿富集有利条件。
5. 岩浆熔体结构作用是控制磷富集的主要内在因素。熔体聚合程度越低,越有利磷的富集。

熔浆中磷达饱和并得以富集必须具备的条件: (1) 磷的大量聚集发生在偏碱超基性暗色岩(黑云母辉石岩)中。(2) 岩浆的分离结晶作用有利磷的富集。(3) 在富含挥发分的岩浆中, 磷易于向挥发分集中的方向迁移。(4) 磷一方面要进入较基性组分中, 另一方面磷又要参与到挥发分中。这就意味着磷的富集需要这两种因素的自然结合。而本文所讨论的偏碱性杂岩具备了这种条件。岩浆在分离结晶过程中, 使磷自然与挥发组分结合在一起, 而形成大型磷矿床。

参 考 文 献

- [1] H. de la Roche等, 1982, 利用 R_1R_2 图解和主要元素分析对火山岩和深成岩的分类—它与目前命名的关系。国外地质, 第8期, 第16—24页。
- [2] 黎彤、饶纪龙, 1963, 中国岩浆岩的平均化学成分。地质学报, 第43卷, 第3期, 第271—280页。
- [3] Mysen, B. O., Seifert, F. and Virgo, D., 1980, Structure and Viscosity. *Am. Mineral.*, Vol. 65, PP. 690—710.

PETROCHEMISTRY AND PHOSPHORUS POTENTIALITY OF THE PHOSPHATE DEPOSITS ASSOCIATED WITH SLIGHTLY ALKALINE COMPLEXES IN CERTAIN AREAS IN NORTHERN CHINA

Xia Xuehui

(*Institute of Geology, Ministry of Chemical Industry, Zhuo Xian, Hebei*)

Abstract

Studies have been made on the types, petrochemistry, acidity or alkalinity, basicity and trace element distribution of the rocks and the relations between the phosphorus content and the NBO/T of primitive magmas of the phosphate deposits of slightly alkaline complex type, with reference to the examples of the Zaozhuan, Fanshan and Yangyuan deposits.

The studies suggest that phosphorus mineralization of this type of deposit is closely related to the rock types of the complexes and is controlled by both $a\text{SiO}_2$ and $u\text{K}_2\text{O}$. The basicity of the phosphatic rocks ranges between 1.01 and 1.32. The NBO/T of primitive magmas is the main internal cause of phosphorus enrichment. Saturation of the magma with phosphorus and its enrichment and precipitation call for the following conditions: (1) considerable phosphorus enrichment occurs in melanocratic rocks (biotite pyroxenite) of the ultrabasic complexes; (2) phosphorus must migrate towards the loci where volatile constituents are concentrated; and (3) phosphorus should not only enter more basic rocks but also join in the volatile constituents. Phosphorus enrichment requires a natural combination of the two factors.