

Li-F 花岗岩液态分离的微量元素地球化学标志*

王联魁¹ 王慧芬¹ 黄智龙²

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China.

2000-03-12 收稿, 2000-04-05 改回.

Wang Liankui, Wang Huifen and Huang Zhilong. 2000. Geochemical indicators of trace element in Li-F granite liquid segregation. *Acta Petrologica Sinica*, 16(2):145~152

Abstract The results of trace element determination of 195 Li-F granite samples from China and other countries indicate that with the variation of Li-F granite facies from the lower to the upper, there are negative correlations between Zr/Hf and F and Nb/Ta and F; the contents of Ta(Nb), Sn, W and Al increase and the ratios of Nb/Ta(Zr/Hf) decrease with the F content increase. The topazites are plotted in the down-left side of correlative oblique line in the diagram K/Rb—Rb of Li-F granite. The Li-F granites show the lower Li and K anomaly in the diagram Li-K, and Rb/Sr unusual anomaly(2~3 magnitudes) in the diagram Rb/Sr—P₂O₅. All of these facts are the indicators of the liquid segregation mainly with vapour-liquid fractional distillation. The contents of main and trace elements in neighbourhood rock facies(xianghualingite and ongonite) are characterized by variation of a saltation and heterogeneity. The contents of main elements such as F, K, Fe, Mn, Mg(or Ca) and trace elements such as Rb(or Cs), Zr(or Hf), Nb(or Ta), Th, W, Sn(or Mo), Ba(or Sr) etc in xianghualingite are richer than those in ongonite. Therefore, the xianghualingite rich in F, K, Fe and poor in Si, Na, and the ongonite poor in F, K, Fe and rich in Si, Na are conjugate and saltatory in compositions of rock pair. This can be considered as the indicators of liquid segregation mainly with the immiscibility of Li-F granite.

Key words Trace elements of granite, Rare metal granite, Mamgatic immiscibility of liquid segregation, Vapour-liquid fractional distillation of magma.

摘要 华南和世界其他国家典型 Li-F 花岗岩 195 个微量元素分析结果的研究表明,随 Li-F 花岗岩自下而上不同岩相变化: Zr/Hf—F、Nb/Ta—F 等有负相关变化; 同样,随 F 增加, Ta(Nb)、Sn、W、Al 升高和 Nb/Ta(Zr/Hf)降低; 在 K/Rb—Rb 图中黄英岩成分点位于相关斜线左下方; 在 K—Li 图中有低 Li、K 的异常变化; 在 Rb/Sr—P₂O₅ 图中有 Rb/Sr 的二~三个数量级异常变化等,均是 Li-F 花岗岩气液分馏为主液态分离的标志。相邻岩相(香花岭岩和翁岗岩)的微量元素和主要元素有突变和不均一特点,香花岭岩比翁岗岩富主要元素 F、K、Fe、Mn、Mg(或 Ca)和微量元素 Rb(或 Cs)、Zr(或 Hf)、Nb(或 Ta)、Th、W、Sn(或 Mo)、Ba(或 Sr)等。因而富 F、K、Fe 与贫 Si、Na 的香花岭岩和贫 F、K、Fe 与富 Si、Na 的翁岗岩属成分共轭和突变的岩性对,应为 Li-F 花岗岩不混溶为主液态分离标志。

关键词 花岗岩微量元素; 稀有金属花岗岩; 液态分离的岩浆不混溶; 岩浆气液分馏

中图法分类号 P588.121; P595

本文为《岩石学报》上刊载过的“Li-F 花岗岩液态分离稀土地球化学标志”(王联魁等,1999)的姊妹篇。本次研究的 Li-F 花岗岩体(或地区)包括:我国的西华山、黄沙、邓阜仙、博罗、灵山、大吉山、癞子岭、尖峰岭、431(香花岭)、苏州、普

雄、海螺岭、铜坑嶂、泰顺、栗木、水溪庙伟晶细晶岩、宜春和国外的法国 Beauvoir、英国 Austell、英国西南、蒙古、俄国西伯利亚、泰国 Phuket、秘鲁、澳大利亚 Mole、美国亚里桑纳、美国犹他、加拿大农民山、芬兰、阿拉伯等,总计 30 余处。其

* 中国科学院出版基金资助发表。

第一作者简介:王联魁,男,1929 年出生,研究员,岩石学(花岗岩成岩成矿)专业

中作者考察过的接近一半,搜集到的微量元素分析结果约为195个。按Li、Rb、Cs、F、Sr、Ba、Nb、Ta、Zr、Hf、W、Mo、Sn、Be、 P_2O_5 、K的顺序排列,计算和编制了大量曲线、图表和Rb/Sr、K/Rb、Sr/Ba、Nb/Ta、Zr/Hf比值等。通过对这些微量元素资料的研究表明,与标准维氏花岗岩微量元素丰度(H. J. 勒斯勒,1985)比较,这类Li-F花岗岩的最大特点是富集挥发性和活动性大的元素Li、Rb、Cs、F和稀有成矿元素(包括高场强元素、亲石元素、个别亲硫元素)Nb、Ta、Hf、W、Mo、Sn等,贫乏或亏损中场强元素Sr、Ba及高场强元素Zr等;无论是不同早、中阶段的Li-F花岗岩(与典型Li-F花岗岩有成因联系的岩石组合),还是晚阶段的典型Li-F花岗岩,都具有这一特点,不过典型Li-F花岗岩这一特点表现的更明显和更强烈。这一特征是与Li-F花岗岩岩浆分离结晶(结晶分异)作用和液态分离作用有关。

众所周知,有关Li-F花岗岩的分离结晶作用目前已有大量文献(e. g. Kovalenko, 1984; Pollard, 1983~1995; Groves, 1978; Burt, 1990; Manning, 1986~1991; Congdon, 1991; 朱金初, 1992~1996; 夏卫华, 1989; 章锦统, 1985; 干国梁, 1988)论及微量元素特征,因此不予赘述。而Li-F花岗岩液态分离作用在以前的文献中很少讨论,尤其是与液态分离的微量元素特征和判别标志有关的文章更无先例。本文的目的就是试图探讨Li-F花岗岩液态分离的微量元素标志问题。

根据我们的理解(王联魁,1999),Li-F花岗岩的液态分离可分为两种极端类型:①岩浆(液)的不混溶类型(液体-液体分离);②岩浆的气液分馏类型(熔体-气体分离)等。

1 Li-F花岗岩气液分馏的微量元素标志

液态分离中气液分馏被认为是高度富Li-F的花岗岩浆侵入到地表浅处,在降温降压过程中产生的自下而上热重力扩散、“气泡”上升、气体蒸馏等多种形式的液体-熔体(液体)分离效应(王联魁等,1999)。它导致岩浆体的熔体组分产生自下而上逐渐演化的趋势。

1.1 Li-F花岗岩不同岩相自下而上微量元素的变化

(1) Zr/Hf-F变化

从图1看出,苏州(图1-a)、香花岭(图1-b)和法国Beauvoir(图1-c)等岩体不同岩相自下而上随F增加有Zr/Hf比值降低的变化趋势。这反映了岩浆上升过程中F对Hf和Zr自下而上迁移能力的差异。F与Hf络合能力强,络合物稳定,呈气相在岩浆中向上迁移距离远,F与Zr则相反迁移近因而产生气液分馏(液态分离)。其结果导致岩体上部或顶部相对富Hf,下部Zr相对含量高,从而形成Li-F花岗岩体自下而上随F增加Zr/Hf减小的变化趋势。这是气液分馏为主的液态分离作用的反映。

(2) Nb/Ta-F变化

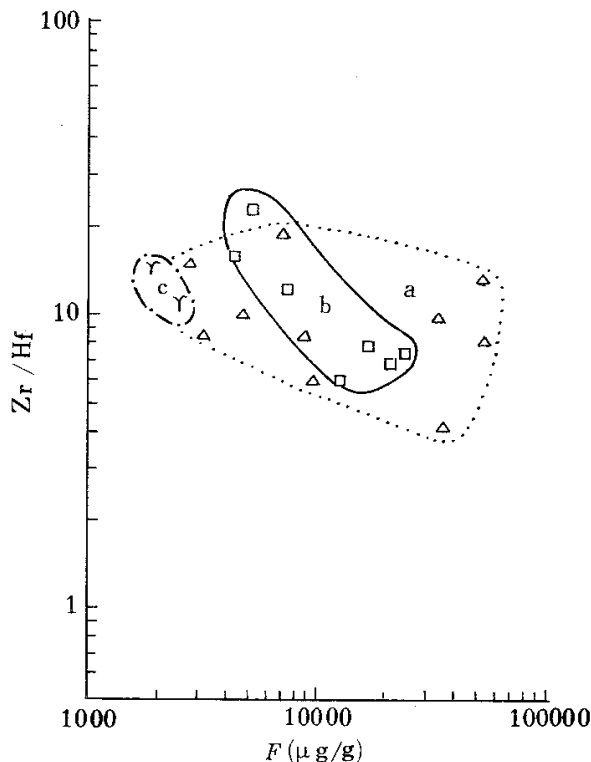


图1 a 苏州(Δ)、b 香花岭(\square)、c 法国 Beauvoir(γ)岩体不同岩相Li-F花岗岩Zr/Hf-F变化图(根据周凤英,1994;朱金初等,1992;和Raimbault *et al.*, 1995的资料计算)

Fig. 1 Zr/Hf-F tendency variation from different facies in Li-F granite masses of (a) Suzhou (Δ); (b) Xi-anhualingite (\square) and (c) Beauvoir France (γ) (Data after Zhou Fengying, 1994; Zhou Jinchu *et al.*, 1992; Raimbault *et al.*, 1995)

与Zr/Hf-F图资料来源和变化趋势类似,在Nb/Ta-F图中苏州(图2-a)、香花岭(图2-b)和法国Beauvoir(图2-c)等岩体自下而上随F增加,Nb/Ta比值也有降低变化趋势。这反映出F与Nb、Ta所形成络合物的迁移能力和稳定性有差异。据王玉荣(1986)高温高压实验资料,在碱金属氟化物(LiF、NaF)存在的情况下,在气相中F与Ta的络合物迁移能力比F与Nb的大;因而在岩浆急剧冷却降温降压过程中,岩浆中Ta、Nb与F络合物气相自下而上迁移的远近会有差异。Ta与F络合物的稳定性和迁移能力都比Nb大,自然向上迁移的远,而Nb则相反,迁移的近。因而岩浆中Ta和Nb在气相迁移中会发生分馏,导致岩浆演化中产生气液(熔体)分馏效应,属于气液分馏为主的液态分离作用,从而形成岩体自下而上Li-F花岗岩不同岩相随F升高Nb/Ta降低的负相关变化趋势。

从以上两图可见,各Li-F花岗岩单个岩体随岩相自下而上或由深而浅的变化,反映出在Li-F花岗岩岩浆中随F

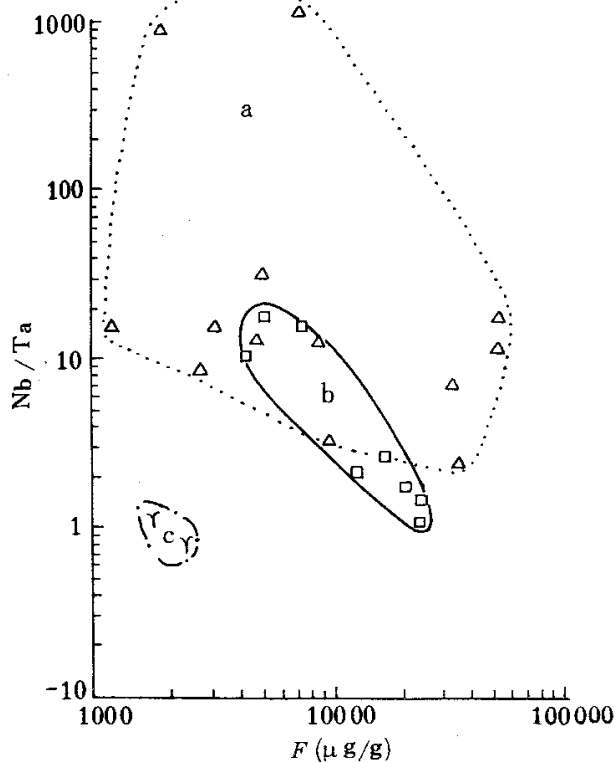


图2 a 苏州(Δ)、b 香花岭(\square)、c 法国 Beauvoir(γ)岩体不同岩相 Li-F 花岗岩 Nb/Ta-F 变化图(资料来源同图1)

Fig. 2 Nb/Ta tendency variation from different facies in Li-F granite masses of (a) Suzhou (Δ), (b) Xi-anghualing (\square) and (c) Beauvoir France (γ) (Data after those as in Fig. 1)

增加 Zr、Hf、Nb、Ta 存在有规律的变化,即表现在 Zr/Hf 和 Nb/Ta 有降低的变化趋势。这种 F 与 Zr/Hf 和 Nb/Ta 负相关变化,均是 F 与 Zr、Hf、Nb、Ta 形成的络合物气相在岩浆中分馏的结果。Zr/Hf—F、Nb/Ta—F 的变化可作为判别 Li-F 花岗岩气液分馏作用的标志。

1.2 Li-F 花岗岩体具体自然剖面自下而上不同岩相微量元素的变化

(1) 福建泰顺 Li-F 花岗岩体的微量元素变化(表 1)

据王德滋(1994)资料,该区发育黄玉斑岩,其岩性与微量元素和主要元素含量随深度变浅是有变化的:在深部钻孔中发育不含黄玉的二长斑岩(标本号 ZK1021),中部标高 600m 处产出黄玉花岗斑岩或二长斑岩(标本号 Ty3-1、Ty6),顶部标高 780m 处发育黄英斑岩(标本号 Ty1-2、Ty1-1)。从我们重新命名看(见表 1),岩石的 $K_2O/Na_2O > 1$ 为香花岭岩, < 1 为翁岗岩(王联魁等,1997),因而该剖面深部(ZK1021)应为翁岗岩,中部(Ty3-1、Ty6)应是香花岭岩,顶部(Ty1-2、Ty1-1)应归入黄英岩,即自然剖面的岩性从深至浅部有翁岗岩(O)→香花岭岩(X)→黄英岩(T)的变化。在这一变化方向

上,经重新计算,微量元素 Rb/Sr(30.2→39.1→66.3)等升高,而 Nb($\mu\text{g/g}$, 78→49→40)、Sr/Ba(1.4→0.39→0.18)、Nb/Ta(13→6.5→5)等降低;同时相应的主要元素 F(% , 0.23→2.16→4)、 Al_2O_3 (% , 13.8→14.35→14.78)、 K_2O/Na_2O (0.71→2.46→13.3)和微量元素 Ta($\mu\text{g/g}$, 6→7.5→8)、Sn($\mu\text{g/g}$, 40→346→902)等升高,而总碱 K_2O+Na_2O (% , 8.64→4.4→1.47)和 Na_2O (% , 5.06→1.27→0.11)等降低。上述情况表明,剖面随深度变浅有翁岗岩→香花岭岩→黄英岩变化,故自下而上 F 不断增高,导致向岩体顶部不断富集 Ta、Sn、Al 和贫化(K_2O+Na_2O)、 Na_2O 等。这种变化趋势可能是 F 与 Ta、Sn、Al 形成挥发性气相络合物有关。气相络合物在岩浆中向上迁移和富集,导致气液(熔体)分馏效应,从而形成 Li-F 花岗岩垂向自然剖面上上述微量元素和主要元素变化规律,这主要是气液分馏为主液态分离结果。

表 1 泰顺 Li-F 花岗岩自然剖面微量元素($\mu\text{g/g}$)和主要元素(%)变化趋势(平均值)

Table 1 Variation of trace($\mu\text{g/g}$) and main (%) elements for Li-F granite section in Taishun mass (average)

序号 原编号 标高(m) 岩石	1 Ty1-2(Ty1-1) 780 黄英岩	2 Ty3-1(Ty6) 600 香花岭	3 ZK1021 深部钻孔 翁岗岩
SiO ₂	75.87	72.80	75.06
TiO ₂	—	—	0.02
Al ₂ O ₃	14.78	14.35	13.80
Fe ₂ O ₃	1.16	1.44	0.81
FeO	2.34	2.88	0.07
MnO	0.19	0.47	0.05
MgO	—	—	—
CaO	0.58	0.82	0.66
Na ₂ O	0.11	1.27	5.06
K ₂ O	1.36	3.13	3.58
H ₂ O	1.12	1.26	0.50
F	4.00	2.16	0.23
K ₂ O/Na ₂ O	13.3	2.46	0.71
K ₂ O+Na ₂ O	1.47	4.40	8.64
Rb	696.00	1017.00	724.00
Sr	10.5	26.00	24.00
Ba	58.00	67.00	17.00
Nb	40.00	49.00	78.00
Ta	8.00	7.50	6.00
Sn	902.00	346.00	40.00
W	12.00	117.00	13.00
Zr	60.00	72.00	60.00
Hf	5.00	5.00	6.00
Be	1.20	0.90	5.70
Th	11.00	49.00	22.00
Rb/Sr	66.30	39.10	30.20
Sr/Ba	0.18	0.39	1.40
Nb/Ta	5.00	6.50	13.00
Zr/Hf	12.00	14.40	10.00

(2) 湖南 431(香花岭)Li-F 花岗岩微量元素和主要元素变化

据朱金初等(1992)系统钻孔资料,431 岩墙深部(或中心)为碱长花岗岩(标本 9 和 10 号),浅部(或边部)为翁岗岩(标本 3~7 号)。我们将上述资料重新计算,列入表 2 中,根据岩石的 $K_2O/Na_2O > 1$ 为香花岭岩, < 1 为翁岗岩的原则重新命名,中心相(相对深部)原标本编号 9、10 号为花岗岩,名称未变,过渡相(或中浅部)6、7 号为翁岗岩,边缘相(或浅部相)3、4 号为香花岭岩。因此自深部至浅部或由中心向边缘相有花岗岩→翁岗岩→香花岭岩的演变。从而可见该自然剖面与上述泰顺的相比,虽在岩性上略有差异,前者缺少黄英岩相,但自下而上岩性分带顺序大体一致,因此许多微量元素和主要元素变化趋势基本相似。从表 2 可见,在这一方向上随花岗岩→翁岗岩→黄英岩变化,主要元素 F、Fe、Mn、Al 升高, Si、Ca 降低,相应的微量元素 Nb、Ta、W、Ba 升高, Th、Nb/Ta、Zr/Hf 降低。这一变化趋势同样可能是 F 与 Ta(Nb)、W、Al 形成络合物,并与挥发性高的元素 Fe、Mn 等一起在岩浆中以气相形式向上迁移的结果,从而导致 Li-F 花岗岩浆中微量元素和主要元素上述规律性变化,这是气液分馏为主液态分离作用的反映。

以上两自然剖面微量元素变化表明,自下而上(或由内向外)岩相变化随 F 增加,有 Ta(Nb)、Sn、W、Al 升高和 Nb/Ta(Zr/Hf)降低变化趋势;同时还可看出 F 与 Ta、Sn、Al 呈正相关和 F 与 Nb/Ta 呈负相关变化。这可作为判别气液分馏为主液态分离的标志。

1.3 不同期不同相 Li-F 花岗岩某些微量元素的变化

(1) Li-F 花岗岩 K/Rb-Rb 变化

本研究根据世界各地 Li-F 花岗岩的微量元素统计(图 3),绝大多数成分点在 K/Rb-Rb 图上呈负相关,具有连续性很好的斜线分布特点,代表各 Li-F 花岗岩具演化关系。但以黄英岩为主的美国亚里桑纳(168、169、170、171 号)成分点、中国泰顺(94 号)和铜坑嶂(89 号)成分点,在图上均位于相关性很好的斜线左下方。这说明黄英岩的 Rb 含量比一般正常 Li-F 花岗岩要低,可能与黄英岩是在半开放体系岩浆气液分馏条件下形成的特殊环境有关。含 Rb 的气体分配系数较共生熔体大,在半开放体系(Edington, 1978)岩浆(熔体)演化中,部分 Rb 呈气相自 Li-F 花岗岩熔体顶部逸出,形成岩体顶部黄英岩相对亏损 Rb 的局面,因此在图 3 中成分点表现出脱离相关斜线偏向左下方。故黄英岩亏损 Rb,即位于相关线左下方分布的特点,可作为 Li-F 花岗岩气液分馏为主液态分离的判别标志之一。

(2) Li-F 花岗岩 K-Li 变化(图 4)

K-Li 图资料来源与图 3 类似,图上显示出世界各地(30 多处)Li-F 花岗岩的 K-Li 变化很大, Li 有 2~3 个数量级、K 有 1~2 个数量级变化。按图横坐标 Li 含量可将 Li-F 花岗岩划分成三个级别:①级 Li($\mu\text{g/g}$,下同) < 200 ,②级

$200 < \text{Li} < 1000$,③级 $\text{Li} > 1000$,代表不同地区不同阶段 Li-F 花岗岩 Li 含量不一样。从图 4 可看出,相对贫 Li 的①级 Li-F 花岗岩 K 变化最大,可达 2 个数量级。从 K、Li 含量最低的澳大利亚(Li: $10\mu\text{g/g}$, K: $332\mu\text{g/g}$, 单位下同)、美国亚里桑纳(Li: 22~79, K: 581~14444)和中国泰顺(Li: 338, K: 2241)Li-F 花岗岩来看,它们均属异常变化,可能与气液分馏有关。

表 2 431 地区 Li-F 花岗岩垂直岩墙方向微量元素($\mu\text{g/g}$)和主要元素(%)变化趋势(平均值)

Table 2 Variation of trace($\mu\text{g/g}$) and main (%) elements cross Li-F granite dike in 431 district (average)

序号 原编号 岩石 岩相	1 3,4 香花岭岩 边缘	2 6,7 翁岗岩 过渡	3 9,10 花岗岩 中心
SiO ₂	68.02	70.22	76.44
Al ₂ O ₃	17.86	17.02	12.27
Fe ₂ O ₃	0.42	0.20	0.23
FeO	2.65	1.26	0.82
MnO	0.06	0.04	0.02
MgO	0.23	0.13	0.40
CaO	0.53	0.71	0.84
Na ₂ O	3.40	6.29	3.23
K ₂ O	4.16	2.71	4.63
H ₂ O	0.96	1.11	0.89
F	2.81	1.18	0.56
K ₂ O/Na ₂ O	1.18	0.43	1.43
Li	1134.00	2535.00	32.00
Rb	1775.00	1137.00	1150.00
Cs	50.00	40.00	45.00
Sr	57.00	77.00	68.00
Ba	117.00	111.00	99.00
Nb	134.00	82.00	21.00
Ta	105.00	29.00	1.50
Sn	6.50	3.10	5.30
W	35.00	15.00	8.50
Zr	65.00	33.00	79.00
Hf	9.00	4.00	5.50
Th	2.00	2.00	30.00
Rb/Sr	31.10	14.7	16.9
Sr/Ba	0.49	0.69	0.69
Nb/Ta	1.30	2.80	14.00
Zr/Hf	7.20	8.30	14.40

(3) Li-F 花岗岩 Rb/Sr-P₂O₅ 变化

同样是根据世界 30 多处 Li-F 花岗岩微量元素资料统计获得图 5。从图 5 可看出, Li-F 花岗岩的 Rb/Sr、P₂O₅ 变化都很大,几乎占满整个图面,这说明其分布的不均一。以 P₂O₅ = 0.2% 为界(见图 5),大致可将 Li-F 花岗岩划分为两种类型: P₂O₅ > 0.2% 为富磷型,其 Rb/Sr 变化大,可达 2~3 个数量级;而 P₂O₅ < 0.2% 为贫磷型,其 Rb/Sr 变化小,为 1~

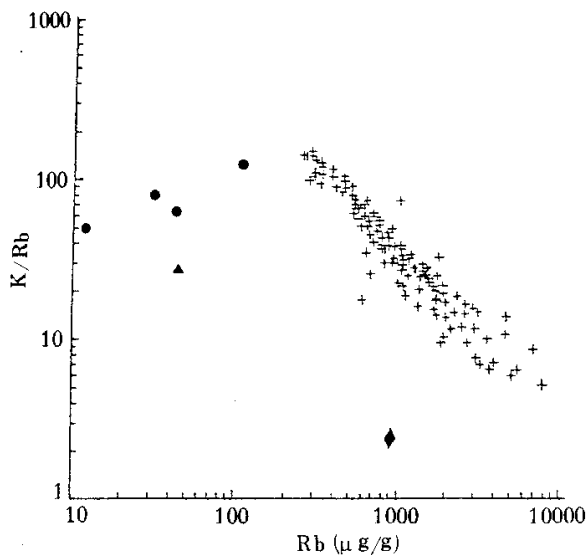


图3 Li-F 花岗岩 K/Rb—Rb 变化趋势 黄英岩(●美国亚里桑纳; ▲泰顺; ◆铜坑嶂)例外

Fig. 3 K/Rb—Rb variation of the Li-F granites with exception of topazite

(●Arizona in US; ▲Taishun in China; ◆Tongkengzhang in China)

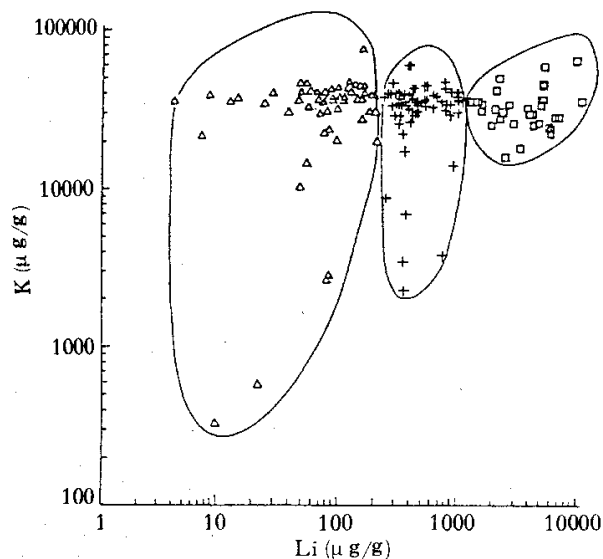


图4 Li-F 花岗岩 K—Li 变化趋势

△ Li < 200μg/g; + 200μg/g < Li < 1000μg/g;

□ Li > 1000μg/g

Fig. 4 K—Li variation in Li-F granites

2 数量级。富磷型 Li-F 花岗岩的 Rb/Sr 应属异常变化,可能是气液分馏的结果。

对比以上三图微量元素变化特征可知,K/Rb—Rb 图

(见图 3)中位于相关斜线左下方诸成分点的出现,K—Li 图(见图 4)中贫 Li 类型 Li-F 花岗岩 K(μg/g)含量变化大(2 个数量级)和 Rb/Sr—P₂O₅ 图(见图 5)中富磷类型 Li-F 花岗岩 Rb/Sr 变化大(2~3 个数量级)等均属于异常变化。在 Li-F 花岗岩岩浆分异演化中 Li、K、Rb 等碱性金属元素倾向分配在气相中,产生熔体气体分馏效应。当体系在浅部处于半开放时,富 Li、K、Rb 气相可从熔体(岩浆)中逸出,从而导致 Li-F 花岗岩中 K、Rb、Rb/Sr 和 Li 的降低或异常变化。因此,含 Li 低的类型 K 变化大,高 P₂O₅ 类型的 Rb/Sr 变化大和 K/Rb—Rb 成分点在相关斜线左下方出现等,均可作为判别 Li-F 花岗岩气液分馏的几个标志。

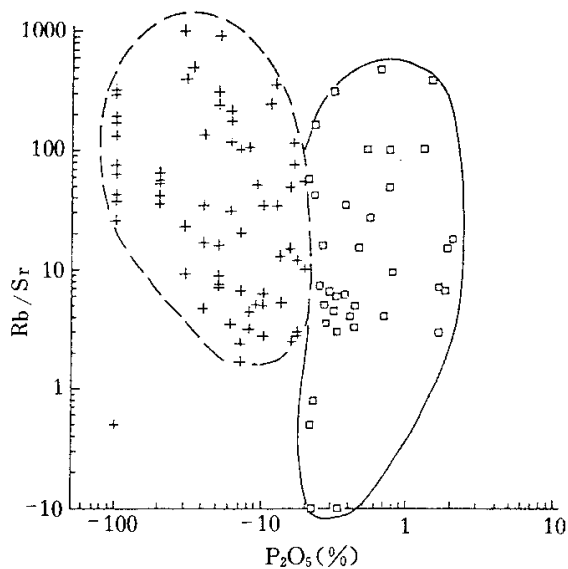


图5 Li-F 花岗岩 Rb/Sr—P₂O₅ 变化趋势

□ P₂O₅ > 0.2%, + P₂O₅ < 0.2%

Fig. 5 Rb/Sr—P₂O₅ variation in Li-F granites

2 Li-F 花岗岩不混溶作用的微量元素标志

液态分离中不混溶作用是 Li-F 花岗岩岩浆在地表浅部降温降压过程中产生的液相不混溶现象,它是形成组分共轭或互补的熔体-熔体分离作用。在 Li-F 花岗岩相邻距离很近的岩相中,往往微量元素含量却有非常突然和明显的变化。

2.1 苏州 Li-F 花岗岩(表 3)

表 3 资料表明,按岩相可将苏州 Li-F 花岗岩分为 I 和 II 相, I 相属于产出较深的岩相, II 相是较浅的岩相。无论在 I 还是 II 相中,即使其岩石相距很近,也是变化很大,特别是表现在岩石结构上更明显。如按原始岩石名称, I 相由标本 67 号钠长花岗岩、68 号中粗粒钠长花岗岩组成, II 相由标本 70、71 号钠长花岗岩和 75、74 号细粒钠长花岗岩组成,看不

表3 苏州 Li-F 花岗岩微量元素($\mu\text{g/g}$)与主要元素(%) (岩性对)的比较Table 3 Comparison for trace ($\mu\text{g/g}$) and main (%) elements in Suzhou Li-F granite mass between two rocks (pair)

岩性对	第一		第二		第三	
标本号	67	68	70	71	75	74
原始号	SK17A	SK28	SK16	SK15	CK10	CK11
岩相	I	I	II	II	II	II
岩石	Ab γ (O)	mcAb γ (X)	Ab γ (O)	Ab γ (X)	fAb γ (O)	Ab γ (X)
SiO ₂	78.16	75.80	67.530	74.83	71.550	75.22
TiO ₂	0.00	0.02	0.000	0.00	0.000	0.00
Al ₂ O ₃	12.44	12.24	18.520	13.52	17.100	13.71
Fe ₂ O ₃	0.06	0.57	0.020	0.49	0.130	0.43
FeO	0.30	1.00	0.070	0.54	0.060	0.60
MnO	0.01	0.04	0.010	0.02	0.020	0.06
MgO	0.00	0.01	0.170	0.03	0.000	0.01
CaO	0.54	0.33	0.610	0.87	0.320	0.75
Na ₂ O	5.70	4.03	7.600	3.52	8.190	3.92
K ₂ O	2.60	4.71	5.510	5.60	1.240	5.13
F	0.17	0.67	0.044	0.48	0.039	0.30
Li	7.00	168.00	49.000	704.00	45.000	392.00
Rb	629.00	717.00	2993.000	3155.00	596.000	2333.00
F	1700.00	6700.00	440.000	4800.00	390.000	3000.00
Sr	7.80	47.90	11.200	26.80	11.900	19.60
Ba	3.00	93.00	26.100	17.20	7.000	9.70
Nb	92.5	117.00	156.000	278.00	53.400	380.00
Ta	0.10	0.10	23.000	8.30	176.000	23.30
Zr	236.00	324.00	630.000	412.00	302.000	440.00
Hf	18.00	16.80	188.000	432.00	220.000	50.40
Mo	—	2.10	—	4.70	0.900	4.50
Be	4.10	6.80	5.100	6.10	6.900	5.70
K/Na	0.51	1.31	0.810	1.78	0.170	1.47
Rb/Sr	80.60	15.00	267.200	117.70	50.000	119.00
Nb/Ta	925.00	1170.00	6.800	33.50	0.300	16.30

注: γ 花岗岩, Ab 钠长石, m 中粒, c 粗粒, f 细粒, O 翁岗岩, X 香花岭岩; 原始资料据周凤英(1994)

出岩石间规律性变化。如前边一样,按 $K/Na > 1$ 称为香花岭岩(X)和 $K/Na < 1$ 称为翁岗岩(O),则可看出相距很近岩石间成分有规律性变化。它们构成三个岩性对: I 相 67 号钠长花岗岩($K/Na = 0.51$), II 相 70 号钠长花岗岩($K/Na = 0.81$)和 75 号细粒钠长花岗岩($K/Na = 0.17$),按 K/Na 的新名称均为翁岗岩(O),而 I 相 68 号中粗粒钠长花岗岩($K/Na = 1.31$), II 相 71 号($K/Na = 1.78$)和 74 号($K/Na = 1.47$)细粒钠长花岗岩均应称香花岭岩(X)。从中可看出, I 相, II 相总共有三个相邻很近的岩性对:第一对岩石标本 67、68 号,第二对 70、71 号,第三对 75、74 号。在岩性对中,前面的岩石(67、70、75 号)均是翁岗岩,后面的(68、71、74 号)均是香花岭岩,因此相邻很近的岩性对变化是非常有规律的。从表 3 可见,每个岩性对(翁岗岩与香花岭岩)无论在主要元素,还是微量元素上均有突变和不均一特点。香花岭岩(X)比翁岗岩(O)相对富 K、F、Rb(Li)、 Fe^{3+} (Fe^{2+})、Mn 等。例如,香花岭岩(按第一、二、三岩性对的顺序)的 K_2O (%),分别高达 4.71、5.6、5.13,而翁岗岩分别仅为 2.6、5.5、1.24; 香花岭岩的 F($\mu\text{g/g}$)分别达 6700、4800、3000,翁岗岩仅分别为

1700、440、394; 前者的 Rb($\mu\text{g/g}$) 和 Li($\mu\text{g/g}$) 分别高达 717、3155、2333 和 168、704、392,后者的分别仅为 629、2993、596 和 7.49、45 等。从上面列举的数据可看出,相邻岩石元素含量的突变和不均一性。同样某些特殊的其它微量元素也有此变化规律。例如:香花岭岩比翁岗岩富 Nb、Zr、Sr、Ba 等,其中香花岭岩的 Nb($\mu\text{g/g}$)分别达 117、278、380,而翁岗岩仅为 92.5、156、53.4; 前者的 Sr($\mu\text{g/g}$)分别为 49.9、26.8、19.6,而后者仅为 7.8、11.6、11.9 等。上述资料同样说明相邻岩石微量元素含量的突变和不均一变化。

2.2 泰顺 Li-F 花岗岩(见表 1)

前面介绍过,泰顺 Li-F 花岗岩岩体自下而上岩相的变化是翁岗岩(O)→香花岭岩(X)→黄英岩(T)。从表 1 中可知,与苏州 Li-F 花岗岩类似,香花岭岩比翁岗岩相对富主元素 F、 Fe^{3+} (Fe^{2+})、Mn、Ca 等和微量元素 Th、Zr、Ta、W、Sn、Ba、Sr、Rb 等。例如:主要元素 F(%) 0.23→2.16, FeO (%) 0.07→2.88, MnO (%) 0.05→0.47 和微量元素 Th($\mu\text{g/g}$) 22→49, W($\mu\text{g/g}$) 13→117, Sn($\mu\text{g/g}$) 40→346, Ba($\mu\text{g/g}$) 17

→67, Rb($\mu\text{g/g}$) 724→1017 等,在香花岭岩中富集强烈,均表现出岩相间微量元素和主要元素突变和不均一变化特点。

2.3 431(香花岭)Li-F 花岗岩(见表 2)

从本文前述可知,该岩体自下而上或由内向外有花岗斑岩→翁岗岩(O)→香花岭岩(X)岩相变化。表 2 指出,与苏州、泰顺岩体类似,香花岭岩也是比翁岗岩相对富集主要元素 K、F、 Fe^{3+} (Fe^{2+})、Mn、Mg 等和微量元素 Zr、Hf、Nb、Ta、W、Sn、Ba、Rb 等。例如:主要元素 K_2O (%) 2.71→4.16, F(%) 1.18→2.81, FeO (%) 1.26→2.62, MnO (%) 0.04→0.06 和微量元素 Zr($\mu\text{g/g}$) 33→65, Hf($\mu\text{g/g}$) 4→9, Nb($\mu\text{g/g}$) 82→134, Ta($\mu\text{g/g}$) 29→105, Sn($\mu\text{g/g}$) 3.1→6.5, W($\mu\text{g/g}$) 15→35, Rb($\mu\text{g/g}$) 1137→1775 等,均表现出不同岩相间微量元素和主要元素突变和不均一变化。

以上三岩体由翁岗岩向上至香花岭岩岩相,均有某些微量元素和主要元素含量突变和不均一变化趋势。换言之,由翁岗岩至香花岭岩岩相,随挥发性活动性元素 F、K、Rb(或 Cs)的增加,主要元素 Fe^{3+} (Fe^{2+})、Mn、Mg(或 Ca)和微量元素 Zr(或 Hf)、Nb(或 Ta)、Th、W、Sn(或 Mo)、Ba(或 Sr)等均有不同程度升高,无论是上述挥发性活动性元素,还是主要和微量元素在两岩相间均有突变特点。香花岭岩熔体相对富 F、K、Rb 和贫 Si、Na,特别是富 F,会使熔体本身的结构解聚程度增高,即 NBO/T 值增高(Manning 1983, 朱永峰 1995, 侯增谦 1987),因而导致熔体相对富含 O^- (非桥氧)和 O^{2-} (自由氧),使变网元素(二价的 Fe、Mn、Mg、Ca 和三价的 Fe)、高场强元素(Zr、Hf、Th、Nb、Ta)、中场强元素(Ba、Sr)和亲氧稀有成矿元素(W、Sn)等富集,是翁岗岩熔体和香花岭岩熔体具有不同倾向元素分配的结果。上述富集的这些主要和微量元素是倾向分配至香花岭岩熔体中,也就是说氧较强的元素 W、Sn、Nb、Ta、Zr、Hf、Th...等微量元素在香花岭岩熔体中容易富集。然而,相对贫 F、K、Rb 和富 Si、Na 的翁岗岩熔体性质与上述完全相反。例如:成网元素 Si 和补偿元素 Na+趋向分配至翁岗岩熔体中,所以 Si、Na 得到富集,而上述变网元素、高场强元素和亲氧稀有成矿元素相反,则有贫化趋势。上述微量元素和主要元素在香花岭岩与翁岗岩相邻岩相中的变化趋势和突变特点均说明,富 F、K 贫 Si、Na 的香花岭岩熔体和贫 F、K 富 Si、Na 的翁岗岩熔体从成分上看具有共轭熔体特点。因此,液相不混溶(液态分离)可使均一的 Li-F 花岗岩熔体分离成香花岭岩和翁岗岩两种成分共轭的熔体,故相邻香花岭岩和翁岗岩的形成是不混溶为主液态分离的结果。

上述理论认识还得到高温高压实验(王联魁等 1987)的支持,在 Li、F 含量高的条件下,高温高压实验研究表明,均一的 Li-F 花岗岩熔体在降温降压过程中,分离成两种硅酸盐熔体(玻璃)相,一种呈暗色球体玻璃,富 F、K、Fe,在主要元素和少部分微量元素成分上与上述富 F、K、 Fe^{2+} (Fe^{3+})、Mn 和贫 Si、Na 的香花岭岩完全一致;而另一种呈浅色基质

熔体(玻璃)相,在主要化学成分上与上述富 Si、Na 和贫 F、K、Fe 的翁岗岩成分对应很好。因此,高温高压实验进一步证明 Li-F 花岗岩的相邻岩相间微量元素和主要元素突变和不均一变化趋势,是 Li-F 花岗岩岩浆不混溶为主液态分离结果。

3 小结

(1) Li-F 花岗岩自下而上不同岩相的 Zr/Hf—F、Nb/Ta—F 的负相关变化;随 F 增加 Ta(Nb)、Sn、W、Al 含量升高和 Nb/Ta(Zr/Hf)降低变化趋势;在 K/Rb—Rb 图上黄英岩成分点位于相关斜线左下方;在 K—Li 图中低 Li、K 的异常变化;在 Rb/Sr— P_2O_5 图中 Rb/Sr 的 2~3 个数量级异常变化等,均指示 Li-F 花岗岩气液分馏为主液态分离作用,是气液分馏为主液态分离作用的判别标志。

(2) Li-F 花岗岩中香花岭岩与翁岗岩两岩相间微量元素和主要元素均有突变和不均一变化特点,代表富 F、K、Fe 与贫 Si、Na 的香花岭岩和贫 F、K、Fe 与富 Si、Na 的翁岗岩具共轭成分特征。因此,香花岭岩比翁岗岩有富 F、K、Rb(Cs)、 Fe^{2+} (Fe^{3+})、Mn、Mg(或 Ca)和 Zr(或 Hf)、Nb(或 Ta)、Th、W、Sn(或 Mo)、Ba(或 Sr)等的变化或突变特点,均可作为 Li-F 花岗岩不混溶为主液态分离作用的指示剂和标志。

致谢 在成文中得到于津生研究员和白正华研究员的帮助,作者致以衷心的感谢。

References

- Burt D M. 1982. Topaz rhyolites—distribution, origin, and significance for exploration. *Econ. Geol.* 77:1818~1836
- Congdon R D, Nash W P. 1991. Eruptive pegmatite magma: Rhyolite of the Honeycomb Hells, Utah. *Am Mineral.*, 76:1261~1278
- Eadington P T, Nashar B. 1978. Evidence for the magmatic origin of quartz-topaz rocks from the New England Batholith, Australia. *Contrab. Mineral. Petrol.* 67: 433~438
- Gan Guoliang. 1988. Main characteristics and REE-evolution of Huangsha granites in Jiangxi Province, China. *Bull. of Yichang Inst. Geol. Mineral Resour. CAGS*, 13:50~60(in Chinese)
- Groves D I *et al.* 1978. Fractional crystallization and origin of tin deposits in granitoids. *Miner. Deposita*, 13: 11~26
- Hou Zengqian. 1988. Significance of trace element partition between ocelli-matrix of ocellar biotite-pyroxene-syenite, Yuanguyuan, Hebei. *Acta Petrol. Sinica*, (1): 84~93(in Chinese)
- Kovalenko V I, Kovalenko N I. 1984. Problems of the origin ore-bearing and evolution of rare-metal granitoids. *Physics E. S. Planet. Inter.*, 35: 51~62
- Manning D A C. 1983. The effect of fluorine on the structure of hy-

- drous aluminosilicate melts. Extended abstract *Ball Mineral.*, 106: 213~214
- Manning D A C. 1986. Comparison for Sn-W mineralized types between the Thailand Peninsula and South-west England. *Guowai Huagangyanlei Dizhi Yu Kuangchan*, (4): 47~55 (in Chinese)
- Manning D A C. 1991a. Late stage granites and mineralization in South-west England and South-east Asia. *Guowai Huagangyanlei Dizhi Yu Kuangchan*, (1): 21~26 (in Chinese)
- Manning D A C. 1991b. The rock genesis of topaz-granite and its mineralized significance in South-west England. *Guowai Huagangyanlei Dizhi Yu Kuangchan*, (2): 19~24 (in Chinese)
- Pollard P J *et al.*, 1983. Magmatic and postmagmatic processes in the development of rocks associated with rare element deposits. *Trans. I. M. M. Sect. B (Appl. Earth Sci)*, 92: 1~9
- Pollard P J, Nakapadungart S and Taylor R G. 1995. The Phuket supersuit, southwest Thailand: fractionated I-Type granite associated with tin-tantalum mineralization. *Econ. Geol.*, 90: 586~602
- Raimbault L, Cuney M, Azencott C *et al.* 1995. Geochemical evidence for a multistage magmatic genesis of Ta-Sn-Li mineralization in granite at Beauvoir, French Massif Central. *Econ. Geol.* 90(3): 548~576
- Wang Dezi, Liu Changshi, Shen Weizhou *et al.* 1994. The Yangbin topaz porphyry, Taishun, Zhejiang Province: Geochemical characters and genesis. *Geochimica*, (2): 115 ~ 123 (in Chinese)
- Wang Liankui, Zhang Shaoli, Yang Wenjin *et al.* 1987. An experimental study on liquid segregation of Nanling granites. *Scientia Sinica (Series B)*, (1): 79~87 (in Chinese)
- Wang Liankui, Wang Huifen and Huang Zhilong. 1997. Discovery on three end-members components of Li-F granite rock and its liquid-state segregation origin. *Geology and Prospecting*, 33 (3): 11~20 (in Chinese)
- Wang Liankui, Wang Huifen and Huang Zhilong. 1999. The geochemical indicatrixes of the REE in Li-F granite liquid segregation. *Acta Petrologica Sinica*, 15(2): 170~180 (in Chinese)
- Wang Yurong, Fan Weinling and Yu Yunmai. 1986. The results of experimental study on complexes under high temperature and high pressure, and its geological significance. *Geol-Geochem.* (11): 8~15 (in Chinese)
- Xia Weihua, Zhang Jintong and Feng Zhiwen. 1989. *Geology of rare metal ore deposits for the Nanling granite type*. Publishing House of China University of Geosciences (in Chinese)
- Zhang Jintong and Xia Weihua. 1985. A preliminary study on the geology and metallogenic mechanism of the Songshugan W, Sn, Nb, Ta deposit. *Collected Works on Geol. and Resour. in Nanling*, (1): 145~148, Geol. Press (in Chinese)
- Zhou Fengying. 1994. Geochemical studies on the magmatic-hydrothermal transition stage for some F-rich granites in South China. Ph D graduate paper for Nanjing University (in Chinese)
- Zhu Jinchu, Liu Weixin. 1992. On the ongonite of Xianghualing district. *Ann. Rep. Lob of Mineralizing Processes of Ore Deposits*. Nanjing University Press, 12~19 (in Chinese)
- Zhu Jinchu and Liu Weixin. 1993. Zoning distribution of 431 dike and topazite, and their genesis relation. *Acta Petrologica Sinica*, (2): 158~166 (in Chinese)
- Zhu Jinchu, Li Renke. and Zhou Fengying. 1996. Genesis of asymmetrically layered pegmatite-aplite dykes of Shuiximiao Mine, Limu district, Guangxi. *Geochimica*, (1): 1~9 (in Chinese)
- Zhu Yongfeng. 1995. The study on relation between the liquid immiscibility and the ore-forming process in felsic magma. Post-PhD paper for Beijing University (in Chinese)

附中文参考文献

- 干国梁. 1988. 江西黄沙花岗岩的基本特征及其稀土演化. *宜昌地质矿产研究所所刊*, 13: 50~60
- 侯增谦. 1988. 微量元素在河北阳原球状黑云母辉石正长岩的球体和基体间分配的意义. *岩石学报*, (1): 84~93
- 曼宁(Manning, D. A. C.). 1986. 泰国半岛和英格兰西南部 Sn-W 矿化类型对比. *国外花岗岩类地质与矿产*, (4) 47~55
- 曼宁(Manning, D. A. C.). 1991a. 英格兰西南部黄玉花岗岩的成因及成矿意义. *国外花岗岩类地质与矿产*, (2): 19~24
- 曼宁(Manning, D. A. C.). 1991b. 英格兰西南部和东南亚的晚期花岗岩与矿化. *国外花岗岩类地质与矿产*, (1): 21~26
- 王德滋, 刘昌实, 沈渭洲. 1994. 浙江泰顺洋滨黄玉斑岩地球化学特征和成因. *地球化学*, (2): 115~123
- 王联魁, 卢家烂, 张绍立等. 1987. 南岭花岗岩液态分离实验研究. *中国科学(B)*, (1): 79~87
- 王联魁, 王慧芬, 黄智龙. 1977. 锂氟花岗岩岩石三端元组分的发现和其液态分离成因. *地质与勘探*, 33(3): 11~20
- 王联魁, 王慧芬, 黄智龙. 1999. Li-F 花岗岩液态分离的稀土地球化学标志. *岩石学报*, 15(02): 170~180
- 王玉荣, 樊文苓, 郁云妹. 1986. 高温高压下络合物实验研究的结果及其地质意义. *地质地球化学*, (11): 8~15
- 夏卫华, 章锦统, 冯志文等. 1989. 南岭花岗岩型稀有金属矿床地质. *中国地质大学出版社*, 14~115
- 章锦统, 夏卫华. 1985. 松树岗钨锡铌钽矿床地质和成矿机理的初步研究. *南岭地质矿产文集, 第一辑*, 地质出版社. 145~148
- 周凤英. 1994. 华南某些富氟花岗岩浆-热液过渡阶段的地球化学研究. *南京大学博士论文*
- 朱金初, 刘伟新, 周凤英. 1992. 香花岭翁岗岩. *南京大学金属矿床国家重点实验室年报*. 南京大学出版社, 12~19
- 朱金初, 刘伟新. 1993. 香花岭 431 岩脉和黄英岩的空间分带和成因联系. *岩石学报*, (2): 158~166
- 朱金初, 李人科, 周凤英等. 1996. 广西栗木水溪庙不对称层状伟晶岩-细晶岩岩脉的成因讨论. *地球化学*, (1): 1~9
- 朱永峰. 1995. 长英质岩浆中的液态不混溶与成矿作用关系的研究. [博士后出站报告]. 北京大学