科学通报 2010 年 第 55 卷 第 33 期：3214 ~ 3225
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

荡子山白榴霓霞岩包体中富 Sr 磷灰石的发现及其成因矿物学研究

张文兰①, 邵济安②, 王汝成①, 徐夕生①, 车旭东①, 杨岳衡③

① 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210093;
② 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;
③ 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029
E-mail: zhangwl@nju.edu.cn

2010-04-28 收稿, 2010-08-19 接受
国家自然科学基金资助项目(40672039, 41372103, 40221301)

摘要 荡子山白榴霓霞岩包体中含有大量的富锶磷灰石. 利用电子探针微束分析技术对富锶磷灰石的赋存状态、晶形、矿物共生、成分变化以及成因机制进行了深入细致的研究, 发现富锶磷灰石有短柱状和细长柱状两种晶形, 并多被其他矿物包裹, 表明它们形成于岩浆结晶的早期阶段, 其成分为氟磷灰石. 之后被富锶流体沿着氟磷灰石颗粒的边缘进行交代, 从而形成了富锶磷灰石, 交代方式为类质同像置换. 富锶磷灰石中 SrO 含量的变化反映出体系中碱度的变化, 体系中的碱度升高时, 磷灰石矿物中 Sr 置换 Ca 的数量增加, 而当体系中的碱度降低时, 已经进入到磷灰石矿物晶格中的 Na, LREE 和 Sr 离子也会从中分离出来而导致这些阳离子数降低. 因此, Sr 置换 Ca 的数量对体系中的碱度变化趋势有着明显的指示意义. 根据电子探针成分分析数据计算得出阳离子的个数, 富锶磷灰石结构式可写为 $(Ca_{3.15\sim4.963}Sr_{0.019\sim1.510}Ba_{0.00\sim0.030}Na_{0.006\sim0.108}REE_{0.106\sim0.153})(P_{2.842\sim3.028}Si_{0.009\sim0.094})O_{12}(F_{0.675\sim1.079},Cl_{0.000\sim0.256},OH_{-0.084\sim0.297})$. 利用配有 193 nm 激光的 Neptune 多接收等离子体质谱仪(LA-MC-ICPMS), 对富锶磷灰石原位微区 Sr, Nd 同位素进行了分析. 将分析结果与白榴霓霞岩包体及包体的寄主岩 Sr, Nd 同位素组成进行了比较, 发现交代早期岩浆结晶成因氟磷灰石的富锶流体与白榴霓霞岩包体及包体的寄主岩来自不同的源区, 其中, 前者来自较亏损地幔, 而后两者则来自较富集地幔.

关键词
白榴霓霞岩包体
富锶磷灰石
类质同像置换
亏损地幔流体
黑龙江荡子山

富锶磷灰石在碱性杂岩体、金伯利岩、伟晶岩以及煌斑岩中普遍产出. 自然界产出的磷灰石中, 锶是一种重要的置换元素, 它往往以类质同像的方式与钙发生置换. 国外学者对锶磷灰石的研究成果很多, 主要涉及不同地质产状富锶磷灰石的成因机制、锶取代钙之后而导致的磷灰石晶体结构的变化、富锶流体来源以及富锶流体演化过程中对体系碱度的影响等方面[1~6]. 我国对碱性杂岩和伟晶岩的研究成果相当丰富, 著名的白云鄂博超大型稀土矿床的成矿母岩就是碳酸盐岩型碱性杂岩体, 其矿物学研究已有专著出版[7], 遗憾的是对富锶磷灰石的报道却十分鲜见. 享誉全球的阿尔泰伟晶岩是我国重要的稀有金属矿产地, 其矿物种类达 70 余种, 王先觉等人[8]对该岩体中的 30 余种矿物进行过详细地研究, 提到了磷灰石含锶, 在文献中却未见相关的分析数据. 最近张永北在滇中昆阳裂谷中段发现的地幔来源的碳酸盐岩和与之共生的霞石岩、碧玄岩及碱性玄武岩中, 也提到了磷灰石, 并把其中针状磷灰石的出现视为岩

英文版见: Zhang W L, Shao J A, Wang R C, et al. Sr-rich apatite from the Dangzishan leucitite-ijolite xenoliths (Heilongjiang Province): Mineralogy and mantle-fluid metasomatism. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-4228-7

浆快速冷凝的标志, 但文中也没有涉及针状磷灰石的含 SrO 问题[9]. 因此到目前为止, 国内仅有杜乐天[10]和邵济安[11]对富锶磷酸盐玻璃中 SrO 的含量进行过报道.

从国外已有的研究成果看, 对于不同地质产状的富锶磷灰石, 其 SrO 的含量及共生的矿物都有不同, 可从 *n*%~62.86%[2](产自科拉半岛 Lovozero). 作者最近到黑龙江省科洛火山群进行考察时, 在荡子山岩体中发现了一种富钾的超基性-碱性岩浆型包体. 前人曾对这种包体进行过岩相学和地球化学的研究, 并根据矿物组成和含量将其定名为白榴霓霞岩[12,13]. 在前人研究的基础上, 作者又对包体进行了详细的岩相学观察, 对包体的组成矿物进行了电子探针成分分析和背散射电子图像分析, 发现存在着大量的流体交代现象, 许多早期结晶矿物被流体交代成残骸状, 或是在保持原有矿物晶体不变的情况下, 沿着矿物外部边缘进行交代而形成新的次生矿物, 包括富 SrO, BaO, LREE, LIL 和挥发性组分的矿物, 其中富锶磷灰石即是典型的代表. 遗憾的是前人研究没有涉及这些方面的内容. 因此, 本文将对富锶磷灰石这一典型代表的晶体形状、赋存状态、化学成分及形成机理进行了详细的成因矿物学研究, 与国外典型锶磷灰石研究成果进行了对比, 同时对形成富锶磷灰石的深部流体、白榴霓霞岩包体以及携带这种包体的碱性岩浆(寄主岩)源区进行了同位素判别, 从而深化了对白榴霓霞岩包体的认识, 填补我国在富锶磷灰石研究方面的空白, 并结合该区火山岩地球化学资料, 初步探讨了磷灰石研究对探讨区域岩石圈演化的意义.

1 地质背景

荡子山火山岩隶属中国最北部新生代富钾超基性科洛火山群, 位于黑龙江省嫩江县境内. 科洛火山群与其南部的五大连池、二克山火山群构成了一条北北西走向的钾质火山岩带. 荡子山分布在科洛火山群的西南端(图 1), 火山岩主体为超基性富钾碱性喷出岩, 其中包有一种罕见的超基性-碱性岩包体——白榴霓霞岩. 包体呈零散分布, 形状为浑圆状及不规

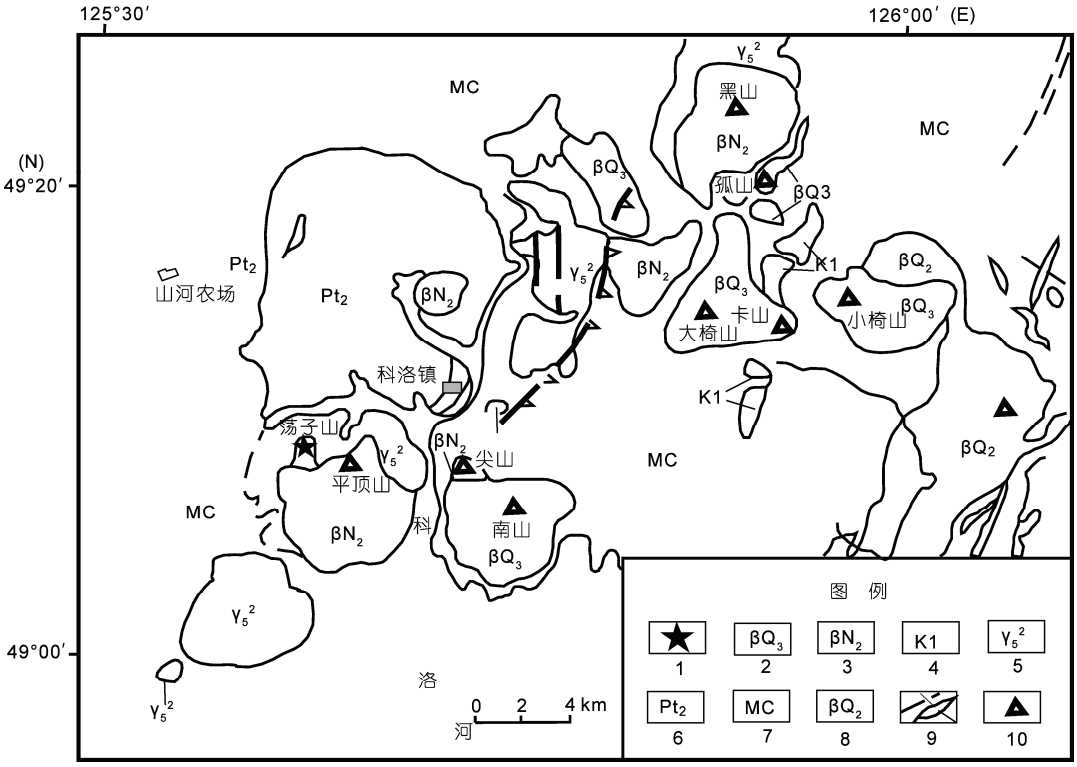

图 1 科洛火山群地质略图

据穆治国等人[14]. 1, 荡子山采样地点; 2, 第四纪晚期玄武岩; 3, 第三纪晚期玄武岩; 4, 白垩纪玄武岩; 5, 中生代燕山期花岗岩; 6, 前寒武纪变质岩; 7, 中新生代沉积岩; 8, 第四纪早期玄武岩; 9, 断层及构造线; 10, 火山锥

则状, 大小 20~40 cm, 体积约占寄主岩的 5%[12], 包体与寄主岩(火山岩主体)接触界限清楚. 本文研究的包体样品取自荡子山顶部, GPS 坐标为 125°40′02″E, 49°14′15″N. 关于荡子山火山岩的喷发时间问题, 前人用全岩的 K-Ar 法获得年龄为 2.98 Ma[14]. 最近我们对包体中霞石和寄主岩中白榴石进行的 Ar-Ar 法定年获得的年龄分别为(13.5±0.4)和(12.8±0.5) Ma[15].

2 样品及分析方法

研究样品分别来自两个包体, 其中一个被寄主岩包裹, 呈椭圆形, 大小约 40 cm×30 cm, 包体与寄主岩界限清楚(K-DZS-05)(图 2(a)); 另一个样品呈不规则状, 大小约 20 cm×30 cm, 由于风化作用, 已经与寄主岩分离(K-DZS-06)(图 2(b)). 样品总体呈灰色, 粗粒结构, 块状构造, 同时发育大量孔洞, 肉眼可见自形和半自形的长柱状辉石, 颗粒大小约 5~10 mm, 含量大于 35%, 其他浅色矿物多呈自形、半自形, 含量约 60%.

样品制成光薄片镀上导电碳膜后用于电子探针分析. 电子探针成分分析是在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室的 JXA-8100(JEOL)上进行的. 分析条件: 加速电压 15 kV, 束流 20 nA. 所用分光晶体为 PET(Sr, Ca, P, K 和 Cl), LiF(Fe, Mn, La, Ce, Sm, Nd 和 Pr), LED1(F)和 TAP(Na, Si 和 Mg). 当利用 PET 晶体测量 Ba 时, 容易受 Ti 元素峰的干扰, 因此将 Ba 元素的测量特意设置在 LiF 晶体上进行. LREE, Sr, Ba, Mn, Fe, Si, Mg 的峰位和背景计数时间分别为 20 和 10 s, P , Ca 和挥发性元素 F, Cl, Na 和 K 的峰位和背景计数时间分别为 10 和 5 s. 所用标样均来自美国国家标准局. Na, F 和 Cl 3 个元素在电子探针分析过程中属于挥发性元素, 为了防止由于挥发而造成的计数率降低, 选择束斑直径 2 μm, 并将这 3 个元素分别置于每道谱仪所分析元素的最前面, 用来优先测量.

富锶磷灰石的 Sr-Nd 同位素分析是在中国科学院地质与地球物理研究所的多接收等离子质谱仪实验室完成的, 所用仪器为配有 193 nm 激光的 Neptune 多接收等离子质谱仪(MC-ICPMS). 分析样品为将含锶磷灰石的白榴霓霞岩包体粉碎到 60 目, 在双目显微镜下挑出富锶磷灰石颗粒用作待测样品, 制样方法与锆石 U-Pb 定年和微量元素测定样品的制备相同, 将待测样品用双面胶粘在载玻片上, 放上 PVC 环. 同时, 再将环氧树脂和固化剂进行充分的混合后, 将其加热赶走其中的气泡, 然后注入到 PVC 环中, 待树脂充分固化后将样品座从载玻片上剥离, 并对其进行抛光, 直到露出光洁的平面. 样品测定之前用酒精轻擦样品表面, 并用稀硝酸超声清洗, 以除去可能的污染, 分析条件、仪器参数和分析流程详见文献[16,17].

3 富锶磷灰石的晶形及赋存状态

在背散射电子图像下观察, 富锶磷灰石以自形的短柱状和细长柱状(针状)产出, 晶体大小从 10~20 μm 到大于 1000 μm 不等, 一些颗粒的中心呈空心状或被晚期的矿物充填(图 3(c), (d)), 与之共生的矿物有霓石-霓辉石、单斜辉石、霞石、白榴石、钡长石、钛铁矿、钛硅铁钠石和硅钛钡钾石变种等(共生矿物的研究另文发表). 根据磷灰石颗粒是否呈空心状, 将富锶磷灰石赋存状态分为 2 种. 当颗粒完整时, 围绕着颗粒的边缘分布(图 3(a)~(c), (f)); 当磷灰石颗粒

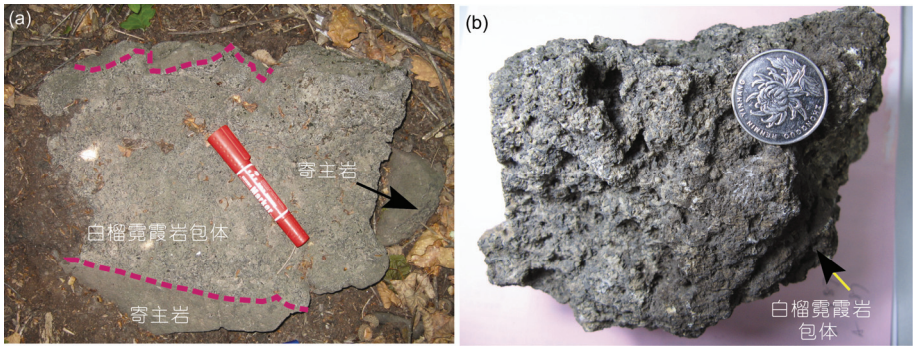

图 2 白榴霓霞岩包体与寄主岩的关系

(a) 白榴霓霞岩包体与寄主岩的关系; (b) 白榴霓霞岩包体

呈包有被霞石等矿物所充填的孔洞，而呈空心状时，除了沿着颗粒的外围边缘分布外，还沿着孔洞外缘磷灰石与充填矿物的接触带分布(图 3(b)~(d))．实际上，这种富锶磷灰石形成与分布严格受制于富锶流体的活动范围．

背散射电子图像表明，不论是短柱状还是细长柱状(针状)富锶磷灰石，都被后来的矿物所包裹，即富锶磷灰石与包裹矿物的接触边界平直，彼此之间不存在任何交代现象．包裹富锶磷灰石的矿物包括钛铁矿(图 3(e))、单斜辉石(图 3(a)~(d), (f))、白榴石、

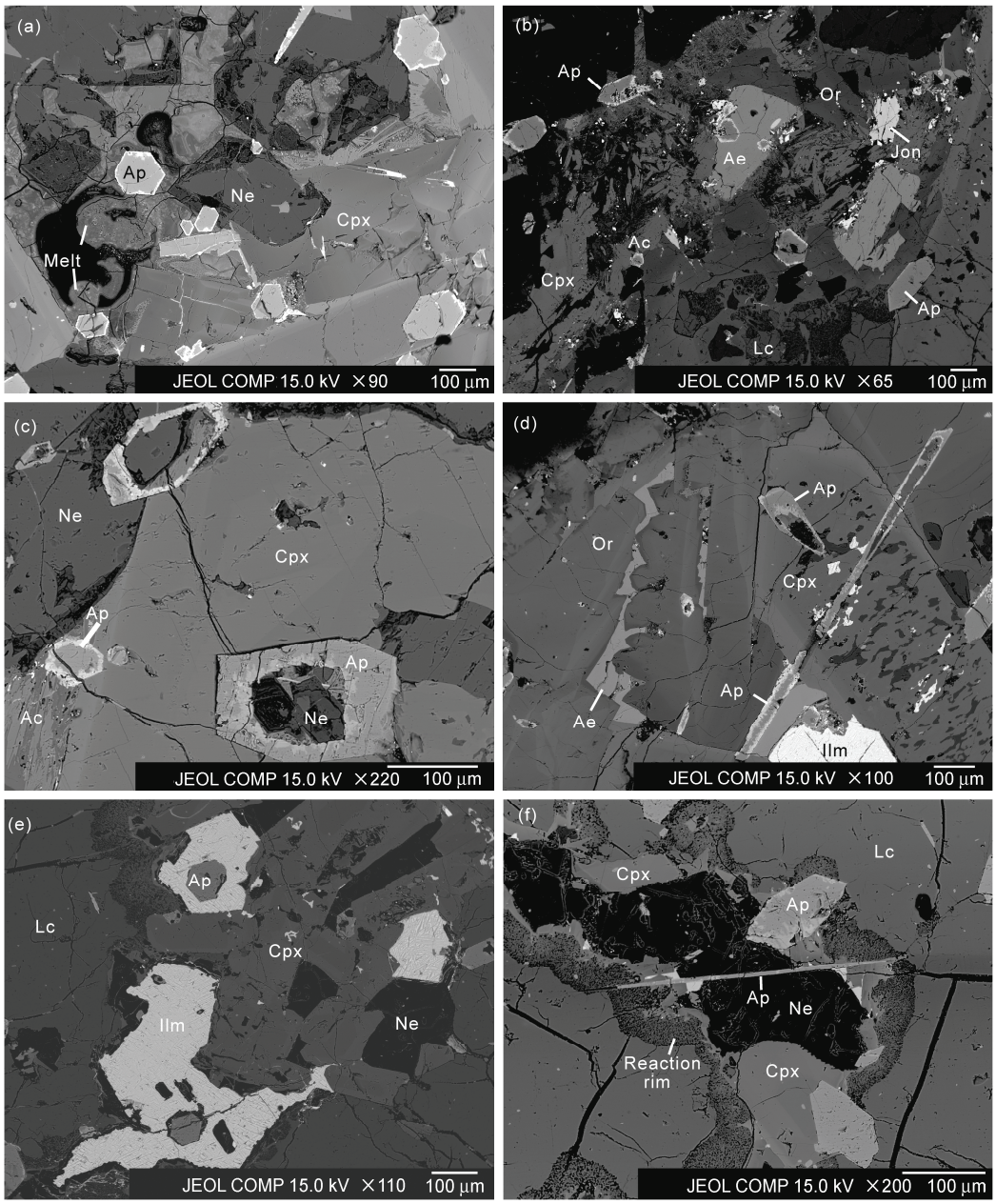

图 3　锶磷灰石与共生矿物背散射电子图像

Ne, 霞石; Lc, 白榴石; Ae, 钛硅铁钠石; Sr-Ap, 锶磷灰石; Or(Ba), 富钡正长石; Ac-augite, 霓石和霓辉石; Melt, 熔体; Si-Ti-Ba-K, 硅钛钡钾石变种; Cpx, 单斜辉石; reaction rim, 反应边; (a) 寄主矿物被交代后保留下完好的锶磷灰石自形晶; (b) 包在钛硅铁钠石中的锶磷灰石; (c) 短柱状富锶磷灰石呈空心状并在内腔形成富锶磷灰石，中心被霞石充填; (d) 空心状富锶磷灰石被单斜辉石包裹; (e) 被钛铁矿包裹的氟磷灰石; (f) 针状锶磷灰石被单斜辉石包裹，之后单斜辉石被霞石交代，保留下单斜辉石的残壳

霞石等. 如图 3(f)所示, 包裹锶磷灰石的是单斜辉石, 后者又被晚期的霞石交代呈残壳状, 细长柱状的锶磷灰石被完整地保留下来, 形成一种锶磷灰石切穿晚期矿物的假象, 或是原先包裹磷灰石的矿物被流体交代殆尽, 残留下非晶质熔体, 锶磷灰石颗粒则保留其中(图 3(a)). 至于为什么都是在岩浆结晶早期, 形成了短柱状和细长柱状两种不同类型晶体, 一方面晶体生长受其生长空间的制约, 也可能是岩浆最初经历过一个快速上升过程, 对此成因机制作出正确的解释, 有待于今后进行更深入的研究.

图 4(a)~(d)分别为柱状富锶磷灰石 P, Sr, Ca 元素的 X-射线元素扫描图和背散射电子图像, 为了更清楚地看出富锶磷灰石中 P, Sr, Ca 3 元素含量上的变化情况, 对图 4(c)方框中的区域放大, 又进行了第二次 X-射线元素扫描(图 4(e)~(g)). 结果显示富锶磷灰石分布在氟磷灰石的边缘(图 4(c)), 表明这是岩浆期结晶的氟磷灰石被富 Sr 流体沿矿物边缘交代形成. 富锶磷灰石的特点并不像一般的矿物在边缘以完整的环带形式分布, 在大多数情况下, 富锶磷灰石组成的边缘是厚薄不均的(图 4(c), (f)), 表明富锶流体交代过程中的方向是沿着颗粒外部边缘由外向内的, 这种情况与南非 Pilansberg 霞石正长岩中交代形成的锶磷灰石非常相似[6]. 这种现象更进一步证实富锶磷灰石是交代作用形成的.

4 富锶磷灰石化学成分特征

表 1 列出了荡子山两种不同晶形富锶磷灰石电子探针成分分析及阳离子计算结果. 数据表明, 不论是短柱状还是细长柱状富锶磷灰石, 同一颗粒核部与边部 SrO 含量变化很大, 如 12 号颗粒和 3 号颗粒的核部 SrO 含量为 0.42%~0.8%, 而边部则可高达 16.72%~26.54%; 不同颗粒富锶磷灰石 SrO 含量变化也很大, 如表 1 中 5 号、9 号短柱状颗粒和 10 号细长柱状颗粒的 SrO 含量仅为 0.38%~0.63%, 而 13 号、14 号短柱状颗粒和 7 号细长柱状颗粒的 SrO 含量却在 9.06%~17.68%之间. 富锶磷灰石中 SrO 含量变化反映出富锶流体对其交代的强度, 而交代强度则取决于颗粒所处位置的孔洞发育程度和流体活动的强度. 如果锶磷灰石所处位置孔洞发育、流体活动强烈, 交代作用强度大, 其 SrO 的含量也高. 反之则不然, 如图 3(e)所示, 被钛铁矿包裹的磷灰石几乎没有遭受富锶流体的交代, 显示出磷灰石边部没有形成亮的富锶磷灰石.

没有经历交代作用的磷灰石核心部位的化学成分(表 1 中 13 和 16 号点)可视为富锶磷灰石前身的化学成分组成. 这两个数据表明, 富锶磷灰石前身为含氯氟磷灰石, 其中 Cl 和 F 含量分别在 0.18%~1.71%和 2.5%~3.5%之间, SrO 和 CaO 分别在 0.39%~0.44%和 51.93%~53.84%之间(图 4(c)左下方箭头指向区域). 含氯氟磷灰石经过富 Sr, LILE, LREE 流体交代后形成富锶磷灰石, 其化学成分发生了明显的变化, 首先是 Cl 和 CaO 含量明显降低, Cl 含量由中心部位的 0.18%~1.71%下降到边缘部位的 0.04%, 或低于检测极限(1~4, 6~7, 14~15, 22~23 点), CaO 含量由中心部位的 52.55%~53.84%, 下降到边缘部位的 30.63%~47.59%; 同时, SrO, LREE 和 BaO 的含量升高, 分别由核部的 0.38%~0.80%, 0.64%~1.03%或低于检测极限, 上升到边部的 9.77%~26.79%, 1.16%~4.17%和 0.25%~0.78%. F 含量变化不太明显, 但在同一个颗粒(表 1 中 3 号颗粒)中也有从中心到边缘降低的趋势.

细长柱状富锶磷灰石在成分上的特点是, 从边部到核部相对比较均一, 这可能是由于颗粒细, 交代作用很容易从边部进行到核部, 表现出交代作用的程度比较均一.

图 5 表示了富锶磷灰石中 Sr–Ca, LREE–Ca, Ba+Na–Ca, Sr–Cl 和 Sr–HO 之间的相关性, 它清楚地表明, 由岩浆期含氯氟磷灰石到经过交代形成的富锶磷灰石矿物, 阳离子组成变化较大, 反映了阳离子置换过程, 在 A 位置上: (1) 由于 Sr 置换 Ca, 随着 SrO 含量的增高, CaO 含量降低, 二者呈负相关关系(图 5(a)); (2) 当 Sr 置换 Ca 时, LREE 元素、Ba 和 Na 也对 Ca 发生了置换, 表现出在 LREE 和 $BaO+Na_2O$ 与 CaO 之间也存在着明显的负相关关系(图 5(b), (c)); 相应地在 T 位置上阳离子的变化: (3) P_2O_5 含量随着 SrO 和 LREE 含量的增加而降低, 如表 1 中 3 号点所示, SrO 含量最高为(26.79%), 而 P_2O_5 则仅为 35.09%. 除了阳离子组成发生了明显改变外, 附加阴离子也发生了变化: F 和 Cl 一般在柱状颗粒的核心部位含量高, 而在边部含量低. 从图 5(d)可知, 当

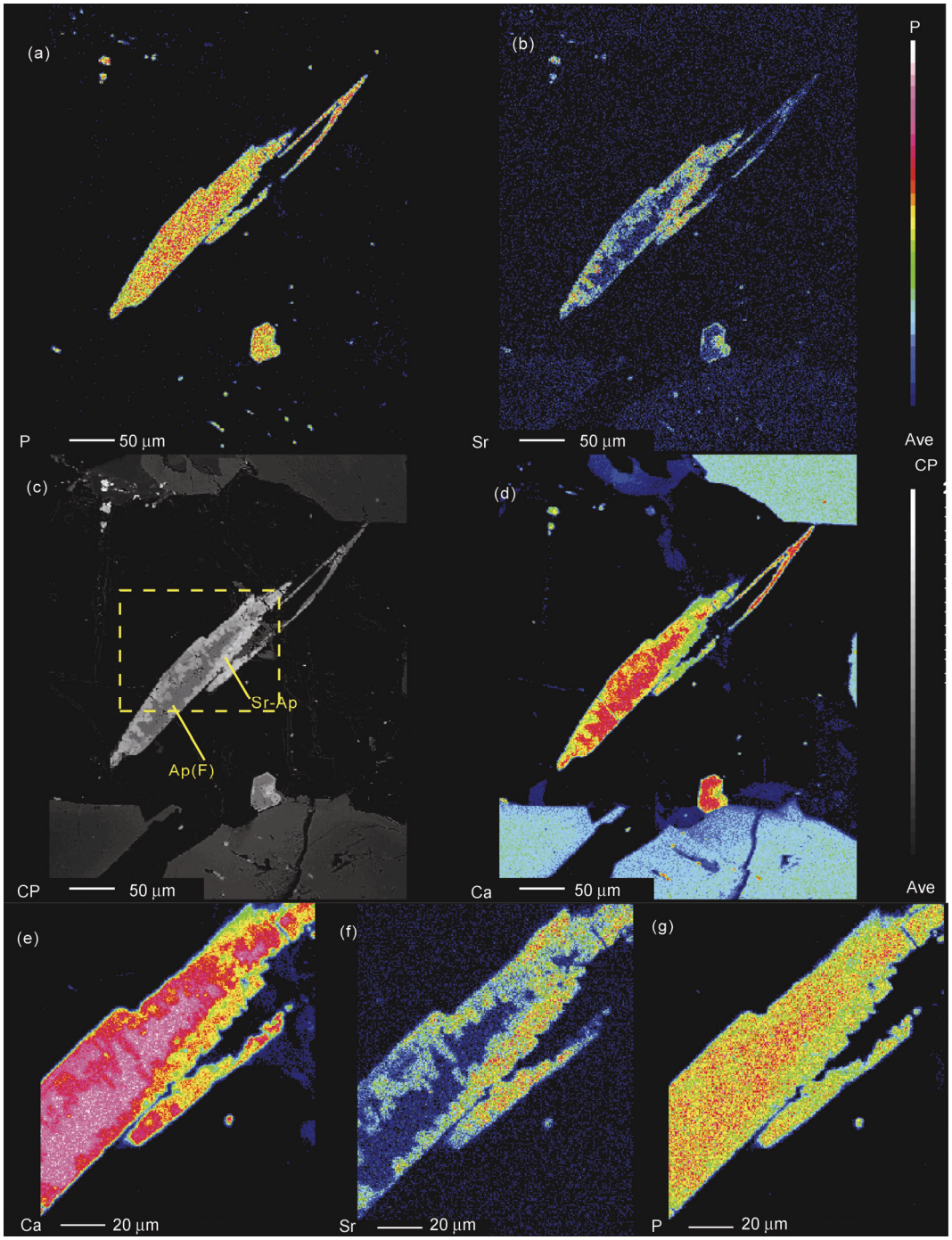

图 4　富锶磷灰石面分析图像

(a), (b), (d)分别为 P, Sr 和 Ca 元素分析图; (c)为对应的背散射成分图, 亮的边缘为富锶磷灰石, 暗的中心为氟磷灰石; (e)~(g)为对图(c)中方框部分重新作的面分析, 由此可以看出 Sr 与 Ca, P 成反消长关系

SrO 的含量增高时(颗粒的边缘), Cl 几乎为零, 二者呈负相关关系; 而图 5(e)则表现出当 SrO 含量增高时, HO 含量也增高, 表现出二者呈正相关关系.

表 1 的数据还表明, 在参与置换的 5 个 LREE 元素中, 其含量由高到底依次为 Ce, La, Nd, Pr, Sm, ΣLREE 变化范围为 0.51%~4.17%.

表 1 荡子山锶磷灰石电子探针成分分析(%，质量分数)和阳离子(apfu)计算结果 a)

点号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
颗粒号	1	2		3			4	5	6		7			8		9	10		11	12		13	14
%	r	r	r	r	c	r	r	c	xi-ch	xi-ch	xi-ch	xi-ch	c	r	r	c	xi-cpx	xi-cpx	xi-cpx	xi-cpx	xi-cpx	cu-cpx	cu-cpx
P_2O_5	35.74	36.98	35.09	35.78	40.08	37.63	37.02	40.74	41.13	41.18	38.37	38.44	39.18	38.60	39.28	40.94	40.86	40.10	39.16	39.32	40.49	38.99	39.14
SiO_2	0.30	0.55	0.64	0.18	0.51	0.302	1.00	0.62	0.57	0.52	0.54	0.63	0.72	0.20	0.30	0.64	0.73	0.60	0.39	0.10	0.41	0.12	0.26
CaO	30.63	34.16	33.04	31.48	52.55	33.51	34.73	53.34	51.58	51.33	39.42	38.43	51.93	47.59	46.62	53.84	53.54	52.63	44.85	40.84	53.96	45.64	46.21
FeO	0.47	0.54	0.66	0.41	0.30	0.44	0.223	0.13	0.06	0.04	0.02	0.11	0.20	0.01	0.13	0.07	0.08	0.13	0.03	—	—	0.03	0.09
MnO	0.03	—	0.00	0.02	0.03	0.01	—	0.05	0.01	0.01	0.00	0.01	0.06	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.06	0.01	0.02
MgO	0.00	—	—	—	0.01	—	0.01	0.09	0.02	0.04	0.01	0.01	0.04	0.02	0.01	0.06	0.04	0.02	—	—	0.03	0.02	0.03
SrO	26.79	22.44	25.54	26.54	0.80	24.61	22.01	0.38	1.28	1.44	16.79	17.68	0.44	9.77	9.92	0.39	0.44	0.63	9.87	16.72	0.42	9.99	9.06
BaO	0.74	0.54	0.76	0.783	—	0.59	0.59	0.12	0.01	0.12	0.33	0.37	—	0.26	0.25	0.04	0.02	0.07	0.33	0.59	—	0.34	0.38
Na_2O	0.54	0.51	0.48	0.58	0.06	0.45	0.55	0.06	0.10	0.12	0.17	0.27	0.74	0.07	0.08	0.06	0.03	0.04	0.13	0.12	0.07	0.13	0.19
K_2O	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.08	0.01	0.04	0.05	0.05	0.17	0.03	0.00	0.05	—	—	0.07	0.08	0.02	0.02	0.07	0.06
La_2O_3	1.37	1.48	0.95	1.42	0.31	0.94	1.36	0.18	0.40	0.40	0.84	1.02	—	0.33	0.33	0.18	0.09	0.12	0.69	0.37	0.20	0.24	0.56
Ce_2O_3	2.05	1.92	1.57	1.90	0.39	1.38	1.82	0.29	0.77	0.74	1.45	1.71	0.36	0.53	0.53	0.33	0.28	0.29	0.91	0.64	0.30	0.78	1.13
Pr_2O_3	0.20	0.30	0.17	0.14	0.03	0.28	0.22	—	0.11	0.02	0.35	0.20	0.07	0.02	0.15	—	0.01	0.08	0.02	0.10	0.11	0.11	0.04
Nd_2O_3	0.49	0.45	0.36	0.34	0.29	0.22	0.39	0.07	0.06	0.31	0.43	0.34	0.18	0.23	0.22	0.20	0.08	0.21	0.30	0.29	0.04	0.18	0.39
Sm_2O_3	0.00	0.02	—	—	0.01	—	0.13	0.17	0.10	—	0.14	0.07	0.04	0.04	0.25	0.11	0.06	—	—	—	—	0.06	—
F	2.26	2.90	2.29	2.41	3.54	2.43	2.59	2.59	3.14	3.19	3.40	3.62	3.15	2.88	3.31	2.51	2.74	3.20	3.29	3.07	2.89	3.77	2.95
Cl	0.00	0.01	—	—	0.18	0.00	0.02	0.27	0.25	0.17	0.02	—	1.71	0.02	0.04	0.61	0.58	0.13	—	0.02	0.15	0.03	0.03
F=O	–0.95	–1.22	–0.96	–1.01	–1.49	–1.02	–1.09	–1.09	–1.32	–1.34	–1.43	–1.52	–1.32	–1.21	–1.39	–1.05	–1.15	–1.34	–1.38	–1.29	–1.21	–1.58	–1.24
Cl=O	0.00	0.00	—	—	–0.04	0.00	0.00	–0.06	–0.06	–0.04	0.00	—	–0.39	0.00	–0.01	–0.14	–0.13	–0.03	—	0.00	–0.03	–0.01	–0.01
总量	100.37	101.04	100.61	100.99	97.57	101.79	101.64	97.97	98.24	98.29	100.88	101.56	97.12	99.35	100.03	98.82	98.31	96.96	98.67	100.92	97.89	98.90	99.30
ΣLrEE	4.10	4.17	3.05	3.79	1.03	2.83	3.91	0.72	1.43	1.46	3.21	3.35	0.64	1.16	1.47	0.82	0.51	0.70	1.92	1.40	0.64	1.36	2.13
以总数为 8 计算获得的阳离子个数 apfu																							
P	2.940	2.953	2.842	2.922	2.947	2.999	2.933	2.957	3.015	3.022	2.993	2.994	2.889	2.894	2.945	2.952	2.961	2.952	2.991	3.028	2.937	2.969	2.952
Si	0.029	0.052	0.061	0.017	0.044	0.028	0.094	0.053	0.050	0.045	0.050	0.058	0.063	0.018	0.026	0.055	0.063	0.052	0.035	0.009	0.035	0.011	0.023
ΣT	2.970	3.005	2.904	2.940	2.991	3.027	3.027	3.010	3.065	3.067	3.043	3.051	2.952	2.912	2.972	3.007	3.024	3.004	3.026	3.037	2.973	2.980	2.976
Ca	3.195	3.458	3.393	3.259	4.898	3.386	3.488	4.908	4.794	4.775	3.898	3.795	4.855	4.523	4.433	4.922	4.919	4.912	4.343	3.987	4.963	4.406	4.419
Fe	0.038	0.042	0.053	0.033	0.021	0.035	0.017	0.010	0.004	0.003	0.001	0.009	0.015	0.001	0.009	0.005	0.006	0.009	0.003	—	—	0.002	0.006
Mn	0.002	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.000	0.004	0.001	0.001	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.005	0.001	0.002
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.012	0.002	0.005	0.001	0.002	0.005	0.002	0.001	0.008	0.005	0.003	—	—	0.004	0.002	0.004
Sr	1.510	1.228	1.418	1.485	0.040	1.344	1.195	0.019	0.064	0.073	0.897	0.944	0.022	0.502	0.510	0.019	0.022	0.032	0.517	0.882	0.021	0.522	0.468
Ba	0.028	0.020	0.028	0.030	0.000	0.022	0.022	0.004	0.000	0.004	0.012	0.013	—	0.009	0.009	0.001	0.001	0.002	0.012	0.021	—	0.012	0.013
Na	0.101	0.093	0.089	0.108	0.010	0.082	0.099	0.010	0.017	0.019	0.030	0.048	0.124	0.012	0.013	0.009	0.006	0.006	0.023	0.022	0.011	0.022	0.034
K	0.002	0.003	0.004	0.002	0.003	0.002	0.010	0.001	0.005	0.006	0.005	0.020	0.004	0.000	0.005	—	—	0.008	0.009	0.002	0.002	0.008	0.007
La	0.056	0.059	0.038	0.057	0.011	0.037	0.054	0.006	0.015	0.014	0.033	0.040	—	0.012	0.012	0.007	0.003	0.004	0.026	0.014	0.007	0.009	0.021
Ce	0.073	0.066	0.055	0.067	0.012	0.048	0.062	0.009	0.024	0.023	0.049	0.058	0.011	0.017	0.017	0.010	0.009	0.009	0.030	0.021	0.009	0.026	0.037
Pr	0.007	0.010	0.006	0.005	0.001	0.010	0.008	0.000	0.003	0.001	0.012	0.007	0.002	0.001	0.005	0.000	0.000	0.003	0.001	0.003	0.003	0.003	0.001
Nd	0.017	0.015	0.012	0.012	0.009	0.007	0.013	0.002	0.002	0.010	0.014	0.011	0.006	0.007	0.007	0.006	0.002	0.007	0.010	0.010	0.001	0.006	0.013
Sm	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.005	0.003	0.000	0.004	0.002	0.001	0.001	0.007	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
ΣA	5.030	4.995	5.096	5.060	5.009	4.973	4.973	4.990	4.935	4.933	4.957	4.949	5.048	5.088	5.028	4.993	4.976	4.996	4.974	4.963	5.027	5.020	5.024
ΣREE	0.153	0.151	0.111	0.141	0.034	0.102	0.140	0.023	0.047	0.048	0.112	0.118	0.020	0.039	0.049	0.026	0.016	0.023	0.067	0.048	0.021	0.046	0.072
A/T	1.694	1.662	1.755	1.721	1.675	1.643	1.643	1.658	1.610	1.608	1.629	1.622	1.710	1.748	1.692	1.660	1.646	1.663	1.643	1.634	1.691	1.685	1.689
F	0.702	0.864	0.716	0.751	0.975	0.717	0.759	0.701	0.841	0.855	0.976	1.036	0.882	0.830	0.935	0.675	0.735	0.878	0.930	0.873	0.791	1.079	0.837
Cl	0.001	0.001	0.000	—	0.026	0.000	0.003	0.040	0.035	0.025	0.002	0.000	0.256	0.003	0.006	0.088	0.083	0.019	0.000	0.003	0.021	0.005	0.005
HO	0.297	0.135	0.284	0.249	–0.002	0.283	0.238	0.260	0.124	0.120	0.022	–0.036	–0.138	0.167	0.059	0.237	0.182	0.104	0.070	0.124	0.188	–0.084	0.158
Σ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

a) r, 颗粒边缘; c, 颗粒中心; xi-ch, 细长柱状晶体; xi-cpx, 包裹在单斜辉石中细长柱状晶体; cu-cpx, 包裹在单斜辉石中的粗粒晶体; —, 低于检测极限

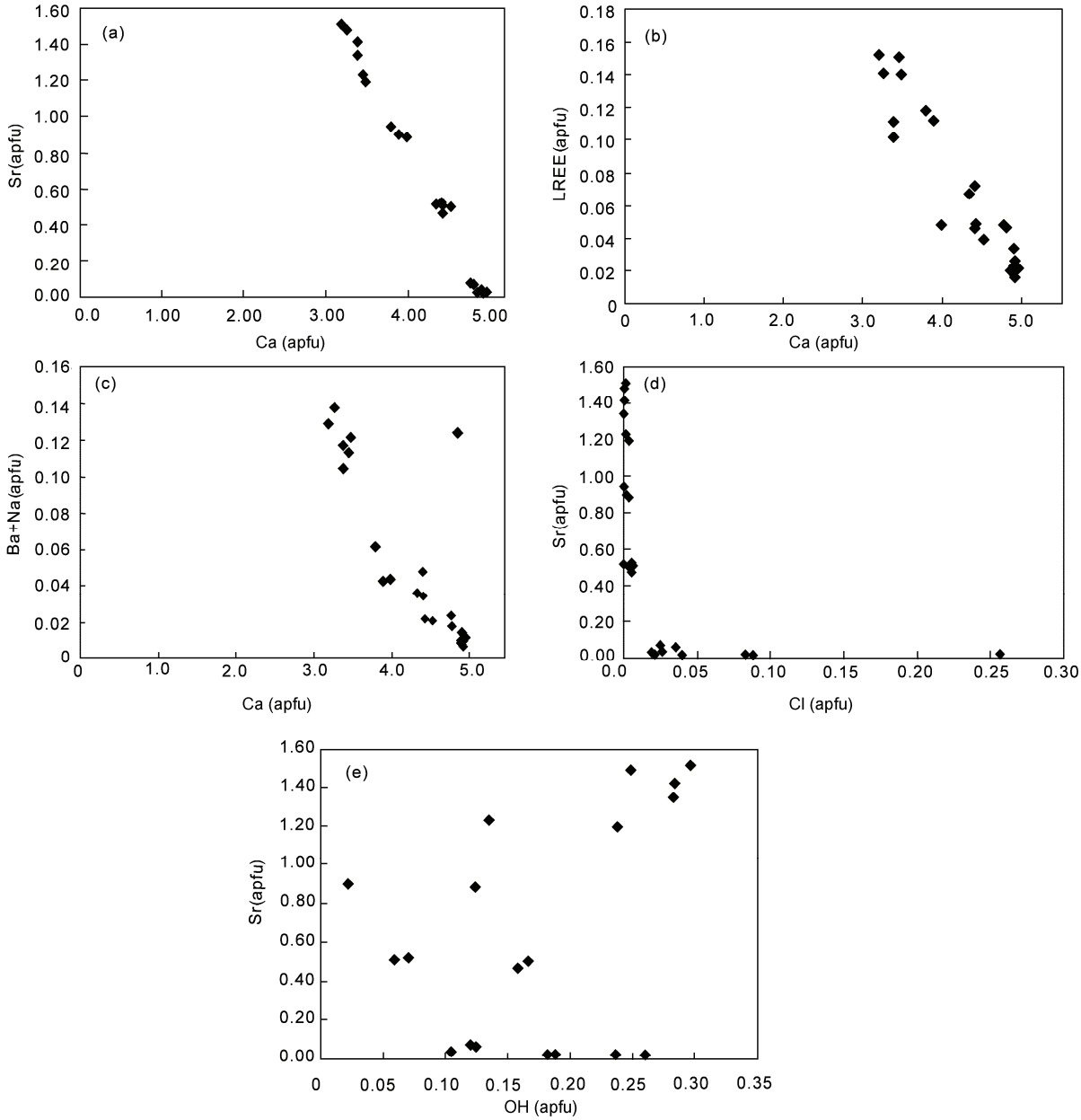

图 5　富锶磷灰石中 Sr–Ca, LREE–Ca, Ba+Na–Ca, Sr–Cl 和 Sr–OH 之间的相关性

5　讨论和结论

5.1　富锶磷灰石的晶体化学与类质同像置换

根据磷灰石结构式和总阳离子数等于 8(A+T=8)进行了计算，荡子山富锶磷灰石阳离子个数及各自占位情况见表 1. 可以看出，部分分析点 (1, 3, 4, 5, 13, 14, 15, 21, 22, 23 号点；表 1)的ΣT<3，这意味着它们的晶体结构在 T 位出现了亏损(T=P+Si, T<3)，在 A 位出现了富余(即 A=(Ca+Sr+LREE+Na), A> 5). 在晶体结构中，这种情况属于 Si^{4+}取代 P^{5+}时，在 T 位发生了异价置换，从而导致了正电荷的不平衡，因而在 A 位置则出现异价的 $LREE^{3+}$置换 Ca^{2+}，使电荷得到补偿，从而达到电价平衡. 以上分析点基本上都属于富 SrO 和 LREE(尤其是 Ce_2O_3)的锶磷灰石，因此符合上述异价置换原理. 其余的分析点为 T>3，A<5，应该是在 A 位 Ca 的两种配位体发生了更加复杂的异价元

素置换而造成的. 发生异价置换的结果是在磷灰石晶体中出现不规则的晶域, 导致了A和T值偏离理论值[18].

锶磷灰石中ΣT<3 的情况也发生在澳大利亚西金伯利 K-Mg 煌斑岩、塔吉克斯坦 Verkhniy Dunkel'dyk Pamir Mts 假白榴等色岩、坦桑尼亚 Oldoinyo Lengai 交代形成的 Na 质碳酸盐岩中, 在加拿大 Lac de Gras 的金伯利岩、俄罗斯 Murun Yakutia 的金伯利岩、俄罗斯 Mt. Kamasurt 和 Lovozer 的响岩以及摩纳哥 Djebel Targou 的霞石岩中, 由于锶磷灰石中出现高 Si 情况, 它们的ΣT 值也应该<3(表 2).

正岩浆结晶的磷灰石的结构式一般表述为 $A_5(TO_4)_3X$, A=Ca(Sr, Ba, LREE, Na)等大离子半径的阳离子, T=P(Si), P 与 O 组成四面体结构, X 是指附加的阴离子(F, Cl, OH); 磷灰石的结构式也可表示为 $^{IX}Ca(1)_2{}^{VII}Ca(2)_3(PO_4)_3(F,OH)$, 式中 IX 和 VII 为配位数, 表明 Ca 有两种配位体. 大多数情况下, 锶有以下两种置换的方式进入到磷灰石的结构中[25,26]: (1) $^{[VII]}Ca^{2+}<=>{}^{[VII]}Sr^{2+}$ (该式含义是 Sr 置换的是 VII 配位中的 Ca, 固溶体朝着锶磷灰石(Sr-apatite)方向转变). (2) $3^{[VII]}\ Ca^{2+}+2^{[IX]}Ca^{2+}<=>3^{[VII]}\ Sr^{2+}+{}^{[IX]}Na^{1+}+{}^{[IX]}LREE^{3+}$ (该式含义是 Sr 不但置换了 VII 配位的 Ca, 而且 Na 和 LREE 还置换了 IX 配位的 Ca, 固溶体朝着铈-锶磷灰石(belovite-(Ce)方向转变).

荡子山的富锶磷灰石都含有不同程度的 Ba^{2+}, $LREE^{3+}$和 Na^{1+}, 因此其置换方式应该属于第 2 种, 置换原理如下:

$$5Ca^{2+} <=> 3Sr(Ba)^{2+} + Na^{+} + LREE^{3+}$$

表 2 荡子山富锶磷灰石与世界其他地区富锶磷灰石中 SrO 含量的对比 a)

岩石类型	SrO 的含量		产地	描述	文献
火成岩类	%	Sr (apfu)			
金伯利岩	40.2	2.32	加拿大 Lac de Gras	含 CO_2 磷灰石, 高 Si, Ba	Chakhmouradian 等人[2]
K-Mg 煌斑岩	5.8	0.29	澳大利亚西金伯利	Ba 高, 四面体位置阳离子数量不足, CO_2 未分析	Edgar 等人[3]
桔煌岩	21.7	1.18	南非 Besterskraal	REE, Si 和 Ba 适中	Mitchell 等人[21]
煌斑岩	14.0	0.73	俄罗斯 Murun Yakutia,	氟磷灰石, REE 和 Si 含量高	Chakhmouradian 等人[2]
假白榴等色岩	8.2	0.43	塔吉克斯坦 Verkhniy Dunkel'dyk Pamir Mts.	四面体位置阳离子严重不足, CO_2 没分析, Si 和 Ba 适中	Solovova 等人[22]
霞石岩	24.6	1.38	摩洛哥 Djebel Targou	氟磷灰石, 高 Si, REE 含量适中	Velde & Rachdi 等人[23]
似长石岩	12.0	0.63	俄罗斯 Lovozero	氟磷灰石 REE 含量适中	Bussen & Sakharov 等人[24]
响岩	29.8	1.72	俄罗斯 Mt. Kamasurt, Lovozero	氟磷灰石 REE 和 Si 含量高	Chakhmouradian 等人[2]
暗霞正长岩	8.7	0.44	美国 Gordon Butte, Montana	氟磷灰石	Chakhmouradian 等人[2]
流霞正长岩	20.2	1.13	俄罗斯 Mt. Selsurt, Lovozero	高 Na,在锶铈磷灰石上增生	Chakhmouradian 等人[2]
霞石正长伟晶岩					
钠质碱性杂岩	37.5	2.33	俄罗斯 Mt. Alluaiv, Lovozero; Murun, Yakutia	羟磷灰石, REE 和 Na 适中; 氟磷灰石;Na, Si , REE 可忽略	Chakhmouradian 等人[2]
钾质碱性杂岩	39.6	2.49			
碱性正长岩	19.2	1.03	美国 Gordon Butte, Montana	低 Na, REE 和 Si	Chakhmouradian 等人[2]
白榴霓霞岩	0.38~26.79	0.019 ~ 1.510	中国科洛荡子山	氟磷灰石, 有的数据四次配位不足, CO_2 没分析	本文
变质岩类					
长霓岩	5.6	0.29	加拿大 Mt. Bisson, BC	氟磷灰石, REE 适中	Halleran & Russell[25]
钠长石霓石岩	26.4	1.63	俄罗斯 Mt. Flora, Lovozero	氟磷灰石(?)Na 和 REE 比较高	Chakhmouradian[2]
碳酸盐类					
方解石	5.0	0.26	加拿大 Gatineau, Quebec	氟磷灰石, Na, REE 和 Si 适中	Hogarth 等人[26]
白云石	13.3	0.70	俄罗斯 Lesnaya Varaka	氟磷灰石; Na 和 REE 可忽略	Chakhmouradian 等人[2]
铁白云石	8.2	0.41	加拿大 Chipman Lake, Ontario		Platt & Woolley 等人[5]
Na 质碳酸盐(交代)	3.7	0.18	坦桑尼亚 Oldoinyo Lungai	氟磷灰石, 四次配位阳离子严重缺乏, CO_2 没分析, Si 适中	Dawson[4]
Ba-Sr 碳酸盐	6.7	0.33	俄罗斯 Murun Yakutia	羟磷灰石, F 很重要	Chakhmouradian 等人[2]

a) 据 Chakhmouradian 等人[2]并补充

根据表 1 的数据计算得到荡子山的富锶磷灰石分子结构式如下:

$(Ca_{3.15\sim4.963}Sr_{0.019\sim1.510}Ba_{0.00\sim0.030}Na_{0.006\sim0.108}REE_{0.106\sim0.153})(P_{2.842\sim3.028}Si_{0.009\sim0.094})O_{12}(F_{0.675\sim1.079},Cl_{0.000\sim0.256},OH_{-0.084\sim0.297})$

富锶磷灰石分子结构式中各种阳离子数值(apfu)的变化和图 5 表现出的相关性可以很好地反演从岩浆早期结晶形成的含绿氟磷灰石被后来富锶流体交代形成富锶磷灰石的整个过程, 在这一过程中, Sr, Na, LREE, Si 和 H_2O 含量逐渐增多, Ca, P, Cl 逐渐减少, 其分子结构式中 Sr(apfu)的变化从含氯氟磷灰石的 0.019 apfu (16 号点)上升到富锶磷灰石的 1.510 apfu (1 号点).

5.2 富锶磷灰石的 Sr-Nd 同位素组成及对流体来源的示踪

上面讨论了富锶磷灰石的成因机制, 即首先从富钾的超基性-碱性的岩浆中(形成白榴霓霞岩包体的岩浆)直接结晶形成含氯的氟磷灰石, 之后被一种富锶地幔流体交代而成. 那么这种富锶的地幔流体与形成白榴霓霞岩包体的岩浆是否同源? 白榴霓霞岩包体全岩和富锶磷灰石颗粒的 Sr-Nd 同位素特征将会给出明确的答案.

利用配有 193 nm 激光的 Neptune MC-ICPMS 等离子质谱仪, 对富锶磷灰石 Sr-Nd 同位素组成进行了分析. 分别测试了 16 个颗粒 Sr 和 15 个颗粒 Nd 同位素数据, 白榴霓霞岩包体和其寄主岩全岩 Sr-Nd 同位素组成是在中国科学院地质与地球物理研究所的 VG354 固体质谱仪上完成的, 结果见表 3 和图 6. 富锶磷灰石颗粒的 Sr-Nd 同位素组成变化范围很小, $^{87}Sr/^{86}Sr$ 为 0.70488~0.70506, $^{143}Nd/^{144}Nd$ 为 0.51242~0.51251, 在图 6 中集中投在了富集象限的左上角, 靠近亏损象限. 白榴霓霞岩包体和其寄主岩 Sr-Nd 同位素组成二者很接近, $^{87}Sr/^{86}Sr$ 分别为 0.70543 和 0.70559, $^{143}Nd/^{144}Nd$ 分别为 0.511821 和 0.511761, 在图 6 中投在了富锶磷灰石的右下方, 由此清楚地表明, 尽管在大的范围内, 它们都落在了富集象限, 但是很明显地看出富锶地幔流体与形成白榴霓霞岩包体的岩浆来自不同的源区, 前者的源区靠近亏损象限, 而后两者源区则富集的多. 实际上富锶磷灰石的 Sr-Nd 同位素组成来自富锶流体和形成白榴霓霞岩岩浆二者的贡献, 由于白榴霓霞岩岩浆源区明显的富集, 由此推断富锶地幔流体本身应该更靠近亏损的地幔. 白榴霓霞岩包体与寄主岩应该属于同一源区的产物, 前者的略显亏损, 也是由于富锶流体对其进行交代所造成的.

5.3 富锶磷灰石中 SrO 含量对体系中碱度的指示意义

Liferovich 等人[6]对南非 Pilansberg 霞石正长岩中的磷灰石组矿物进行的研究认为, 当前 Pilansberg 的霞石正长岩实际上已经经历了岩浆期后、同源富 Cl 和 Na 流体的交代作用, 并达到了亚固相平衡, 其表现为次生的矿物集合体取代了原始铝硅酸盐(层硅铈钛矿、异性石)和氟磷灰石. 这种达到亚固相平衡的次生矿物集合体可以很好地反映岩浆期后富 Na 和 Cl 流体成分 Na/Cl 比值和 pH. 由于这种流体与原始和次生矿物存在着广泛的相互作用, 因此流体的成分也具有连续变化的特征, 整个体系中的碱度也随之波动. 他们还认为, 磷灰石矿物对岩浆晚期的流体作用非常敏感, 因此磷灰石中阳离子成分的变化对这种岩浆期后流体的演化具有非常敏感的指示意义: 当体系中的碱度升高时, 磷灰石矿物中 Sr 置换 Ca 的数量增加, 而当体系中的碱度降低时, 已经进入到磷灰石矿物晶格中的 Na, LREE 和 Sr 离子也会从中分离出来而导致这些阳离子数降低. 实际上不难理解, 因为流体中含 Na, K, Sr 和 Ba 等碱金属离子越多, 表现为流体的碱性越强, 化学性质越活泼, 活度也越大, 与矿物发生反应的概率和强度也越大, 流体中 Na, K, Sr 和 Ba 等极活泼的阳离子就很容易与矿物中相对比较惰性的阳离子发生置换.

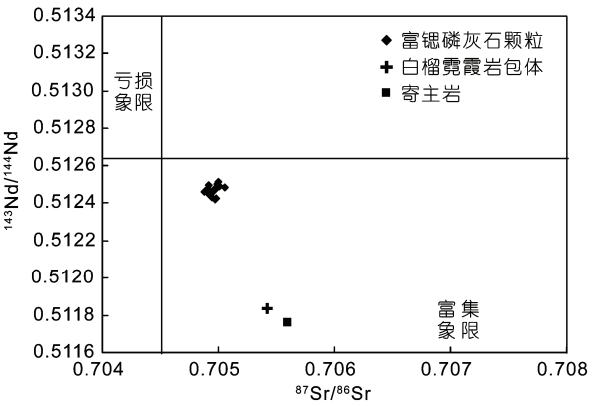

图 6 单颗粒富锶磷灰石、白榴霓霞岩包体及包体的寄主岩 Sr–Nd 同位素相关图

表 3 单颗粒富锶磷灰石、白榴霓霞岩包体及包体的寄主岩 Sr-Nd 同位素组成 a)

样品	$^{87}Sr/^{86}Sr$	2σ	样品	$^{143}Nd/^{144}Nd$	2σ
AP Sr 01	0.70492	0.00005	AP 01	0.512465	0.000039
AP Sr 02	0.70492	0.00006	AP 02	0.512495	0.000032
AP Sr 03	0.70499	0.00005	AP 03	0.512499	0.000030
AP Sr 04	0.70500	0.00006	AP 04	0.512511	0.000027
AP Sr 05	0.70496	0.00003	AP 05	0.512471	0.000036
AP Sr 06	0.70493	0.00005	AP 06	0.512443	0.000040
AP Sr 07	0.70494	0.00006	AP 07	0.512432	0.000038
AP Sr 08	0.70498	0.00006	AP 08	0.512424	0.000036
AP Sr 09	0.70506	0.00007	AP 09	0.512482	0.000025
AP Sr 10	0.70495	0.00007	AP 10	0.512457	0.000040
AP Sr 11	0.70501	0.00006	AP 11	0.512487	0.000031
AP Sr 12	0.70488	0.00005	AP 12	0.512460	0.000037
AP Sr 13	0.70497	0.00006	AP 13	0.512421	0.000043
AP Sr 14	0.70489	0.00006	AP 14	0.512465	0.000033
AP Sr 15	0.70497	0.00004	AP 15	0.512469	0.000030
AP Sr 16	0.70493	0.00007			
DZ-C**	0.70543*			0.511821	
DZ-14*	0.70559*			0.511761	

a) DZ-C**为白榴霓霞岩包体全岩, DZ-14*为白榴霓霞岩包体的寄主岩

从图 3 和 4 可以清楚地看出, 不论是短柱状还是细长柱状富锶磷灰石, 越靠近颗粒的边缘, Sr 的含量越高, Sr 的 apfu 最高达到 1.51, 表明富锶磷灰石的形成过程是一个碱度逐渐升高的过程. 对于南非 Pilansberg 霞石正长岩中的锶磷灰石, 其 Sr 的 apfu 最高为 4.24(62%)[6]; 对于俄罗斯科拉半岛的 Lovozero 和 Murun 锶磷灰石, 其 Sr 置换 Ca 的阳离子总数可达 4.66 apfu[2,6], 因而在碱度上都远远高于荡子山.

5.4 富锶磷灰石研究对探讨区域岩石圈演化的意义

白榴霓霞岩包体中发现的富锶磷灰石对研究该区构造背景有着重要的意义. 在此之前笔者对包含白榴霓霞岩包体的科洛荡子山新近纪的白榴碧玄岩及其另外一类方辉橄榄岩地幔包体进行了岩相学和地球化学研究, 认为以方辉橄榄岩代表的岩石圈地幔在来自软流圈富含不相容元素的流体交代作用下, 形成了该区交代型富集地幔(EMI 型). 白榴霓霞岩包体和富钾的火山岩则来自这类交代型富集地幔不同阶段部分熔融形成的岩浆[15]. 本文讨论的富锶磷灰石正是这种富含不相容元素流体作用的直接证据. 前文(表 2)已经提到, 本区发现的富锶磷灰石可以与科拉半岛等世界著名碱性岩中的富锶磷灰石相比, 它们都与典型的富集地幔源区相关.

上述幔源岩浆及其流体的上涌与其构造背景密切相关. 本文作者曾将包括本区在内的小古里河-科洛-五大连池-二克山新生代富钾基性火山岩带(简称五大连池火山岩带)看作正在孕育和演化的大陆裂谷带, 该带规模巨大, 南北长约 400 km, 宽 50 km. 该裂谷带不仅发生过有人类历史记载的大规模火山活动, 控制了第四纪河流地貌, 而且在当今还有比较明显的地震活动、地温及地球排气等异常现象发生[15]. 在此基础上, 笔者对最北端的小古里河基性、超基性过钾质火山岩进行了深入研究, 认为其地球化学特征可与美国著名的白榴山白榴岩、意大利的亚平宁地区的钾霞橄黄岩以及东非裂谷西支乌干达橄榄白榴岩相比[27], 与这些世界著名的大陆裂谷火山岩的对比也必然加深我们对本文富锶磷灰石形成环境的认识.

对荡子山富锶磷灰石成因机制的研究以及富锶磷灰石 Sr-Nd 同位素对源区的示踪结果不仅反映了该区地幔流体活动的频繁性和多来源特点, 而且暗示着不同源区地幔流体对该地区 EMI 型地幔端元的形成都有贡献, 因此富锶磷灰石的发现为区域 EMI 型富集型地幔的形成提供了直接的依据.

6 结论

荡子山白榴霓霞岩包体中两种不同形状的富锶磷灰石, 是在岩浆结晶作用早期形成的含氯氟磷灰石的基础上, 被来自于较亏损的地幔源区富锶流体沿着颗粒的边缘交代形成的, 交代作用是以类质同像置换的方式进行的.

富锶磷灰石中 SrO 含量的高低取决于交代的程度, 交代的程度受颗粒周围孔洞的发育程度和流体活动的强度制约.

富锶磷灰石中 SrO 含量的变化反映出体系中碱度的变化. 由于越靠近颗粒的边缘, SrO 含量越高, 反映出体系中的碱度是一个相对由低到高逐渐富集的过程.

含富锶磷灰石白榴霓霞岩包体及其寄主岩形成于活动的大陆裂谷构造背景. 而对富锶磷灰石成因机制以及富锶磷灰石 Sr-Nd 同位素对源区示踪研究结果表明, 不仅反映该区地幔流体活动的频繁性和多来源特点, 而且暗示着不同源区的地幔流体对该地区 EMI 型地幔端元的形成有贡献, 因此富锶磷灰石的发现为该区交代型富集地幔(EMI 型)的形成提供了直接的依据.

致谢 陈立辉副教授在锶磷灰石 Sr-Nd 同位素示踪方面给予了指导, 在此深表感谢.

参考文献

1 Chakhmouradian A R, Ekater P R, Mitchell R H. Primary, agpaitic and deuteric stages in the evolution of accessory Sr, REE, Ba and Nb-meneralization in nepheline-syenite pegmatites at Pegmatite Peak, bearpaw Mts, Montana. Mineral Petrol, 1999, 67: 85—110
2 Chakhmouradian A R, Ekater P R, Mitchell R H. Strontium-Apatite: New occurrences, and extent of Sr-for-Ca Substitution-group minerals. Can Mineral, 2002, 40: 121—136
3 Edgar A D. Barium- and strontium-enriched apatites in lamproites from West Kimberley, West Australia. Am Mineral, 1989, 74: 889—895
4 Dawson J B. Asupposed soviet from oldoinyo Lengai, Tanzania: Result of extreme alteration of alkali carbonatite lava. Mineral Mag, 1993, 57: 93—101
5 Platt R G, Woolley A R. The carbonatites and fenites of Chipman Lake, Ontario. Can Mineral, 1990, 28: 241—250
6 Liferovich R P, Mitchell R H. Apatite-group minerals from nepheline syenite, Pilansberg alkaline complex, South Africa. Mineral Mag, 2006, 70: 463—484
7 张培善, 陶克捷. 白云鄂博矿物学. 北京: 科学出版社, 1986. 125—131
8 王先觉, 邹天人, 徐建国, 等. 阿尔泰伟晶岩矿物研究. 北京: 科学出版社, 1981. 1—140
9 张永北, 徐成彦, 肖明远, 等. 滇中易门里士北部水下碳酸质火山-喷流岩铁、铜矿化及其大型隐伏矿床找矿研究. 岩石学报, 2005, 21: 1395—1408
10 杜乐天, 戎嘉树. 地幔流体与软流层(体)地球化学. 北京: 地质出版社, 1996. 154—230
11 邵济安, 王志海. 喀喇沁玻基橄辉岩中的磷酸盐质熔体及磷灰石. 岩石学报, 2000, 16: 449—453
12 刘蒙华. 在科洛碱性玄武岩中发现金云母尖晶石二辉橄榄岩包体. 地质地球化学, 1986, 7: 69—70
13 邱家骧, 周珣安, 金志云. 五大连池–科洛–二克山富钾火山岩. 武汉: 中国地质大学出版社, 1991. 95—99, 168—174
14 穆治国, 刘驰, 黄宝玲, 等. 黑龙江科洛晚新生代火山岩 K-Ar 定年和地球化学. 北京大学学报(自然科学版), 1992, 28: 733—744
15 邵济安, 张文兰, 张聪. 五大连池火山岩带的地幔富集作用. 岩石学报, 2008, 24: 2485—2494
16 杨岳衡, 孙金凤, 谢烈文, 等. 地质样品 Nd 同位素激光原位等离子体质谱(LA-MC-ICPMS)测定. 科学通报, 2008, 53: 568—576
17 杨岳衡, 吴福元, 谢烈文, 等. 地质样品 Sr 同位素激光原位等离子体质谱(LA-MC-ICPMS)测定. 岩石学报, 2009, 25: 3431—3441
18 Nadezhina T N, Pushcharovskii D Yu, Khomyakov A P. Refinement of crystal structure of belovite (in Russian). Mineral Zhurnal, 1987, 9: 45—48
19 Mitchell R H. Kimberlite, Orangeites, and Related Rock. New York: Plenum Press, 1995. 1–410
20 Solovova I P, Girnis A V, Guzhova A V. Carbonatite melts in East Pamir alkali basaltoids. Geochem Int, 1993, 30: 74—85
21 Velde D, Rachdi H E N. Influence of Sr on an estabished petrological incompatibility: The association melilite + K-feldspar in a nepheline from Djebel Targou, central Morocco. J Petrol, 1988, 29: 585—597
22 Bussen I V, Sakharov A S. Petrology of the Lovozero Alkaline Massif (in Russia). Moscow: Nauka Press, 1972
23 Halleran A D, Russell J K. REE-bearing alkaline pegmatites and associated light REE-enriched fenites at Mount Bisson, British Columbia. Econ Geol, 1996, 91: 451—459
24 Hogarth D D, Hartree R, Loop J, et al. Rare earth element minerals in four carbonatites near Gatineau, Quebec. Am Mineral, 1985, 70: 1135—1142
25 Pushcharovskii D Yu, Nadezhina T N, Khomyakov A P. Crystal structure of strontium-apatite from Khibiny. Sov Phys Crystallogr, 1987, 32: 524—526
26 Rakovan J F, Hughes J M. Strontium in the apatite structure: Strontian fluorapatite and belovite-(Ce). Can Mineral, 2000, 38: 839—845
27 邵济安, 张文兰, 周新华, 等. 黑龙江西北部小古里河过钾质基性、超基性火山岩的发现. 岩石学报, 2009, 25: 2642—2650