

山东枣庄沙沟环状偏碱性杂岩体中 磷灰石特征及地质意义

夏学惠 刘昌涛

(化工部地质研究院)

主题词: 磷灰石; 偏碱性杂岩体; 山东省

提 要: 枣庄偏碱性杂岩体侵位于泰山群片麻岩中, 同位素年龄测定为101—133百万年。

本文主要讨论了磷灰石特征与成因的关系。研究了磷灰石稀土元素配分、X射线衍射、晶胞参数、红外光谱等特征, 探讨了磷灰石形成温度, 磷的富集作用与物理化学条件以及磷矿床的成因类型。

枣庄沙沟偏碱性杂岩体, 位于鲁西台背斜西南缘, 枣庄—峰县断陷西部, 峰城东西向深断裂北侧^①, 侵位于泰山群片麻岩中。钾-氩法同位素年龄测定为101—133百万年^②。岩体呈环状小岩株, 面积4平方公里。岩体中部黑云母辉石岩内赋存磷灰石矿化体。岩体侵入可分三期: 第一期主要为黑云母辉石岩类, 分布在岩体中部; 第二期主要为正长辉长岩类, 分布在岩体外环; 第三期主要为正长岩脉, 穿插前两期岩石。

本文主要讨论杂岩体中磷灰石的特征与成因关系, 磷的富集与物理化学条件。

一、磷灰石的产状

磷灰石在沙沟杂岩中分布很广, 第一期黑云母辉石岩中含量最高, 平均3—5% (体积), 局部高达10—40% (体积), 而形成磷灰石黑云母岩 (照片2)。杂岩体第一期岩石结晶过程中, 磷灰石自始至终都有晶出。但以晚期析出为主, 并富集成矿。据磷灰石产状、结晶形态及其与主要造岩矿物的相互关系, 可分出四种赋存状态:

1. 磷灰石以副矿物产出, 呈星散状分布在辉石岩及黑云母辉石岩中。数量少, 多包裹在辉石、黑云母中 (照片1)。磷灰石自形程度高, 包裹体少见。据矿物之间相互关系判断, 此种磷灰石晶出早于辉石、黑云母等造岩矿物, 应为岩浆早期晶出的产物。

2. 磷灰石大量富集成矿, 形成磷灰石黑云母岩、含磷黑云母辉石岩。磷灰石分布不均匀, 多集中在粗粒及伟晶状岩石中。呈镶嵌结构 (照片2), 部分呈长柱状穿插辉石、黑云母等。从矿物组合、结构构造分析, 这种磷灰石主要在岩浆晚期析出, 形成透辉石-黑云母-磷灰石建造这一找矿矿物标志。

3. 磷灰石呈细脉状穿插早期黑云母辉石岩。其细脉中的磷灰石呈它形粒状集合体 (照片3)。这类磷灰石为明显的热液成因的产物。

① 化工部地质研究院磷矿室, 1985, 山东枣庄沙沟磷矿成矿特征研究报告。

② 由中国有色金属总公司矿产地质研究院测定。

4. 在杂岩体第一期岩石与第二期岩石以及磷灰石细脉岩接触部位可见不均匀分布着由于同化混染作用形成的斑杂状正长黑云母辉石岩。在这种岩石中形成一种针状(照片4), 无色透明的磷灰石晶体。针状晶体边缘较中间干涉色低, 类似于骸晶。分布在蚀变矿物表面, 具富磷灰石结构(apatite rich texture)(照片4)。这种富磷灰石结构的针状磷灰石是含矿熔浆与围岩接触时, 由于同化混染作用而形成的^[1]。

二、磷灰石的物性特征

沙沟杂岩体中的磷灰石物性变化较大, 主要物性、光性特征见表1。

表1 磷灰石的物性与光性特征

Table 1 Physical and optical characteristics of apatite

| 编号 | 岩性 | 形态 | 裂纹 | 粒径(mm) | 颜色 | 折光率No | 比重 |
|----|-------------|--------|-------|-------------|--------|-------|-------------|
| 1 | 细粒黑云母辉石岩 | 自形细小粒状 | 无 | 0.3×0.1 | 白色、无色 | 1.645 | 3.184 |
| 2 | 粗粒黑云母辉石岩 | 半自形短柱状 | ⊥C轴平直 | 0.5×1—1.5×3 | 浅绿、浅黄 | 1.641 | 3.195—3.217 |
| 3 | 磷灰石细脉 | 近等粒状 | 细而乱 | 0.2—0.5 | 浅黄、乳白色 | 1.635 | 3.212 |
| 4 | 斑杂状正长黑云母辉石岩 | 针状 | | 0.02×5 | 无色透明 | 1.650 | 3.093 |

三、磷灰石X-射线衍射及晶胞参数特征

选择不同岩石类型中的磷灰石, 做了系统X-射线衍射鉴定。分析结果与标准JCPDS卡片对比, 介于15—876号 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 与25—166号 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$ 之间。而与辽宁地质局(1977)矿物X射线鉴定表551号羟-氟磷灰石接近。

根据X-射线衍射结果, 采用最小二乘法拟合, 并用电子计算机计算晶胞参数, 不同岩石类型磷灰石晶胞参数见表2。

表2 磷灰石的晶胞参数

Table 2 Crystal cell parameters of apatite

| 样品号 | 岩石名称 | a_0 (Å) | c_0 (Å) |
|---------|-------------|-----------|-----------|
| Sg1805 | 细粒黑云母辉石岩 | 9.405 | 6.891 |
| Sg1209 | 粗粒黑云母辉石岩 | 9.407 | 6.887 |
| Sg19012 | 伟晶状磷灰石黑云母岩 | 9.405 | 6.893 |
| Sg19013 | 磷灰石细脉 | 9.396 | 6.892 |
| Sg1206 | 斑杂状正长黑云母辉石岩 | 9.428 | 6.899 |

注: 化工部地质研究院X光室测定, 黄祖超计算。工作条件: 40kV, 45mA, Cu靶, 无滤色。

四、磷灰石的红外吸收光谱

沙沟杂岩体中磷灰石的红外光谱是利用单矿物采用KBr压片法,于标准条件下在PE-783型红外光度计上测定的,结果见图1。

分析结果与红外谱图(彭文世等,1982)^[2]对比,可见磷灰石特征峰总体相似。自由状态的 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 基团多面体对称的Td点群有四个基频振动,在磷灰石晶格中,其中 ν_3 分裂为 1095 和 1045cm^{-1} 两个强峰。 ν_4 分裂为 603 和 574cm^{-1} 较强锐谱带。 ν_1 为 960cm^{-1} 弱带。 ν_2 分裂为 270 和 324cm^{-1} 两个宽谱带。图中可见Sg1206号磷灰石在 3545cm^{-1} 频段出现一个窄而尖的谱带,这吸收峰为OH伸缩振动带^[3]。该频带从 3570cm^{-1} 位移到 3545cm^{-1} ,是由于OH—F之间的相互作用,形成OH—F……键而使OH伸缩位移的缘故。进而证明针状磷灰石中有结构水羟基存在。

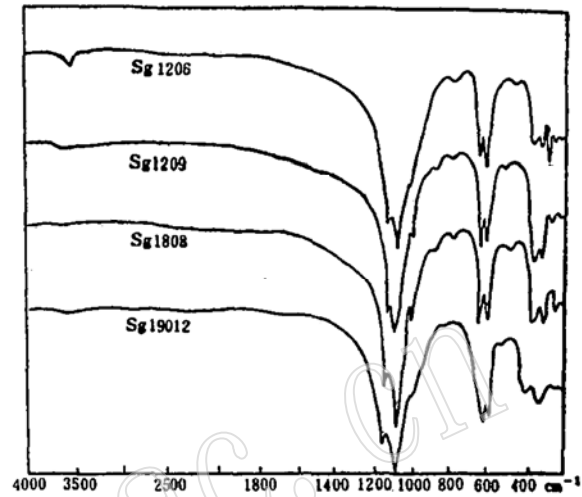


图 1 磷灰石的红外吸收光谱图
(样品号同表 2)

Fig. 1 Infrared spectrum of apatite

综合上述几种方法,结合磷灰石化学分析结果,可以确定沙沟杂岩体中磷灰石主要应为氟磷灰石。其中针状磷灰石可能为羟-氟磷灰石(只根据X衍射、晶胞参数、红外及折光率而定名,未作化学分析)。

五、本区磷灰石的化学性质特征

磷灰石的化学分析结果见表 3。根据磷灰石体晶化学通式与离子占位的可能性,计算了各样品的晶体化学式,如下:

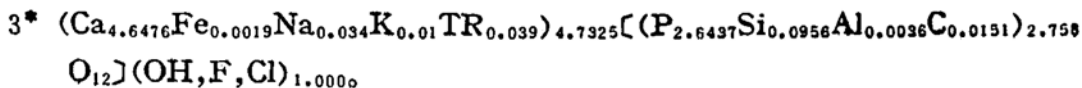
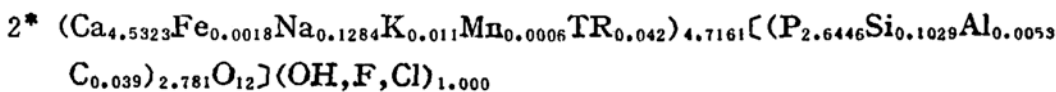
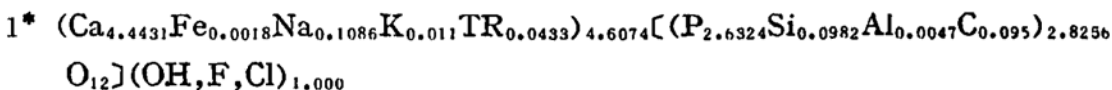
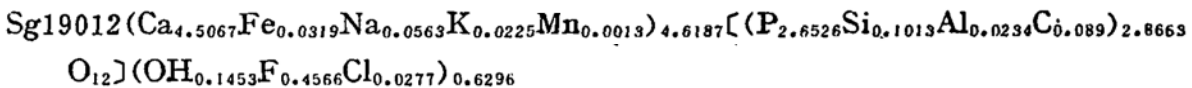
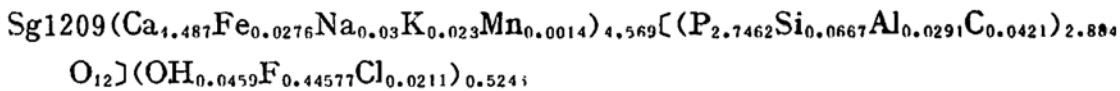
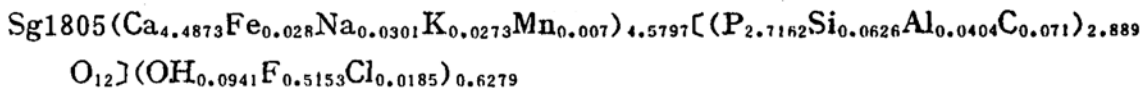


表3 磷灰石化学分析

Table 3 Chemical analyses of apatite

| 样品号 | Sg1805 | Sg1209 | Sg19012 | 1* | 2* | 3* |
|--------------------------------|----------|----------|------------|----------|----------|-----------|
| 岩石名称 | 细粒黑云母辉石岩 | 粗粒黑云母辉石岩 | 伟晶状磷灰石黑云母岩 | 细粒黑云母辉石岩 | 粗粒黑云母辉石岩 | 伟晶状黑云母辉石岩 |
| SiO ₂ | 0.80 | 0.85 | 1.30 | 1.25 | 1.31 | 1.18 |
| Al ₂ O ₃ | 0.44 | 0.32 | 0.25 | 0.05 | 0.06 | 0.17 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.56 | 0.46 | 0.54 | 0.03 | 0.03 | 0.06 |
| MnO | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| MgO | 0.00 | 0.00 | 0.25 | 0.24 | 0.08 | 0.22 |
| CaO | 53.45 | 53.55 | 53.84 | 52.80 | 53.86 | 53.63 |
| Na ₂ O | 0.28 | 0.20 | 0.38 | 0.71 | 0.84 | 0.38 |
| K ₂ O | 0.27 | 0.23 | 0.23 | 0.11 | 0.11 | 0.11 |
| P ₂ O ₅ | 40.96 | 41.47 | 40.16 | 39.58 | 39.77 | 40.50 |
| H ₂ O ⁺ | 0.18 | 0.08 | 0.28 | | | |
| H ₂ O ⁻ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | | | |
| F | 2.08 | 1.85 | 1.85 | 3.20 | 3.34 | 2.53 |
| Cl | 0.14 | 0.16 | 0.21 | 0.33 | 0.00 | 0.40 |
| CO ₂ | 0.47 | 0.42 | 0.59 | 1.02 | 0.37 | 0.46 |
| V ₂ O ₅ | 0.04 | 0.12 | 0.08 | | | |
| -2F=0 | 0.83 | 0.70 | 0.74 | | | |
| TR ₂ O ₃ | 0.896 | 0.934 | 1.246 | 1.51 | 1.46 | 1.39 |
| 总计 | 99.68 | 99.73 | 99.98 | 100.83 | 100.24 | 100.03 |

注：化学分析由中国科学院地质研究所刘加林完成，其中TR₂O₃由化工部地研院八室分析，未计入总量。

* 引自山东地质八队，1981，山东枣庄沙沟低品位磷矿详细普查地质报告，稀土氧化物分析以本文为主，引用的3个样只做参考。

表4 磷灰石稀土元素分析(wt%)

Table 4 REE contents of apatite

| 样品号 | Sg1805 | Sg1209 | Sg19012 | Sg1206 |
|--------|----------|----------|-----------|-------------|
| 岩石名称 | 细粒黑云母辉石岩 | 粗粒黑云母辉石岩 | 伟晶磷灰石黑云母岩 | 斑杂状正长黑云母辉石岩 |
| La | 0.18778 | 0.1791 | 0.2303 | 0.4008 |
| Ce | 0.3561 | 0.3501 | 0.4885 | 0.8955 |
| Pr | 0.0348 | 0.0538 | 0.0662 | 0.0869 |
| Nd | 0.0643 | 0.1458 | 0.2315 | 0.4716 |
| Sm | 0.0259 | 0.0359 | 0.0379 | 0.0561 |
| Eu | 0.0085 | 0.0089 | 0.0095 | 0.0294 |
| Gd | 0.0191 | 0.0208 | 0.0373 | 0.0521 |
| Tb | 0.001 | 0.003 | 0.0125 | 0.0117 |
| Yb | <0.001 | 0.003 | 0.0034 | 0.0050 |
| Y | 0.0157 | 0.0189 | 0.0315 | 0.0512 |
| ΣREE | 0.7079 | 0.813 | 1.1336 | 2.044 |
| ΣCe | 0.6722 | 0.7628 | 1.0638 | 1.9403 |
| ΣY | 0.0348 | 0.0397 | 0.0688 | 0.1033 |
| ΣCe/ΣY | 19.32 | 19.21 | 15.46 | 18.78 |

注：由化工部地质研究院分析室周桂兰分析（发射光谱法分析）。

沙沟磷灰石主要成分CaO和P₂O₅低于理论值。尚有少量类质同象元素K⁺、Na⁺、Fe³⁺、Al³⁺、REE、Si²⁺等。不同岩石类型的阳离子值接近。稀土氧化物总量0.896—1.51%。磷灰石中主要元素分配具以下特点：M位主要为Ca，一般占95%以上，还有三价REE³⁺和Fe³⁺的代换REE³⁺→Ca²⁺。由于三价元素的进入，相应要伴随一价正离子的加入，以求得电价平衡。因此M位尚有少量Na⁺、K⁺进入。X位主要为P，并有少量Si、Al、C进入，Y位主要是F⁻、(OH)⁻的不等量置换，Cl含量很低。F⁻与(OH)⁻置换反映了熔体结晶时物理化学条件，含F高反映磷灰石是在富含挥发分介质条件下形成的。

杂岩体中的磷灰石稀土含量比较高，稀土分量分析见表4。并以稀土元素分量值总和为100，分别求出各稀土元素的百分含量，绘成磷灰石稀土配分图2，从表4和图2可看出：

1. 磷灰石中富含稀土元素，丰度值变化在0.7079—2.044%间，以岩浆晚期和伟晶岩石中含REE最高；
2. 铈族稀土大于钇族稀土元素， $\Sigma Ce / \Sigma Y = 15-19$ ，反映轻、重稀土元素的强烈分馏，从而证明磷灰石是在较强碱性介质中富集的；
3. 在稀土配分图2上，含量较高的是由Ce到Yb原子序数为偶数的元素，属完全配分型。
4. 磷灰石球粒陨石标准化稀土模式见图3，重稀土亏损，具Eu负异常。

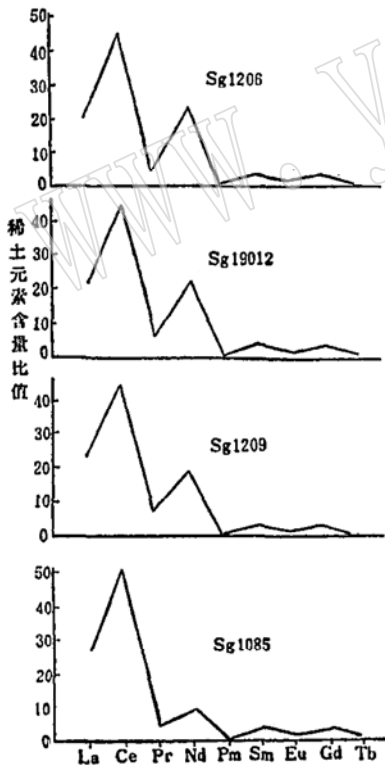


图 2 磷灰石的稀土配分图
Fig. 2 REE distribution of apatite

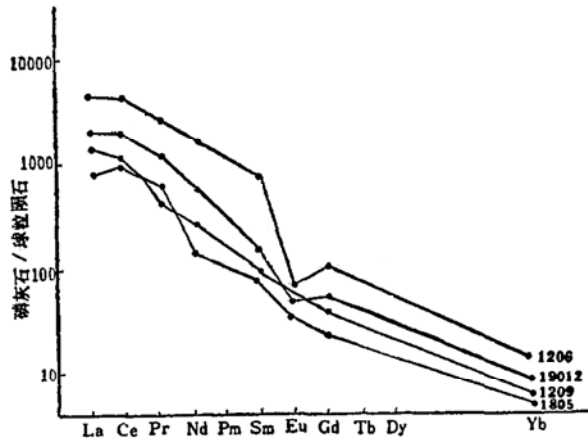


图 3 磷灰石球粒陨石标准化稀土模型（样品号同表4）
Fig. 3 Chondrite-normalized REE patterns of apatite

六、本区磷灰石中包裹体特点

通过对磷灰石中包体观测,发现磷灰石中的包裹体相当复杂,固相、气相、气-液相均可见到。固相包体有黑云母、磁铁矿、辉石等。气相、气-液相包体形状比较复杂,将另文讨论。笔者对磷灰石进行了气、液包体均一法和爆裂法测温研究。结果磷灰石出现三组温度值:一组在 $900^{\circ}\text{--}1000^{\circ}\text{C}$;另一组在 $430^{\circ}\text{--}625^{\circ}\text{C}$;最低一组在 $300^{\circ}\text{--}430^{\circ}\text{C}$ 。从磷灰石测温结果,也反映沙沟杂岩体中的磷灰石形成较为复杂。从岩浆结晶早期 \rightarrow 晚期 \rightarrow 热液期都有晶出。岩浆早期以副矿物出现的磷灰石,主要采用均一法测温^①,结果温度都在 $900^{\circ}\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ 。

七、磷灰石成因研究的地质意义

按上述形成磷灰石的物理化学条件所提供的信息,归纳讨论如下:

1. 磷灰石结晶形态与成因关系密切,本区磷灰石从岩浆结晶早期—晚期以至热液期及在同化混染作用中都有晶出。不同成因阶段形成的磷灰石结晶习性有其自己的特点。这些特点与Biggar等(1962)⁽⁴⁾在高温高压下研究 $\text{CaO-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 体系中沉淀磷灰石的习性时所得到的磷灰石接近。

杂岩体第一期岩石结晶的早期,由于温度高($900^{\circ}\text{--}1000^{\circ}\text{C}$),在全部熔浆成分中挥发份尚未得到集中。 P_2O_5 含量不可能使磷达到饱和,所以只在造岩矿物中出现细小磷灰石包体。这些早期形成的磷灰石小包体的存在很可能是动力效应的结果⁽⁵⁾。

通过计算杂岩熔体的解聚参数 NBO/T ⁽⁶⁾⁽⁷⁾,可见随着岩浆结晶作用的进行,熔体中磷的溶解度随 NBO/T 升高而增大, P_2O_5 含量与 NBO/T 呈正消长关系(图4)。由于熔体中K、Na,挥发分F的增高,使熔体越来越偏碱性。由于 P_2O_5 浓度随岩浆结晶作用的进行而增高,因此磷与挥发分一起集中

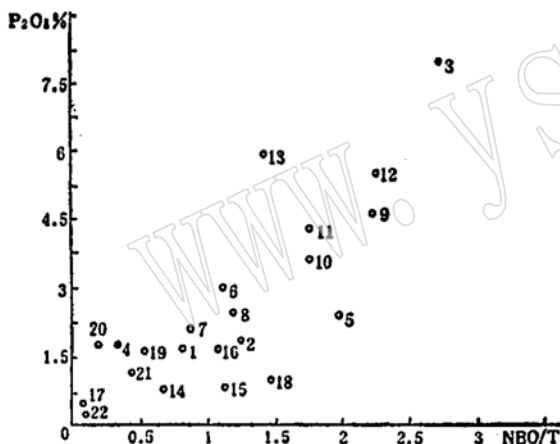


图4 NBO/T— P_2O_5 关系图

Fig. 4 NBO/T versus P_2O_5 diagram

注: NBO/T根据岩石化学全分析计算,图中数字代表分析样品号,计算结果见②。

到岩浆作用的晚期在Ca离子过剩介质中富集成矿,形成伟晶及粗粒含磷岩石。

2. 本区磷灰石球粒陨石标准化稀土模式具Eu负异常,表明磷灰石结晶期间氧逸度 $f\text{O}_2$ 较低。在还原条件下Eu呈二价,没能进入磷灰石晶格。可以推测磷灰石富集应在低 $f\text{O}_2$,弱还原条件,富含挥发分的偏碱性介质中形成的。

3. 磷灰石形成温度较复杂, $1000^{\circ}\text{--}500^{\circ}\text{--}300^{\circ}\text{C}$ 都有。据单斜辉石与黑云母相平衡温

① 均一法包体测温由本院陈银汉测定,爆裂测温由何同平完成。

② 夏学惠等,1986,山东枣庄杂岩体岩石化学与含矿性的关系,化工地质,第2期。

度计估算,第一期岩石成岩平衡温度为 780° — 900°C 。由此可以认为,磷灰石大量形成富集于岩浆晚期。热液期与同化混染作用形成的磷灰石只对岩浆期磷矿起了叠加作用,使磷进一步富集。

4. 通过磷灰石特征的探讨,笔者认为枣庄沙沟杂岩型磷矿床主要应为晚期岩浆型磷矿,后有热液叠加。

参加野外及部分室内工作的还有段晓林、王涛,工作中得到武汉地质学院北京研究生部林培英、莫宣学讲师、侯增谦同志以及我院陈银汉工程师的帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 〔1〕 张树业等,1982,火成岩结构构造图册。第80—92页,地质出版社。
- 〔2〕 彭文世等,1982,矿物红外光谱谱图。科学出版社。
- 〔3〕 V.C.法默编、应育浦等译,1982,矿物的红外光谱。第304—336页,科学出版社。
- 〔4〕 Wyllie, P. J. et al., 1962. The habits of apatite in synthetic systems and igneous rocks. *J. Petrol.*, 3, no. 2.
- 〔5〕 Green, T. H., 1984, 高压含水条件下天然岩浆中磷灰石的结晶作用。地质地球化学,第11期,第15—18页。
- 〔6〕 Mysen, B. O. et al., 1982. The Structure of silicate Melts, Implications for chemical and physical properties of natural magma. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, vol. 20, no. 3, pp. 353—383.
- 〔7〕 莫宣学,1985,岩浆熔体结构。地质科技情报(武汉地质学院),第2期,第20—30页。

Apatite from the Shagou Ringed Subalkalic Complex in Zaozhuang, Shandong Province—Its Characteristics and Geological Significance

Xia Xuehui and Liu Changtao

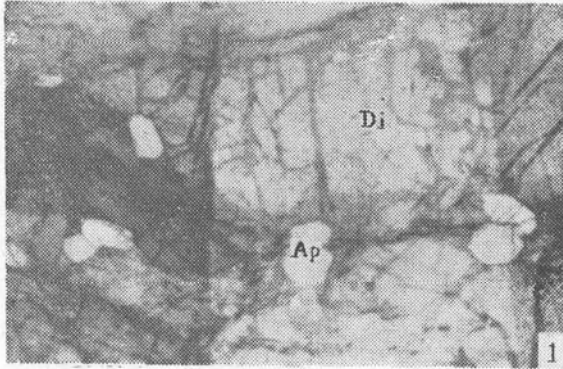
(Geological Institute, Ministry of Chemical Industry, Zhuozhou)

Key words: apatite; subalkalic complex; Shandong

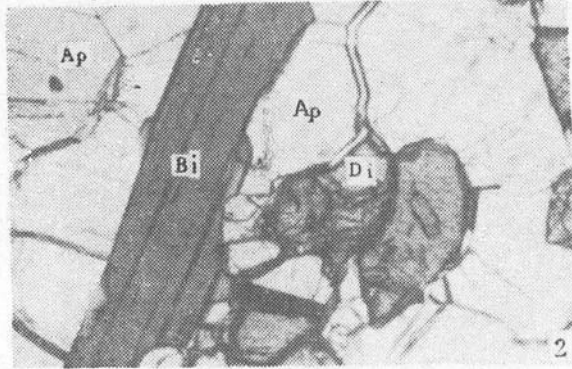
Abstract

Emplaced in gneiss of Taishan Group, the Zaozhuang subalkalic complex has an isotopic age of 101—133Ma.

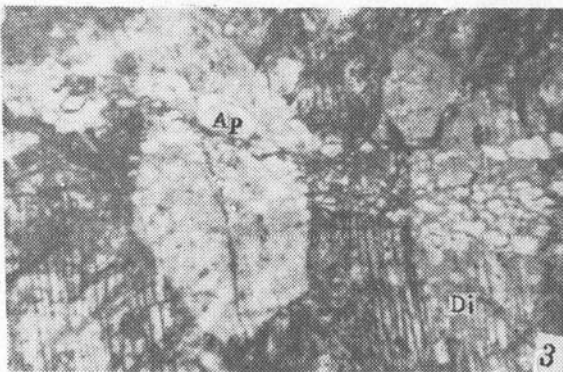
The present paper deals mainly with the relationship between typomorphic characteristics of apatite and its origin, makes an examination on such experimental data of apatite as REE distribution, X-ray diffraction, crystal unit parameters and infrared spectra, and conducts a tentative investigation into the formation temperature of apatite, the concentration of P_2O_5 , the physical-chemical condition for ore formation and the genetic type of apatite deposit.



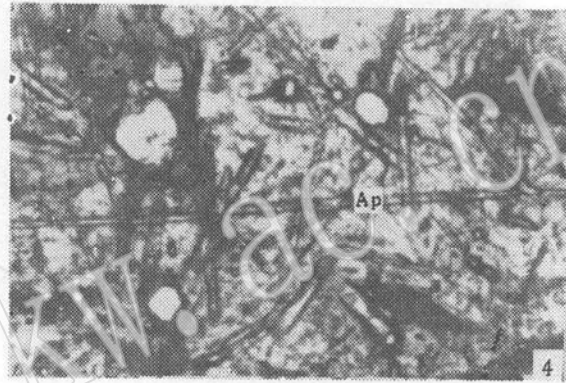
照片 1. 磷灰石 (Ap) 分布在造岩矿物间隙中或包裹在透辉石 (Di) 中, 横断面六边形, (单偏光) $\times 32$, 样号1805



照片 2. 磷灰石 (Ap) 半自形短柱状, (单偏光) 8×6.3 , 样号1209



照片 3. 磷灰石 (Ap) 呈细脉状, 穿插黑云母辉石岩, 脉中磷灰石 (Ap) 为粒状集合体, (单偏光) 8×6.3 , 样号19013



照片 4. 具富磷灰石结构的针状磷灰石 (Ap) 分布在蚀变矿物表面, 蚀变矿物为碳酸盐类, 沸石等, (单偏光) 8×6.3 , 样号1206