

新疆拜城县波孜果尔碱性花岗岩体中角闪石与黑云母 地球化学特征及其对成岩成矿的记录

吴欢欢^{1,2}, 王涛³, 张招崇¹, 黄河³, 秦切³

(1. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国人民武装警察部队 黄金第五支队,
陕西 西安 710000; 3. 自然资源部深地动力学重点实验室, 中国地质科学院 地质研究所, 北京 100037)

摘要: 角闪石和黑云母是含稀有稀土金属矿物的高分异碱性花岗岩中常见的暗色矿物。角闪石和黑云母对不同元素(尤其是Nb、Ta、Zr、REE等稀有稀土金属元素)的相容性特点使它们的主微量元素特征成为岩浆演化的“日志”, 对构建含矿岩浆的成岩成矿模型具有一定意义。本文针对新疆拜城波孜果尔碱性花岗岩体中的角闪石和黑云母, 利用电子探针(EPMA)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)等分析技术, 开展精细的矿物学研究, 综合厘定Nb、Ta等元素在岩浆结晶过程中的富集和分配过程。波孜果尔岩体中的角闪石均为亚铁钠闪石, 总体表现为较高的Na和Fe含量, 而相对贫Ca($<0.15 \text{ apfu}$)、Mg($<0.06 \text{ apfu}$)和Ti($<0.07 \text{ apfu}$), 成分的均一性以及轻稀土元素的亏损特征暗示了角闪石较晚结晶且角闪石结晶前大量富轻稀土元素矿物结晶分离。根据共生关系黑云母可分为A、B两类, 它们显示出不同的化学成分。A类黑云母具有相对较高的F含量(A类为3.81%~4.82%, B类为1.68%~3.65%)和SiO₂含量(A类为41.5%~43.3%, B类为35.9%~38.5%), 相对较低的TFeO含量(A类为28.0%~31.4%, B类为32.2%~35.7%)和Al₂O₃含量(A类为6.45%~7.62%, B类为9.70%~11.00%)。黑云母与角闪石中氟的含量变化指示了氟在结晶过程中的富集、饱和过程以及氟饱和引起的稀有稀土金属矿物大量结晶现象。由于在主要矿物中的不相容性, 成矿元素Nb、Ta在熔体中含量逐渐上升, 但主要矿物及大部分副矿物中均高于全岩的Nb/Ta值产生了“Ta丢失”现象。结合前人研究, 本文认为气热相带出与锆石的结晶分离两种机制共同作用导致Ta从熔体中分离。

关键词: 新疆拜城; 波孜果尔; 角闪石; 黑云母; 氟; Nb-Ta富集

中图分类号: P578.955; P578.959

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)02-0173-18

Chemical characteristics of amphibole and biotite from the Boziguo'er alkaline granitic pluton in Baicheng County, Xinjiang, and their implications for petrogenesis and mineralization

WU Huan-huan^{1,2}, WANG Tao³, ZHANG Zhao-chong¹, HUANG He³ and QIN Qie³

(1. School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. No. 5 Gold Geological Party of CAPF, Xi'an 710000, China; 3. Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics of Ministry of Natural Resources, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Amphibole and biotite are dark-colored minerals commonly found in highly differentiated alkaline granite containing REE-bearing and rare metal-bearing minerals. The different compatibilities of amphibole and biotite for

收稿日期: 2018-06-13; 接受日期: 2019-01-18; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41402054, U1403291); 中国地质调查局资助项目(121201102000150021, 121201102000150003)

作者简介: 吴欢欢(1993-), 男, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: whhcugb@163.com; 通讯作者: 黄河(1986-), 男, 副研究员, 主要从事岩石地球化学研究, E-mail: huanghecugb@126.com。

different elements (especially rare metals and rare earth metals such as Nb, Ta, Zr and REE) make their characteristics of major and trace elements become the “log” of magma evolution, which has a significance in the reconstruction of the petrogenesis and mineralization process of ore-bearing magma. In order to determine the enrichment and distribution process of elements such as Nb and Ta during the magmatic crystallization, the authors studied mineral chemistry of amphibole and biotite in the Boziguo'er alkaline granite pluton in Baicheng, Xinjiang, by means of electron microprobe (EPMA) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). The amphibole in the pluton is arfvedsonite, which is generally characterized by high Na and Fe and relatively poor Ca (<0.15 apfu), Mg (<0.06 apfu) and Ti (<0.07 apfu). The uniformity of the composition and the deficit of LREE suggest that the amphibole was crystallized at the late stage and a large number of LREE-rich minerals were crystallized before amphibole. According to the association relationship, the biotite is divided into two types (type-A and type-B) in this paper, which have different chemical compositions. Compared with type-B, type-A has a higher content of F (3.81% ~ 4.82% in type-A and 1.68% ~ 3.65% in type-B) and SiO₂ (41.5% ~ 43.3% in type-A and 35.9% ~ 38.5% in type-B), and a lower content of TFeO (28.0% ~ 31.4% in type-A and 32.2% ~ 35.7% in type-B) and Al₂O₃ (6.45% ~ 7.62% in type-A and 9.70% ~ 11.00% in type-B). The different values of fluorine in biotite and amphibole indicate the enrichment and saturation process of fluorine in the crystallization process and a large number of REE-bearing and rare metal-bearing minerals crystallized on account of fluorine saturation. Due to the incompatibility in the main minerals, the ore-forming elements Nb and Ta should be gradually enriched in the melt, whereas the Nb/Ta ratios of the main minerals and most of the secondary minerals are higher than those of the bulk-rock, resulting in “Ta-missing”. Combined with previous studies, it is believed that the combination of the volatile saturation and the crystallization of zircon caused the separation of Ta from the melt.

Key words: Baicheng, Xinjiang; Boziguo'er; amphibole; biotite; fluorine; Nb-Ta enrichment

Fund support: National Natural Science Foundation Project (41402054, U1403291); China Geological Survey Project (121201102000150021, 121201102000150003)

高分异的碱性岩浆虽然通常规模较小,但成矿意义重大。据统计,世界上10%的铌、26%的钽和34%的钇族稀土资源来自碱性花岗岩(林德松,1994)。位于新疆南天山造山带的波孜果尔碱性花岗岩岩体是一个具有全岩含矿特征的大型-超大型REE-Nb-Ta-Zr矿床。该岩体(矿体)的成因及成矿过程吸引了学界的广泛关注,前人进行了深入的基础地质调查和年代学、岩石学、矿物学等方面的研究(陈富文等,2002;邵兴坤等,2011;刘春花等,2011,2012,2014;尹京武等,2013;Huang *et al.*, 2014, 2018)。然而,对于岩浆晚期的分异演化过程以及在这一过程中相关元素(特别是成矿元素)的地球化学行为,仍需要开展进一步研究。这主要是因为晚期高分异岩浆呈晶粥状态,体系中熔体、矿物、流体等多相共存,难以用全岩地球化学成分的变化趋势去反映其分异演化过程。而能代表岩浆成分的熔体包裹体也常常比较缺乏,或是由于过于细小、保存较差等原因难以定量化分析(Hedenquist, 2010)。随着测试技术的成熟,特别是激光剥蚀电

感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)的广泛应用,微区分析成为研究矿物地球化学特征的重要手段。近期的研究表明,角闪石及黑云母作为碱性岩体中常见的暗色矿物,对各种价态微量元素(尤其是稀有金属及稀土元素)具有不同程度的相容性,这一物理化学性质使得黑云母和角闪石成为岩浆过程中重要的信息携带者(Lichtervelde *et al.*, 2008; Stepanov and Hermann, 2013; Li *et al.*, 2015; Karin *et al.*, 2017)。本文通过系统分析波孜果尔岩体中黑云母和角闪石的矿物化学特征,讨论了岩浆结晶过程中角闪石和黑云母对结晶过程的记录以及Nb、Ta等稀有稀土金属的富集和分配过程,对于构建波孜果尔岩体和其他同类含矿岩体的成岩成矿模型都具有一定意义。

1 区域地质背景及岩体地质特征

中亚造山带是全球显生宙陆壳增生与改造最显著的大陆造山带,中国北疆地区位于中亚造山带西

部。东西横跨中国、哈萨克斯坦、吉尔吉斯斯坦和乌兹别克斯坦四国,全长2 500 km的天山山脉将北疆地区划分为西天山和东天山。大地构造上,西天山由北至南可分为北天山地块、伊犁地块、中天山地块、南天山碰撞带和塔里木地块北缘(图1a)。其中,北天山地块和南天山碰撞带属于前寒武纪古老基底上发育的古生代增生/碰撞带,伊犁地块、中天山地块和塔里木地块则属于古老的大陆微地块(李锦铁等,2006)。南天山造山带的形成与古生代南天山洋俯冲闭合、以及紧随其后的塔里木地块和中天山地块的陆陆碰撞造山密切相关。

波孜果尔碱性花岗岩体出露在南天山碰撞带中部,位于拜城县以北47 km处,地理坐标为东经 $81^{\circ}54'00'' \sim 81^{\circ}54'52''$,北纬 $42^{\circ}12'51'' \sim 42^{\circ}13'29''$ (图1c)。研究区出露地层主要为古生代志留纪穷库什太组(S_3q)、石炭纪干草湖组(C_1g)、二叠纪小提坎里克组(P_1x)。其中岩体侵位于上志留统穷库什太组,该组岩性主要为一套中、厚层大理岩夹片理化泥质粉砂岩、绢云黑云石英片岩等。研究区主要受东西向的阿克牙依利亚克塔格区域大断裂控制,发育有近东西向、北东东相和北东向3组断裂,图1c中的3条断层主要受东西向的断裂控制。波孜果尔岩

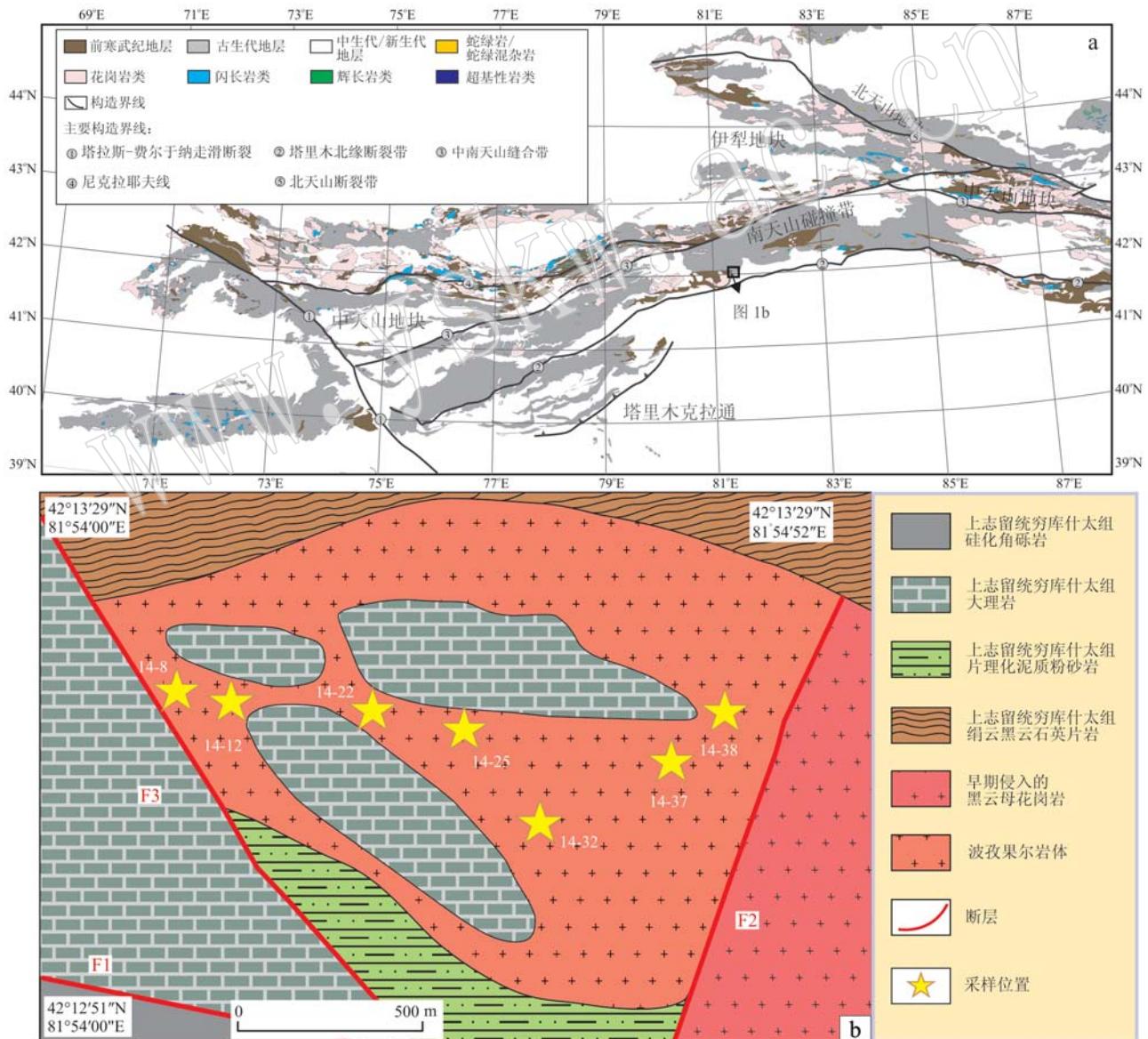


图1 中亚造山带西南缘地质略图(a, 据 Huang et al., 2018)和波孜果尔碱性花岗岩地质略图(b, 据刘春花, 2011)

Fig. 1 Tectonic sketch map of the Central Asian orogenic belt (a, after Huang et al., 2018) and geological map of the Bozigu'er region (b, after Liu Chunhua et al., 2011)

体北部和南部与穷库什太组为侵入接触,西侧和东侧分别与穷库什太组和早期侵入的黑云母花岗岩呈断层接触。

波孜果尔岩体为近东西向展布的小岩株,对岩体中锆石的U-Pb定年研究显示波孜果尔岩体形成时代为291.6~287.7 Ma,属于早二叠世时期侵入(刘春花等,2014)。出露岩体全岩矿化,是一个大型-超大型的REE-Nb-Ta-Zr矿床。

本文样品均采自波孜果尔岩体内部,新鲜面均呈灰白色,细粒结构,块状构造,成分较均一,岩性为石英碱长正长岩(图2a)。主要造岩矿物包括碱性长石(~55%的钠长石和~20%的正长石,体积分数,下同),石英(~15%)、角闪石(~5%)和黑云母(~5%),未见斜长石和条纹长石。岩体中的角闪石主要以填隙状充填于长石和石英的空隙中,常与黄褐色纤维状的星叶石[(K, Na)₃(Fe²⁺)₇Ti₂Si₈O₂₆(OH)₄]共生(图2d),指示了后期钛硅酸盐对钠角闪石的取代。角闪石对长石和石英的包裹生长,暗

示角闪石为晚期阶段结晶。角闪石总体颗粒较大,同时在角闪石晶体中可见大量包裹体(图2e)。根据镜下观察,黑云母存在有两种形态:一种与角闪石共生充填在长石和石英空隙中(图2c,本文中记为A类),另一种则独立呈填隙状充填在长石和石英空隙中(图2b,本文中记为B类),黑云母单个颗粒较小,常呈集合体出现。副矿物主要为锆石、独居石、烧绿石、萤石、钍石、星叶石、磷钇矿、氟碳铈镧矿和少量铁钛氧化物,常见大量稀有金属矿物与萤石共生(图2f)。在这些副矿物中,锆石、独居石和烧绿石在整个岩体中广泛分布,是具有重要经济价值的稀有稀土金属副矿物。

2 分析方法

本次研究样品采自波孜果尔碱性花岗岩,主要利用电子探针(EPMA)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)对样品中角闪石及黑云母进

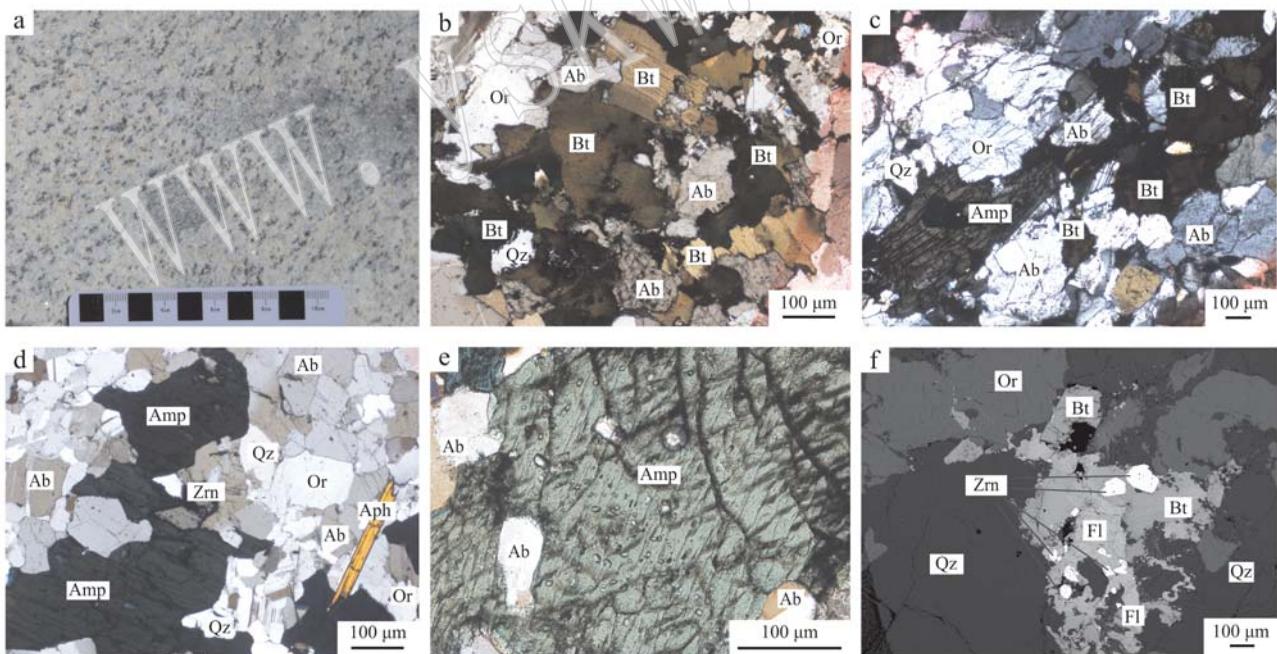


图2 波孜果尔岩体的野外照片、显微照片及背散射图像

Fig. 2 Field photograph, thin section photomicrographs and backscattered electron image of the Bozigu'er pluton
a—岩体中等粒状、中粒碱性花岗岩; b—碎片状B类黑云母(不与角闪石共生)对长石和石英包裹生长(+); c—碎片状A类黑云母与角闪石共生,充填在长石和石英的空隙中,角闪石颗粒较小(+); d—不与黑云母共生的角闪石,颗粒较大,常与星叶石共生(+); e—单个角闪石颗粒,可见对长石的包裹生长,包裹体发育(+); f—富稀有金属区域内萤石包裹大量锆石颗粒(背散射图); Ab—钠长石; Or—正长石; Bt—黑云母; Amp—角闪石; Qz—石英; Zrn—锆石; Aph—星叶石; Fl—萤石

a—epigranular, medium-grained granite in the pluton; b—fragmented type-B biotite (not coexistent with amphibole) wrapped on feldspar and quartz (+); c—fragmented type-A biotite coexistent with amphibole and filling in space of feldspar and quartz, particles of amphibole are usually small (+); d—the amphibole not associated with biotite has large particles and is often associated with astrophyllite (+); e—a single amphibole particles with many inclusions, wrapped on feldspar (+); f—a large number of zircon particles surrounded by a fluorite in a rare metal-rich region in backscattering images; Ab—albite; Or—orthoclase; Bt—biotite; Amp—amphibole; Qz—quartz; Zrn—zircon; Aph—astrophyllite; Fl—fluorite

行了主微量元素分析。

电子探针成分分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室利用配备有4道波谱仪的JEOL JXA-8100电子探针仪上完成。上机测试之前对样品镀上20 nm的碳膜。工作条件为: 加速电压15 kV, 加速电流20 nA, 束斑直径10 μm。所有测试数据均进行了ZAF校正处理。Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Fe、F、Cl元素特征峰的测量时间为10 s, Mn、Ti元素特征峰的测量时间为20 s, 上下背景的测量时间分别是峰测量时间的一半。所使用的标样为: 硬玉(Na)、橄榄石(Si)、镁铝榴石(Al)、透辉石(Ca, Mg)、透长石(K)、金红石(Ti)、铁铝榴石(Fe)、蔷薇辉石(Mn)、萤石(F)和石盐(Cl)。

LA-ICP-MS矿物微区分析在合肥工业大学资源与环境工程学院矿床成因与勘查技术研究中心(OEDC)矿物微区分析实验室完成。激光剥蚀系统

为Photo Machines Analyte HE(其中激光器为相干公司193 nm ARF准分子激光器), ICP-MS为Agilent7900。每个样品点分析时间为80 s, 其中20 s为背景信号, 40 s为激光剥蚀信号, 剩余20 s为空白信号。点剥蚀激光束为30 μm, 能量密度为2 J/cm²。剥蚀频率为8 Hz。标样选择多外标玻璃, 包括NIST610、GSC-1G、GSD-1G和BCR-2G。矿物微量元素处理采用多外标无内标方法进行。

3 分析结果

本文选取了67个角闪石点位和24个黑云母点位, 在同一位置上分别进行了EPMA和LA-ICP-MS分析。为了检验EPMA和LA-ICP-MS两种方法的一致性, 对两种方法所测得角闪石和黑云母的SiO₂、TFeO、TiO₂和MnO数据绘制了协变图解(图3), 发

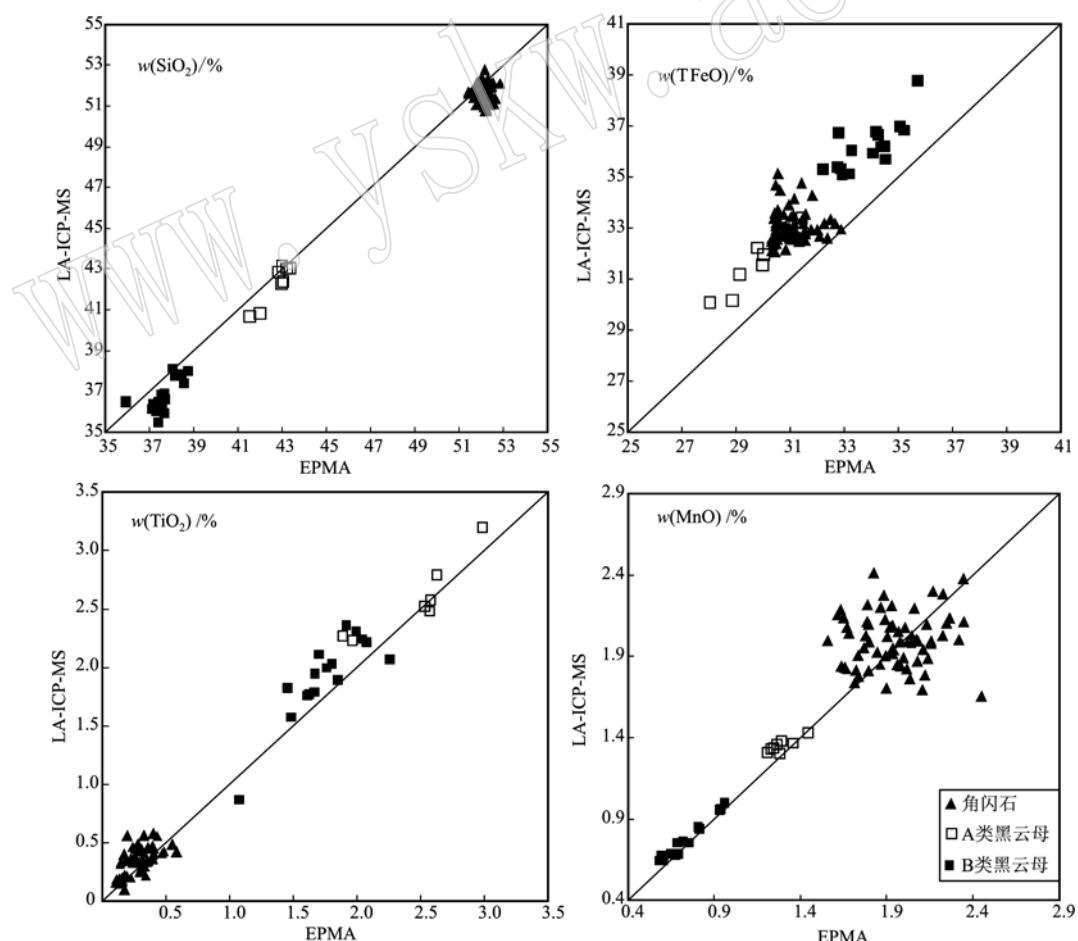


图3 波孜果尔岩体中角闪石与黑云母在同点位分别通过EPMA和LA-ICP-MS所测SiO₂、TFeO、TiO₂和MnO分析结果对比

Fig. 3 Comparison of SiO₂, TFeO, TiO₂ and MnO of amphibole and biotite in the Bozigu'er pluton, measured by EPMA and LA-ICP-MS at the same site

现两种方法下的数据具有良好的线性关系,但整体上 LA-ICP-MS 所测 TFeO 数据较电子探针数据稍高,这可能是由于 EPMA 分析基于选取的铁铝榴石标样低估了 TFeO 含量,这在其它研究中也有类似的报道(Li *et al.*, 2015)。

3.1 角闪石

在样品中挑选了 67 个角闪石点位进行了电子探针分析和 LA-ICP-MS 分析,结果见表 1 和表 2。

3.1.1 角闪石主量元素特征

利用电子探针数据,基于 $O + OH + F = 24$ 原子通式单元(apfu)和 $OH = 2 - 2 Ti$ 来计算角闪石族矿物的化学式,公式计算采用 2012 年最新的 IMA 建议(Herrmann and Berry, 2002; Hawthorne *et al.*, 2012)。公式配平中普遍出现 C 位占用不足(< 5 apfu)而 A 位占用过多(> 1 apfu)的现象。据前人报道,这个现象在碱性岩石中的碱性角闪石是常见的(Hawthorne, 1976; Czamanske and Dillet, 1988; Hawthorne *et al.*, 1993)。

如角闪石分类命名图解(图 4)所示,这些角闪石均属于钠角闪石(sodic amphiboles)亚族中的亚铁钠闪石。晶体化学式中 Si 原子数为 $8.14 \sim 8.49$ apfu。总体而言,这些角闪石具有较高的 Na 和 Fe 而相对贫 Ca(< 0.15 apfu)、Mg(< 0.06 apfu)和 Ti(< 0.07 apfu)。对部分角闪石颗粒,从边部到核部进行了电子探针剖面分析,结果显示单个样品内部成分大多比较均一(图 5、表 3)。

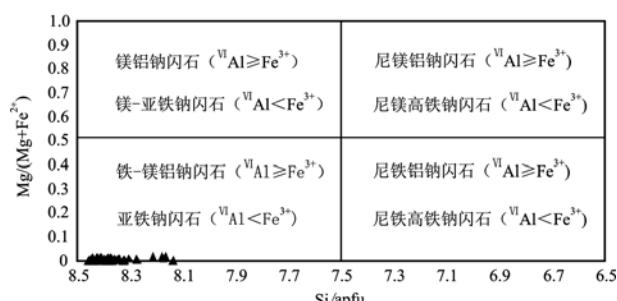


图 4 波孜果尔岩体中角闪石 $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ -Si(apfu)分类图解(据 Leake *et al.*, 1997, 2004)

Fig. 4 Amphibole classification by $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ against Si(apfu) of amphiboles from the Bozigu'er pluton (after Leake *et al.*, 1997, 2004)

3.1.2 角闪石微量元素及稀土特征

在角闪石稀土元素配分曲线中(图 6a),所有角闪石测点均呈现出较为一致的配分模式,表现为平

坦的轻-中稀土元素,明显的 Eu 负异常,个别样品的轻微 Ce 正异常以及重稀土元素富集。对比全岩的稀土元素配分曲线,二者轻-中稀土元素基本平行。重稀土元素在角闪石中具较强的富集,部分角闪石样品中的 Lu 含量已接近全岩。由微量元素蛛网图(图 6b)中可以看出,角闪石和全岩均具有明显的 Ba、Sr、Eu 负异常。与全岩特征不同,角闪石中还具有明显的 Nb、Ta、Y、Ce 的负异常。Nb、Ta 在角闪石中含量均远低于全岩,且在元素协变图解(图 7)中,角闪石中 Nb-Zr、Nb-Ta 均有很好的线性关系(回归系数 R^2 : Nb-Zr 为 0.773 4, Nb-Ta 为 0.824 6)。

3.2 黑云母

在样品中共选取了 24 个黑云母点位,在同一点位上分别进行电子探针分析和 LA-ICP-MS 分析,结果见表 3。

3.2.1 黑云母主量元素特征

波孜果尔碱性花岗岩中的黑云母总体显示出富

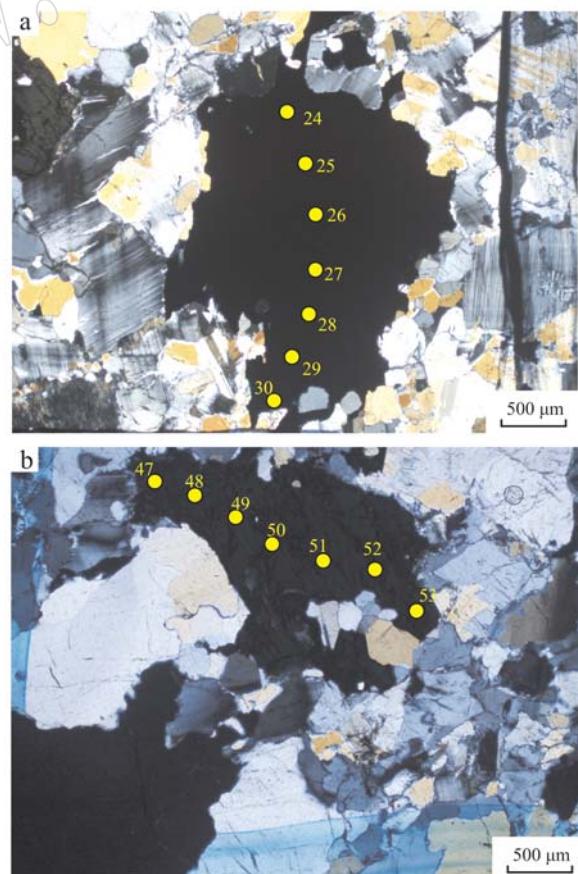


图 5 电子探针剖面分析点位图

Fig. 5 Photos of EPMA analytical data for the amphibole from core to rim

表1 波孜果尔岩体中角闪石的EPMA分析结果

Table 1 EPMA analyses data for the amphibole of the Boziguor pluton

点号	8-1	8-2	8-3	8-4	8-5	8-6	8-7	8-8	8-9	8-10	8-11	8-12	8-13	8-14	8-15	8-16	25-17	25-18	25-19	25-20	25-21	25-22	25-23	12-24	12-25	12-26	12-27	12-28	12-29	12-30	12-31	12-32	12-33	$w_{\text{B}}/\%$	
SiO_2	51.7	51.4	51.7	51.5	51.9	52.1	51.7	51.8	51.9	52.1	51.8	52.2	52.2	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0	51.9	51.9	51.8				
TiO_2	0.40	0.36	0.28	0.55	0.59	0.47	0.33	0.39	0.35	0.40	0.20	0.36	0.43	0.26	0.30	0.49	0.14	0.31	0.41	0.37	0.24	0.26	0.34	0.23	0.33	0.41	0.40	0.34	0.36	0.23	0.22	0.31	0.35		
Al_2O_3	0.95	0.92	0.88	0.92	0.88	0.92	0.92	0.94	0.92	0.92	0.87	0.94	0.90	0.95	0.85	0.93	0.84	0.88	0.87	0.84	0.89	0.86	0.81	0.90	0.95	0.97	0.96	0.99	0.86	0.96	0.94	0.88	0.91		
FeO	31.3	31.1	31.2	30.5	30.9	30.5	31.3	30.8	30.9	30.8	31.1	31.1	31.3	31.0	31.0	30.5	30.9	31.1	31.1	31.1	31.0	31.1	32.5	31.4	31.8	31.5	31.5	31.6	32.4	31.5	32.1	31.4			
MnO	0.86	0.90	0.90	0.93	0.90	0.85	0.86	0.83	0.82	0.84	0.94	0.92	1.00	1.03	0.99	0.96	1.01	0.98	0.96	1.07	1.10	0.88	0.98	0.92	0.95	0.95	0.89	0.84	0.85	0.91	0.90				
MgO	0.15	0.08	0.12	0.09	0.06	0.08	0.11	0.15	0.16	0.19	0.11	0.06	0.07	0.09	0.06	0.09	0.02	0.05	0.01	0.05	0.07	0.06	0.06	0.04	0.05	0.05	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03			
CaO	0.03	0.01	—	0.01	0.04	0.01	0.09	0.01	0.04	0.03	—	0.02	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
Na_2O	8.60	8.46	8.31	8.74	8.90	8.44	8.48	8.26	8.33	8.54	8.38	8.49	8.42	7.91	8.11	8.61	8.13	8.74	8.54	8.42	8.29	8.05	8.50	8.42	8.32	8.62	8.31	8.36	8.01	8.07	7.65	8.21			
K_2O	2.04	2.16	2.17	1.79	1.56	1.90	1.95	2.23	2.25	1.93	2.32	2.02	1.77	2.23	2.06	2.04	2.01	1.89	1.99	2.07	2.00	2.11	1.79	1.88	1.84	1.80	1.97	1.67	1.87	2.04	2.14	1.98	1.98		
F	1.84	2.73	2.79	2.60	2.20	2.10	2.38	2.67	2.36	2.66	2.33	2.51	2.02	2.43	2.60	2.68	2.69	1.69	2.40	2.21	2.02	2.10	2.05	1.68	2.42	2.55	2.11	2.39	2.35	2.17	2.38	1.51	1.67	1.67	
Cl	—	0.01	—	0.01	0.03	—	0.01	—	—	0.02	—	—	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—	0.01	0.01	—	—	—	0.02	—	—	—	—				
Total	97.10	97.27	96.93	96.64	96.61	96.27	97.53	96.90	97.04	97.14	97.18	97.24	96.76	97.01	96.88	97.33	96.77	97.01	96.75	97.01	96.87	97.32	97.11	96.87	97.11	96.89	97.70	97.07	96.59	96.55	96.55				
点号	12-34	12-35	12-36	12-37	12-38	32-39	32-40	32-41	32-42	32-43	32-44	32-45	32-46	32-47	32-48	32-49	32-50	32-51	32-52	32-53	37-54	37-55	38-56	38-57	38-58	38-59	38-60	38-61	31-62	31-63	31-64	31-65	31-67		
SiO_2	51.7	51.9	51.8	52.1	51.4	52.8	52.2	52.6	52.6	52.5	51.8	52.2	52.1	52.3	52.5	52.3	52.1	52.2	52.4	52.1	52.1	52.2	52.1	52.1	52.2	52.1	52.3	52.4	52.0	52.0	52.0				
TiO_2	0.40	0.32	0.18	0.31	0.17	0.31	0.31	0.28	0.29	0.29	0.31	0.15	0.22	0.31	0.19	0.27	0.29	0.29	0.24	0.18	0.32	0.11	0.17	0.14	0.15	0.16	0.13	0.14	0.16	0.11	0.19	0.13			
Al_2O_3	0.97	0.92	0.96	0.87	0.96	0.93	0.95	0.87	0.89	0.93	0.94	0.89	0.80	0.86	0.94	0.94	0.87	0.84	0.87	0.93	0.90	1.09	1.11	1.10	0.99	1.10	1.01	1.09	1.04	1.01	1.32	1.02	1.01		
FeO	31.5	31.5	32.0	32.9	32.2	32.7	30.4	30.6	30.5	30.6	31.4	30.5	30.7	30.3	30.8	30.7	30.9	30.5	30.9	30.4	30.8	30.3	30.4	30.3	30.9	30.6	30.7	30.8	30.4	30.5	30.5	31.2			
MnO	0.99	0.88	0.79	0.90	0.84	1.05	1.11	1.12	1.17	1.08	1.06	1.07	1.08	0.99	0.93	1.04	1.02	1.08	1.11	1.03	1.12	1.15	1.04	0.96	0.98	0.99	0.89	0.96	0.91	0.99	1.08	0.93	1.01	1.01	
MgO	0.08	0.05	0.08	0.06	0.05	0.02	0.05	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.05	0.04	0.03	—	0.17	0.22	0.17	0.18	0.23	0.22	0.17	0.14	0.17	0.25	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
CaO	0.02	—	—	0.01	0.02	0.03	0.04	0.01	0.01	—	0.02	0.05	0.09	0.03	—	—	—	0.04	0.02	—	0.01	0.01	0.01	0.04	0.08	0.03	0.06	0.09	0.05	0.01	—	—	—		
Na_2O	8.13	7.95	7.59	8.02	7.82	8.71	8.59	8.65	8.61	8.46	8.51	8.36	8.73	8.86	8.30	8.60	8.85	8.63	8.85	8.77	8.58	8.54	8.13	8.19	8.02	8.01	8.26	7.87	8.44	7.86	8.20	8.58	7.74		
K_2O	1.96	1.90	1.83	1.74	2.08	1.65	1.92	1.80	1.64	1.78	1.62	2.35	2.11	1.68	2.16	1.67	1.66	1.74	2.12	2.35	1.63	2.08	1.94	2.02	1.86	2.13	1.94	1.80	1.71	2.26	1.72	1.89			
F	1.62	1.69	0.87	1.37	1.83	1.77	2.01	1.97	2.17	1.80	2.26	2.13	2.04	2.38	2.47	2.19	2.45	2.56	1.90	2.44	2.19	3.07	2.88	2.83	2.56	2.76	2.76	2.89	2.32	2.92	2.27	1.47	1.47		
Cl	0.01	0.03	—	—	0.02	—	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	—	0.01	0.01	—	0.01	0.01	—	—	0.01	—	—	—	0.03	0.02	—	—	—	—				
Total	96.71	96.96	96.54	96.99	97.05	96.96	96.95	97.25	97.13	97.21	96.67	97.24	96.69	97.35	96.98	96.93	96.84	97.40	96.52	97.95	97.70	96.70	97.25	96.90	96.77	96.49	96.65	96.63	96.96	96.21	97.17	96.93	96.00		

表2 波孜果尔岩体中角闪石的LA-ICP-MS分析结果
Table 2 LA-ICP-MS analyses data for the amphibole of the Bozignuo er pluton

点号	8-1	8-2	8-3	8-4	8-5	8-6	8-7	8-8	8-9	8-10	8-11	8-12	8-13	8-14	8-15	8-16	25-17	25-18	25-19	25-20	25-21	25-22	25-23	12-24	12-25	12-26	12-27	12-28	12-29	12-30	12-31	12-32	12-33		
SiO ₂	52.0	52.0	51.7	51.9	51.7	51.4	51.6	51.0	51.6	51.0	51.6	51.6	51.0	51.6	51.8	51.8	51.5	51.5	51.6	51.1	51.7	51.8	51.7	51.7	51.9	51.8	51.2	51.3	52.1	51.1	51.4				
TiO ₂	0.43	0.42	0.39	0.55	0.46	0.58	0.46	0.49	0.48	0.42	0.41	0.57	0.47	0.34	0.40	0.55	0.20	0.41	0.39	0.29	0.34	0.37	0.22	0.45	0.46	0.45	0.45	0.44	0.32	0.25	0.33	0.45			
Al ₂ O ₃	1.03	1.02	1.05	1.02	1.11	1.02	1.02	1.01	1.01	1.02	1.34	1.02	1.15	1.11	1.03	1.01	1.00	0.98	1.03	0.96	1.01	1.01	1.07	1.31	1.06	1.02	1.18	1.06	1.05	1.04	1.03	1.01			
FeO	32.8	32.6	32.9	32.6	32.9	32.7	32.8	32.8	33.1	32.2	32.5	33.0	33.0	32.9	32.9	33.3	33.4	32.9	32.8	33.5	32.8	32.6	34.2	33.4	33.2	32.8	33.0	33.5	33.6	34.5	33.7				
MnO	0.88	0.94	0.90	0.96	0.90	0.93	0.92	0.90	0.87	0.89	0.99	0.96	0.95	0.96	0.90	0.89	0.95	0.96	0.90	0.94	0.93	0.93	0.94	0.95	0.86	0.81	0.91	0.95	0.95	0.95					
MgO	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.13	0.10	0.09	0.09	0.08	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05				
CaO	0.01	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02				
Nb ₂ O	8.07	8.09	8.02	8.21	8.31	8.30	8.31	8.16	7.96	8.22	8.13	8.12	8.11	8.15	8.25	7.93	8.07	8.22	8.14	8.07	8.07	8.19	7.48	7.95	8.11	8.05	8.05	7.94	7.67	7.61	7.55	7.82			
K ₂ O	1.98	2.20	2.28	1.96	1.82	2.03	1.99	2.30	2.12	2.00	1.90	1.94	2.03	2.10	2.21	2.01	2.28	1.93	2.10	2.05	2.08	2.20	1.76	2.22	1.94	1.88	2.01	1.99	2.13	2.08	2.02	2.02			
Li	3.500	3.837	3.477	3.922	3.455	3.770	3.442	3.797	3.833	3.369	3.259	3.889	3.050	3.316	3.299	3.941	4.081	4.043	4.150	4.070	4.153	4.071	4.052	2.831	3.774	3.997	3.918	3.896	3.811	3.106	2.984	2.977	3.458		
Be	35.3	29.2	46.1	39.2	30.3	41.4	33.9	52.2	45.5	41.6	35.0	45.0	41.1	33.1	41.4	39.8	33.4	36.4	42.7	41.0	40.3	44.7	35.5	61.2	60.2	61.1	63.8	64.6	73.7	64.3	49.7	72.6	73.7		
Sc	1.53	1.20	1.41	1.38	1.52	1.42	1.37	1.17	1.30	1.30	1.29	1.49	1.11	1.21	1.36	4.02	5.06	5.79	4.85	4.94	4.61	5.12	1.07	1.09	0.82	0.89	0.94	1.03	1.19	1.11	1.32	0.92			
V	2.51	2.32	3.08	2.78	3.38	3.27	3.01	3.81	4.86	3.93	4.77	3.65	2.52	3.08	3.72	1.53	2.33	1.83	1.58	1.30	1.49	2.42	2.03	2.20	2.99	3.01	3.10	2.86	1.81	1.96	2.03				
Cr	32.2	38.8	21.1	5.88	22.8	5.80	1.93	0.97	0.97	2.53	1.32	171	10.6	2.91	5.95	1.57	12.8	12.8	4.26	31.0	7.78	43.9	57.2	1.55	1.06	51.1	138	10.5	2.11	5.59	0.32	7.32	2.07		
Co	0.76	0.75	0.80	0.83	0.83	0.74	0.81	0.75	0.80	0.76	0.78	0.79	0.72	0.74	0.79	0.75	0.16	0.29	0.26	0.29	0.28	0.31	0.44	0.55	0.46	0.54	0.53	0.50	0.47	0.61	0.51	0.49			
Ni	0.77	0.65	0.72	0.66	0.68	0.60	0.89	0.71	0.64	0.51	0.51	0.77	0.41	0.70	0.90	—	0.22	0.26	0.44	0.34	0.07	0.37	0.20	0.02	—	0.36	0.11	0.28	—	0.27	0.51				
Cu	1.19	1.97	0.84	0.76	1.11	0.82	0.87	0.70	0.98	0.72	0.79	1.61	1.34	0.99	0.69	0.87	1.11	1.10	0.81	1.00	0.89	1.11	1.46	0.85	0.78	0.76	1.21	1.08	0.90	0.97	0.85	0.64			
Zn	6.859	6.574	6.700	6.497	6.806	6.598	6.724	6.544	6.645	6.703	6.847	5.773	6.539	6.540	6.304	6.258	6.020	6.316	6.271	6.231	6.147	6.220	5.209	4.881	4.920	5.224	5.007	4.916	5.075	5.823	5.817	5.818			
Ga	10.8	11.4	12.4	10.0	12.1	10.1	12.1	10.6	11.4	16.9	13.2	11.3	12.2	11.9	11.2	10.1	10.8	10.4	10.4	10.5	11.1	11.6	10.0	8.63	8.55	8.90	8.66	9.18	9.92	10.6	9.38	9.26			
Rb	49.7	38.7	46.8	56.3	48.8	51.6	47.4	46.8	49.8	72.7	50.6	44.0	48.1	47.5	48.6	45.4	41.2	42.0	44.2	39.3	44.8	48.4	62.9	38.6	38.0	31.7	41.6	34.8	42.7	39.9	35.6	38.8	37.1		
Sr	0.24	0.21	0.13	0.08	0.23	0.07	0.08	0.04	0.07	2.62	0.03	2.96	0.54	0.15	0.06	0.09	0.29	0.35	0.14	0.26	0.18	0.91	1.08	0.05	0.06	0.13	1.71	0.17	0.42	2.93	0.49	0.18	0.12		
Y	1.53	0.64	1.70	0.54	1.84	0.35	0.78	1.58	1.33	1.10	0.38	605	4.35	2.19	0.55	1.40	0.49	3.46	0.32	0.54	0.34	0.59	0.63	0.40	0.42	3.61	0.78	0.48	25.2	75.0	1.50	0.88	0.63		
Zr	658	146	290	823	736	717	589	355	561	708	622	707	655	447	440	730	250	1.012	894	943	856	645	1289	169	578	586	597	612	551	402	114	364	604		
Nb	62.0	11.5	21.6	74.1	77.8	61.7	61.8	24.7	49.9	83.9	62.0	59.6	56.8	45.2	37.2	67.1	34.8	2.31	0.76	1.69	0.66	0.75	0.74	0.70	0.86	1.25	1.84	3.52	2.64	14.6	3.52	2.64	14.6	3.52	2.64
Sn	213	121	211	238	223	231	134	200	209	226	186	169	231	315	340	351	336	318	324	333	188	431	432	452	451	429	351	206	290	435					
Cs	0.03	0.04	0.09	0.03	0.14	0.03	0.04	0.03	0.05	10.1	0.03	0.41	0.32	0.10	0.05	0.35	1.04	0.05	0.59	0.19	1.27	1.81	0.04	0.02	0.02	0.30	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03			
Ba	0.15	0.07	0.30	0.15	0.19	0.16	0.16	0.19	0.19	7.65	0.16	0.44	0.32	0.27	0.24	0.10	0.18	0.58	0.18	0.32	0.14	0.27	0.19	0.42	0.92	0.86	0.50	13.8	12.9	0.43	0.26	0.39			
La	0.35	0.25	0.27	0.26	0.37	0.23	0.26	0.32	0.27	5.78	0.20	89.8	0.52	0.41	0.21	1.01	0.22	0.66	0.20	0.27	0.19	0.27	0.19	0.12	0.07	0.12	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06			
Ce	4.53	1.03	1.40	0.98	1.80	0.93	1.08	1.45	8.02	0.83	155	1.11	10.4	0.85	2.31	0.76	1.69	0.66	0.75	0.74	0.70	0.86	1.25	1.84	3.52	2.64	14.6	3.52	2.64	14.6	3.52	2.64			
Pr	0.18	0.13	0.17	0.14	0.17	0.13	0.15	0.18	0.15	2.20	0.11	16.6	0.23	0.23	0.12	0.22	0.09	0.17	0.08	0.09	0.08	0.10	0.10	0.26	0.26	0.53	0.37	0.34	2.85	5.30	0.46	0.41	0.33		
Nd	0.65	0.53	0.53	0.64	0.58	0.61	0.48	0.53	0.79	62.0	9.68	0.44	1.18	2.64	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29				
Sm	0.19	0.14	0.21	0.14	0.20	0.16	0.15	0.23	0.18	3.59	0.12	21.7	0.32	0.25	0.17	0.28	0.08	0.12	0.08	0.12	0.08	0.12	0.08	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23			
Eu	—	—	0.01	—	0.01	—	0.01	—	0.13	—	0.70	0.02	0.01	—	—	—	—	0.01	—	—	—	0.01	—	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01			
Gd	0.18	0.20	0.22	0.12	0.16	0.14	0.14	0.27	0.23	7.57	0.13	33.7	0.35	0.26	0.15	0.21	0.10	0.18	0.06	0.06	0.08	0.08	0.05	0.22	0.16	0.33	0.23	0.19	2.11	5.94	0.42	0.30	0.31		
Tb	0.07	0.03	0.06																																

续表2

Continued Table 2

点号	12-34	12-35	12-36	12-37	12-38	32-39	32-40	32-41	32-42	32-43	32-44	32-45	32-46	32-47	32-48	32-49	32-50	32-51	32-52	32-53	37-54	38-55	38-56	38-57	38-58	38-59	38-60	31-61	31-62	31-63	31-64	31-65	31-66	31-67	
SiO ₂	51.1	51.0	50.9	50.8	50.7	52.0	51.9	51.9	52.0	51.9	52.0	51.9	52.0	52.0	52.0	52.0	52.1	51.5	51.9	51.6	51.8	51.6	52.8	52.3	52.1	51.7	51.5	51.1	52.0	52.0	52.1				
TiO ₂	0.48	0.44	0.25	0.25	0.33	0.35	0.34	0.34	0.32	0.33	0.32	0.30	0.25	0.35	0.29	0.33	0.35	0.22	0.33	0.35	0.20	0.19	0.20	0.18	0.20	0.17	0.16	0.15	0.18	0.21	0.20	0.18			
Al ₂ O ₃	1.05	1.04	1.02	1.07	1.09	1.00	0.99	1.00	0.99	0.99	0.98	1.02	0.98	1.01	0.99	1.01	1.00	1.01	1.00	1.01	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00			
FeO	33.6	34.3	35.1	34.8	34.7	32.9	32.6	32.7	32.8	32.1	32.2	32.5	32.7	32.7	32.2	32.1	32.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	32.5	32.9	33.2	33.4	33.4	32.9	32.6	32.4	32.9				
MnO	0.96	0.95	0.85	0.85	0.87	1.13	1.14	1.13	1.12	1.11	1.11	1.07	1.02	1.01	1.04	1.04	1.07	1.02	1.07	1.12	1.00	0.99	1.01	0.98	1.00	0.99	1.00	0.99	1.00	0.98					
MgO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.18	0.19	0.17	0.19	0.17	0.17	0.17	0.19	0.18	0.19					
CaO	0.03	0.09	0.02	0.02	0.02	0.04	0.01	0.02	0.07	0.06	0.04	0.08	0.12	0.02	0.03	0.02	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.19	0.02	0.16	0.04	0.43	1.11	0.08	0.09	0.08				
Na ₂ O	8.04	7.69	7.38	7.62	7.61	8.28	8.10	8.02	8.25	8.29	8.10	8.23	7.79	8.07	8.21	8.26	8.17	8.22	8.27	8.02	7.74	7.90	7.78	7.88	8.06	7.73	7.74	7.52	7.90	7.58	7.62	7.88	8.27	7.72	
K ₂ O	1.99	1.84	2.03	2.15	2.11	1.70	2.04	1.98	1.82	1.83	1.78	1.79	2.38	2.19	1.89	1.99	1.84	1.85	1.71	2.41	1.91	1.87	2.00	1.95	1.99	1.85	2.10	1.92	2.09	1.81	1.74	2.14	1.82	1.90	
Li	3.865	3.310	2.802	2.892	2.913	4.360	4.379	4.347	4.348	4.477	4.379	4.521	4.374	4.942	4.661	4.343	4.458	4.370	4.359	4.448	4.123	4.614	4.691	4.667	4.210	4.391	3.948	4.464	3.966	4.200	4.385	4.805	4.149		
Be	70.8	62.6	64.0	60.8	65.2	20.8	31.5	30.9	25.8	26.0	24.4	23.7	27.4	39.8	29.2	26.6	25.6	27.7	22.0	28.6	40.0	35.8	18.9	18.7	19.1	21.3	23.9	17.1	18.3	16.0	14.1	20.6	13.2	23.8	
Sc	0.81	1.35	1.37	1.35	1.32	2.44	1.63	1.54	1.40	1.68	1.98	1.94	0.90	2.02	1.66	1.81	1.56	1.70	1.34	1.31	3.64	4.18	2.93	2.65	2.54	2.11	2.16	4.34	6.10	2.49	6.36	3.68			
V	2.75	3.07	2.96	2.36	1.75	1.10	1.56	1.99	2.20	2.24	2.42	2.14	2.4	2.4	1.40	0.90	0.65	1.05	0.61	1.50	1.58	14.3	11.4	12.1	8.21	9.40	9.66	13.8	11.8	5.84	8.74	6.01			
Cr	4.13	5.96	10.3	2.26	2.09	4.21	1.59	3.17	0.95	0.72	2.59	7.11	3.12	3.56	3.09	3.03	2.66	2.44	3.72	3.58	7.07	8.89	0.84	3.50	6.62	10.1	10.1	8.67	14.2	73.6	13.4	22.2			
Co	0.50	0.59	0.54	0.49	0.45	0.23	0.23	0.23	0.20	0.22	0.25	0.20	0.21	0.17	0.24	0.18	0.20	0.20	0.19	0.35	0.73	0.76	0.74	0.72	0.78	0.74	0.70	0.76	0.79	0.66	0.69	0.87			
Ni	0.13	-	0.19	0.13	0.19	0.17	0.01	0.20	0.09	0.09	0.24	0.09	0.06	0.32	-	0.27	0.13	0.22	0.22	-	0.25	0.45	0.29	0.21	0.48	0.31	0.24	0.35	0.41	0.40	0.37	0.48	0.26	0.39	0.52
Cu	0.85	0.83	0.77	0.72	0.79	0.70	0.68	0.78	0.81	0.76	0.82	1.95	0.73	0.95	0.82	0.77	0.82	0.84	0.92	1.11	0.92	0.67	1.02	0.88	1.04	1.13	1.01	1.14	1.06	1.25	1.61	0.78	2.15		
Zn	5.589	5.692	5.798	5.762	5.723	6.165	6.006	5.998	6.103	6.325	5.781	5.927	6.230	6.578	5.888	5.990	5.917	5.733	5.450	6.100	6.429	6.426	6.730	6.833	6.672	6.953	7.045	6.460	6.381	6.565	6.312	6.391	6.237	6.565	
Ca	8.94	8.69	10.6	10.2	9.73	9.78	10.1	10.0	10.6	10.7	10.0	12.6	10.0	9.67	10.5	9.79	9.77	9.07	11.0	11.6	11.1	9.92	10.2	10.1	10.5	11.1	11.6	11.1	10.8	10.9	10.1	10.9			
Rb	37.1	33.0	36.1	41.5	38.8	46.5	47.6	42.5	37.3	36.7	36.4	42.8	41.4	41.4	39.9	39.9	33.5	39.3	51.2	54.8	27.3	29.2	29.7	31.0	25.8	30.4	30.3	31.5	40.0	31.6	32.4	33.3			
Sr	0.23	0.55	0.21	0.04	0.06	0.13	0.02	0.05	0.15	0.15	0.53	4.84	0.05	0.05	0.07	0.13	0.11	1.81	1.58	0.57	0.50	0.33	0.30	0.29	0.21	0.31	0.66	1.6	1.5	1.98	0.84	1.85			
Y	0.86	16.9	1.13	0.39	0.44	0.45	0.29	0.53	26.7	23.6	18.4	0.84	0.46	0.36	0.40	0.45	2.90	5.37	0.68	0.55	0.43	0.42	0.38	0.38	0.34	5.27	0.88	13.4	49.3	3.06					
Zr	600	643	273	305	468	1270	962	897	828	845	815	796	31.0	646	872	851	820	816	823	86.8	86.6	1.00	106	138	145	198	59.4	137	100	279	318	105	292	265	
Nb	57.4	70.8	30.1	30.5	40.0	11.4	80.4	83.2	96.8	98.9	101	99.3	7.37	60.5	90.3	81.3	83.4	84.0	103	11.9	80.9	93.7	34.3	43.6	42.6	52.1	26.9	45.8	32.8	54.3	75.5	35.3	58.8		
Sn	450	431	295	277	334	260	250	251	242	247	25.6	195	240	236	243	241	322	332	358	390	453	466	628	305	371	312	662	704	326	696	623				
Cs	0.03	0.17	0.08	0.02	0.01	0.07	0.03	0.22	0.07	0.12	0.30	0.65	0.10	0.41	0.35	0.20	0.02	0.06	0.01	0.45	2.14	0.31	0.03	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ba	0.28	0.37	0.59	0.15	0.08	0.02	0.14	0.02	0.05	0.06	0.01	0.78	0.09	0.13	0.10	0.07	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
La	0.51	0.54	0.32	0.23	0.29	0.30	0.14	0.26	0.52	0.33	0.30	7.26	1.14	0.31	0.28	0.18	0.24	0.73	2.16	0.21	0.23	0.28	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13		
Ce	2.26	7.62	2.18	1.42	1.67	0.93	0.71	0.81	9.15	6.58	1.15	10.5	0.63	1.35	1.07	0.73	0.85	1.61	3.64	0.78	0.86	0.77	0.68	0.75	0.71	1.47	1.68	1.68	0.76	4.28	17.2	1.14	1.38	1.37	
Pr	0.29	1.12	0.54	0.25	0.31	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.18	0.13	0.10	0.12	0.16	0.37	0.13	0.11	0.12	0.14	0.13	0.26	0.10	0.31	0.16	0.85	3.75	0.28	0.25	0.29				
Nd	1.24	5.62	2.75	1.20	1.24	0.42	0.33	0.37	4.30	2.87	0.44	8.01	0.33	0.60	0.31	0.41	0.65	1.10	0.15	0.36	0.62	0.26	0.23	0.14	0.18	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17		
Ho	0.45	1.27	0.82	0.31	0.26	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04		
Eu	0.01	0.04	0.03	0.02	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Gd	0.20	1.37	0.54	0.23	0.20	0.09	0.06	0.11	0.13	0.12	0.16	0.10	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03														

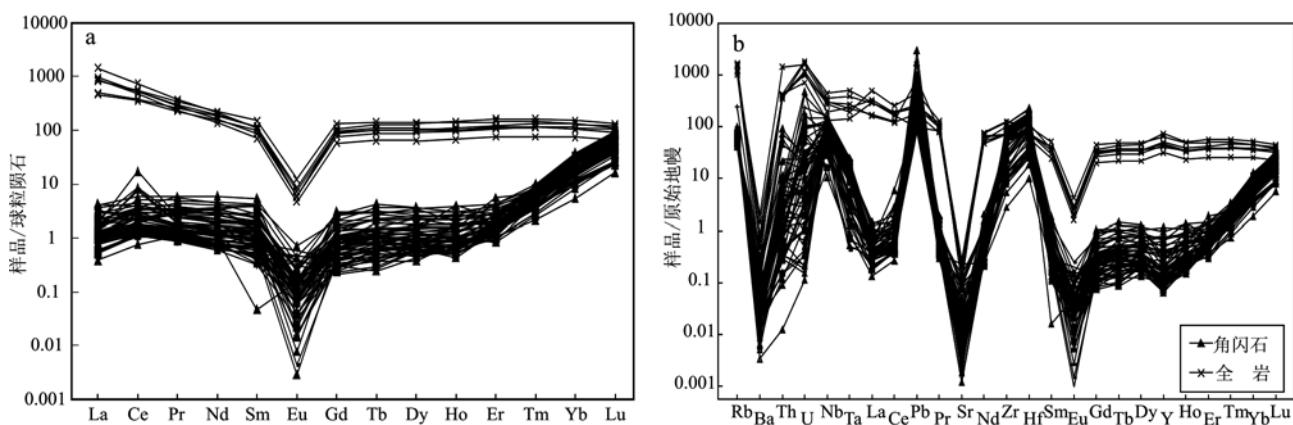


图 6 波孜果尔岩体角闪石稀土元素配分曲线(a)及微量元素蛛网图(b)(全岩数据引自 Huang et al., 2018; 球粒陨石及原始地幔标准值引自 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 6 Chondrite-normalized REE patterns (a) and primitive mantle-normalized trace element patterns of the amphibole from the Bozigu'er pluton (b) (the compositions of bulk rock after Huang et al., 2018; chondrite values and primitive mantle values after Sun and McDonough, 1989)

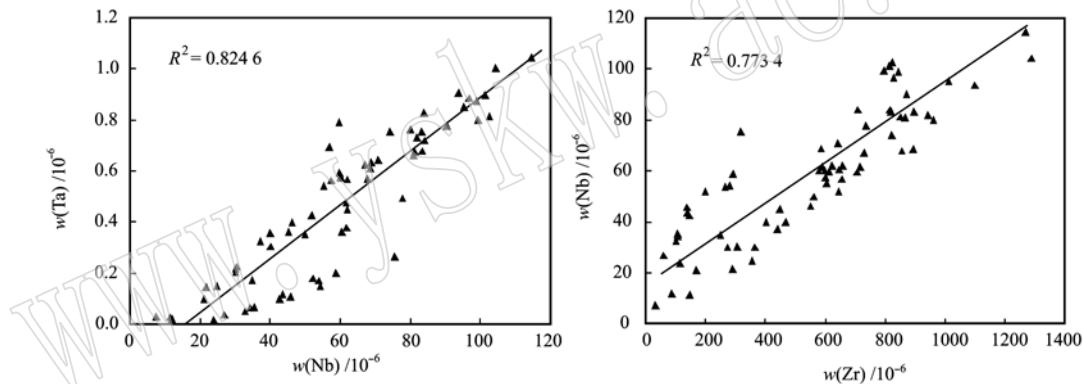


图 7 角闪石微量元素协变图
Fig. 7 Plots of trace elements of amphibole

表 3 角闪石从核部到边部电子探针剖面数据对比
Table 3 Comparison of EPMA analytical data for the amphibole from core to rim

点号	边		←		核		→		边		边		←		核		→		边	
	12-24	12-25	12-26	12-27	12-28	12-29	12-30	32-47	32-48	32-49	32-50	32-51	32-52	32-53						
SiO ₂	51.96	52.17	52.46	52.13	51.89	51.59	51.93	52.29	52.46	52.26	52.11	52.12	52.21	52.42						
TiO ₂	0.23	0.33	0.41	0.40	0.34	0.36	0.23	0.22	0.31	0.19	0.27	0.29	0.29	0.24						
Al ₂ O ₃	0.90	0.95	0.97	0.96	0.99	0.86	0.96	0.86	0.94	0.84	0.94	0.87	0.84	0.87						
TFeO	32.47	31.44	31.77	31.55	31.55	31.57	32.36	30.72	30.33	30.85	30.73	30.95	30.47	30.90						
MnO	0.88	0.98	0.92	0.95	0.95	0.89	0.84	0.99	0.93	1.04	1.02	1.08	1.11	1.03						
MgO	0.04	0.05	0.05	0.04	0.03	0.02	0.07	0.03	0.04	0.03	0.05	0.03	0.05	0.04						
CaO	—	—	—	0.01	—	—	—	0.01	—	—	0.02	0.05	0.09	0.03						
Na ₂ O	8.05	8.32	8.62	8.31	8.31	8.36	8.01	8.73	8.86	8.30	8.60	8.85	8.63	8.85						
K ₂ O	1.88	1.84	1.80	1.97	1.67	1.87	2.04	2.11	1.68	2.16	1.67	1.66	1.74	2.12						
F	1.68	2.42	2.55	2.11	2.39	2.35	2.17	2.38	2.47	2.19	2.45	2.56	1.90	2.52						
Cl	—	—	0.01	0.01	—	—	—	0.03	0.01	—	0.02	0.02	0.01	0.01						
Total	97.38	97.49	98.48	97.55	97.11	96.89	97.70	97.35	96.98	96.93	96.84	97.40	96.52	97.95						

注: 数据 12-24 ~ 12-30 对应图 5a, 32-47 ~ 32-53 对应图 5b。

铁(TiFeO 为 $28.0\% \sim 35.7\%$)、贫镁(MgO 为 $0.26\% \sim 0.67\%$)和铝(Al_2O_3 为 $6.23\% \sim 11.0\%$)、高氟(F 为 $1.68\% \sim 4.82\%$)的特征。值得注意的是 A 类黑云母和 B 类黑云母在成分上具有明显的差异(见图 3)。电子探针结果显示, A 类黑云母具有相对较高的 F 含量(A 类为 $3.81\% \sim 4.82\%$, B 类为 $1.68\% \sim 3.65\%$)和 SiO_2 含量(A 类为 $41.5\% \sim 43.3\%$, B 类为 $35.9\% \sim 38.5\%$), 相对较低的 TiFeO 含量(A 类为 $28.0\% \sim 31.4\%$, B 类为 $32.2\% \sim 35.7\%$)和 Al_2O_3 含量(A 类为 $6.45\% \sim 7.62\%$, B 类为 $9.70\% \sim 11.00\%$)。

本文根据林文蔚等(1994)提出的待定阳离子算法, 计算黑云母的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。利用路远发(2004)开发的 Geokit 软件以 11 个氧原子为基础对黑云母矿物化学式进行了计算, 数据显示金属原子数如下: Si 为 $3.23 \sim 3.66$, Al 为 $0.61 \sim 1.18$, Fe^{3+} 为 $0.16 \sim 0.19$, Fe^{2+} 为 $1.79 \sim 2.49$, K 为 $0.93 \sim 1.03$, 其它金属元素均低于 0.1。据 Rieder(1999)提出的黑云母命名法, 波孜果尔岩体所采样品中黑云母均属于铁云母(annite)。

3.2.2 黑云母微量元素特征

B 类黑云母具有明显低于 A 类黑云母的 Li、Zn、Rb 含量。如图 8 所示, Nb 在黑云母中的含量达到全岩含量的十余倍, 而在 A 类黑云母中的含量与 B 类黑云母相近(A 类平均为 1.258×10^{-6} , B 类为 1.449×10^{-6}); Ta 则表现出明显的差异, A 类黑云母中 Nb 含量平均为 6.17×10^{-6} , 与全岩相近, B 类平均为 50.1×10^{-6} , 显现为一定程度的富集。黑云母中的稀土元素含量很低, ΣREE 基本低于 1×10^{-6} , 许多元素都低于检测限(表 4)。

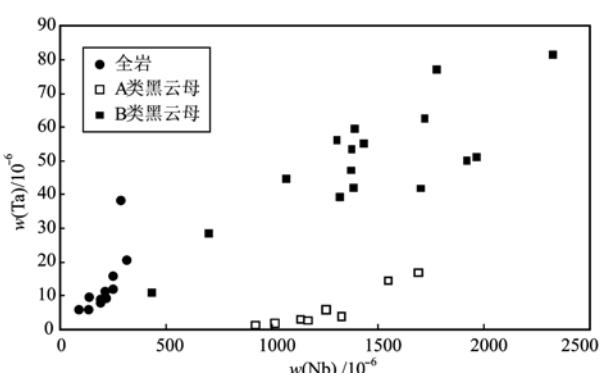


图 8 黑云母与全岩中 Ta-Nb 协变图

Fig. 8 Plot of Ta-Nb diagram for biotite and bulk rock

4 讨论

4.1 角闪石微量元素对岩浆结晶过程的记录

研究表明, 角闪石族矿物中微量元素组成可以视为岩浆成分和矿物结构(即其位置对特定尺寸和电荷的离子的偏好)的函数(Bottazzi *et al.*, 1999; Tiepolo *et al.*, 2000, 2007; Karin *et al.*, 2017)。

从微量元素图解看, 角闪石和全岩中的 Ba、Sr、Eu 明显负异常反映了斜长石在源区残留或早期发生了明显的分离结晶, 这与岩体中未发现斜长石的特征一致。与相关元素在全岩中的含量相比, 角闪石中明显较低的 Rb(角闪石平均 41.3×10^{-6} , 全岩平均 793×10^{-6})、U(角闪石平均 1.07×10^{-6} , 全岩平均 27.1×10^{-6})、Y(角闪石平均 15.4×10^{-6} , 全岩平均 218×10^{-6})以及稀土含量(角闪石中 ΣREE 平均为 24.3×10^{-6} ; 全岩中 ΣREE 平均为 1.982×10^{-6})是由于受到这些元素在角闪石中具有低相容性以及先于角闪石结晶的矿物导致这些元素从熔体脱离两方面影响。由于前 3 种元素在角闪石中均属于强不相容元素, 很难判断这种现象主要受哪方面影响, 但稀土元素之间的相容性差异提供了一种研究的可能。

根据 Karin 等(2017)的研究, 虽然稀土元素在角闪石中属于不相容元素, 但其配分模式受各稀土元素半径与角闪石中各位置的理想半径影响而产生不同。镧系元素 La 和 Ce, 它们的半径分别为 1.16 \AA 和 1.14 \AA , 和角闪石中 8 次配位的 B 位的理想半径最接近, 因此它们更容易被容入。离子半径在 0.86 \AA 至 0.94 \AA 之间的 HREE 与 6 次配位的 C 位相容, 并且随着原子序数增加, 其相容性呈指数增加。中稀土元素, 例如 Gd, 具有最低的表观分配系数, 因为它的半径与 B 和 C 位的理想半径相差最远, 所以较少地进入矿物晶格。因此在这种模式下角闪石的配分曲线会出现轻稀土和重稀土元素相比中稀土元素较富集的“似 U 型”曲线。然而波孜果尔岩体中的角闪石稀土元素配分曲线则显示不同: 重稀土元素随原子序数的增加, 相容性具有明显的上升趋势, 而轻稀土元素则没有因为 B 位的优先容入而相对富集(个别样品出现的 Ce 正异常很可能是激光打到了极微粒包裹体的原因)。这显示了轻稀土元素在角闪石结晶前从熔体中发生了分离, 而这种分离暗示着富轻稀土元素矿物的结晶(如独居石、氟碳铈矿等), 这种分离过程将在下文进一步讨论。

表4 波孜果尔岩体中黑云母的EPMA与LA-ICP-MS分析结果
Table 4 EPMA and LA-ICP-MS analytical data for the biotite of the Boziqu'er pluton

点号	B类黑云母												A类黑云母												
	22-1	22-2	22-3	22-4	22-5	22-6	26-7	26-8	26-9	26-10	26-11	26-12	26-13	26-14	26-15	26-16	38-17	31-18	31-19	31-20	31-21	31-22	31-23	31-24	
EPMA, $w_{\text{B}}/\%$																									
SiO ₂	38.02	38.41	38.14	38.52	37.64	38.74	35.92	37.08	37.53	37.65	37.37	37.37	37.29	37.37	37.51	43.32	43.20	41.98	41.53	43.03	42.98	42.82	42.96		
TiO ₂	1.63	1.46	1.67	1.76	1.85	1.70	1.67	2.07	1.80	2.26	2.04	1.99	1.92	1.08	1.48	1.61	2.98	2.31	2.53	2.58	2.57	1.96	2.63	1.89	
Al ₂ O ₃	9.86	9.74	9.95	9.92	9.70	10.20	10.60	10.90	11.00	10.80	10.80	10.80	9.75	10.00	10.00	6.58	6.45	7.62	7.06	6.71	6.93	6.99	6.23		
FeO	33.15	32.19	32.86	32.73	32.78	32.91	34.05	33.26	34.34	34.23	34.16	34.47	34.50	35.69	35.04	35.19	28.03	29.12	30.68	31.41	30.00	29.97	28.85	29.78	
MnO	0.60	0.58	0.60	0.60	0.65	0.60	0.81	0.81	0.75	0.72	0.69	0.68	0.96	0.94	0.93	1.25	1.29	1.21	1.28	1.23	1.26	1.45	1.36		
MgO	0.51	0.38	0.49	0.57	0.55	0.38	0.46	0.51	0.38	0.45	0.40	0.38	0.39	0.26	0.29	0.29	0.67	0.55	0.58	0.35	0.42	0.44	0.50	0.43	
CaO	0.06	0.03	0.08	0.09	0.04	—	—	0.02	—	—	0.01	—	0.02	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	
Na ₂ O	0.29	0.24	0.31	0.21	0.33	0.12	0.03	0.10	0.07	0.17	0.09	0.04	0.11	0.09	0.03	0.13	0.17	0.09	0.08	0.10	0.12	0.04	0.11	0.04	
K ₂ O	8.70	8.96	8.36	8.65	8.96	8.50	8.70	8.95	8.92	8.87	9.21	8.92	8.88	9.00	8.86	9.23	9.21	9.07	9.20	8.99	8.92	9.14	9.14		
F	3.65	2.91	3.45	3.45	3.04	3.14	2.48	2.65	2.20	2.26	1.68	2.39	2.85	2.66	2.53	2.57	4.62	4.59	4.28	3.81	4.55	4.80	4.04	4.82	
Cl	0.04	0.04	0.05	0.02	0.03	0.02	—	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	—	0.02	—	0.01	—	—	0.02	—	—	—	—	
Total	94.96	93.71	94.50	95.07	93.97	95.46	93.49	94.95	96.12	96.52	95.37	96.14	96.40	95.53	95.91	96.02	94.90	94.89	96.05	95.72	95.71	95.29	94.82	94.61	
LA-ICP-MS, 主量元素($w_{\text{B}}/\%$)、微量元素($w_{\text{B}}/10^{-6}$)																									
SiO ₂	38.13	37.83	37.81	37.40	36.62	38.01	36.49	36.15	36.16	35.94	35.49	36.38	36.48	36.02	36.92	36.84	43.06	43.03	40.84	40.68	42.39	43.16	42.84	42.30	
TiO ₂	1.77	1.82	1.79	2.00	1.89	2.11	1.95	2.22	2.03	2.07	2.24	2.31	2.36	0.87	1.57	1.76	3.20	2.33	2.52	2.58	2.48	2.23	2.79	2.27	
Al ₂ O ₃	10.93	11.00	10.97	11.22	10.97	10.87	11.94	11.88	11.97	11.74	11.92	11.60	11.94	10.53	10.64	10.59	7.41	7.04	8.04	7.73	7.24	6.89	7.76	7.26	
TFeO	35.11	35.31	35.32	35.39	36.72	35.07	35.93	36.04	36.18	36.66	36.78	36.21	35.69	38.77	36.97	36.84	30.08	31.16	32.87	33.39	31.95	31.54	30.16	32.22	
MnO	0.66	0.64	0.67	0.64	0.68	0.67	0.84	0.85	0.76	0.76	0.69	0.68	1.00	0.96	0.96	1.33	1.38	1.31	1.30	1.33	1.36	1.43	1.37		
MgO	0.33	0.31	0.29	0.27	0.31	0.35	0.38	0.41	0.37	0.40	0.45	0.26	0.30	0.30	0.64	0.54	0.38	0.41	0.48	0.52	0.56	0.45			
CaO	—	—	0.01	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	0.01	—	0.01	—	—	—	—	—	
Na ₂ O	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
K ₂ O	9.47	9.58	9.57	9.49	9.49	9.51	9.47	9.28	9.43	9.32	9.39	9.44	9.46	9.26	9.49	9.50	9.44	9.55	9.54	9.45	9.66	9.57	9.76	9.68	
Li	3.730	3.576	3.643	3.811	2.892	3.567	2.119	2.103	2.099	1.855	1.916	2.042	2.184	1.456	2.165	2.181	6.793	7.210	5.533	5.133	6.460	7.153	7.234	6.362	
Be	10.94	8.63	9.93	12.76	8.62	9.41	9.89	14.84	12.13	7.25	8.69	7.63	7.88	8.39	14.88	16.45	19.15	21.81	12.94	13.25	17.08	19.70	17.56	15.81	
Sc	2.39	2.44	2.08	2.23	2.31	1.86	1.77	1.88	1.80	1.85	1.81	1.89	1.73	1.91	1.95	0.45	0.31	0.33	0.31	0.23	0.25	0.28	0.28		
V	3.84	3.91	4.16	4.25	4.17	5.45	5.92	5.87	5.89	6.26	7.04	2.20	3.12	3.22	3.03	1.74	4.31	2.39	2.16	1.74	1.21	5.42			
Cr	7.35	2.61	2.44	15.74	7.68	3.81	2.46	3.16	2.87	2.78	2.07	2.09	6.90	6.20	5.50	2.96	3.77	4.41	3.29	10.78	4.41	2.87	2.39	3.66	
Co	1.23	1.20	1.17	1.20	1.31	1.22	1.52	1.61	1.64	1.57	1.53	1.58	1.64	1.28	1.36	1.38	1.78	1.34	1.47	1.57	1.43	1.27	1.61	1.37	
Ni	0.29	0.39	0.45	0.23	0.66	0.20	0.28	0.27	0.61	0.51	0.48	0.46	0.33	0.26	0.20	0.34	0.32	0.13	0.01	0.39	0.34	0.30	—	0.23	
Cu	0.71	0.13	—	0.08	0.27	0.01	0.41	2.42	0.15	0.28	0.73	0.35	0.46	0.14	0.05	0.22	0.38	0.17	1.06	—	0.13	0.20	0.13		

续表 4
Continued Table 4

点号	B类黑云母												A类黑云母											
	22-1	22-2	22-3	22-4	22-5	22-6	26-7	26-8	26-9	26-10	26-11	26-12	26-13	26-14	26-15	26-16	38-17	31-18	31-19	31-20	31-21	31-22	31-23	31-24
Zn	7.009	6.998	7.066	6.492	6.595	6.224	6.865	6.665	6.970	7.085	7.159	6.932	6.807	8.079	7.424	7.351	14.427	12.805	11.169	11.983	11.294	11.311	11.919	11.517
Ca	72.51	78.64	75.80	75.91	88.36	83.01	79.97	86.53	86.49	88.33	83.10	95.98	94.05	77.98	78.72	67.65	52.06	72.49	73.77	60.30	54.40	70.04	61.27	
Rb	4.285	4.338	4.368	4.229	4.849	4.208	3.399	4.480	3.903	4.033	3.475	3.444	3.617	5.598	3.587	3.756	4.647	5.514	6.155	6.183	4.857	5.355	4.918	4.838
Sr	1.08	0.58	0.06	0.20	0.37	0.30	0.42	0.31	0.28	2.23	0.38	0.74	1.01	0.24	0.14	0.04	0.38	0.38	0.19	0.31	0.06	0.05	0.13	0.09
Y	0.34	0.01	-	-	0.03	0.01	0.92	0.25	0.64	6.17	1.70	2.47	2.28	0.16	0.04	0.01	0.10	0.02	0.07	-	0.01	0.05	0.07	
Zr	0.47	0.29	-	-	0.93	0.12	0.08	0.02	0.05	0.10	0.05	0.02	0.83	0.90	0.24	0.09	0.02	0.09	0.03	0.18	0.01	0.01	0.11	0.06
Nb	1.919	1.700	1.964	2.325	1.373	1.719	1.391	1.777	1.306	1.432	1.376	1.067	702	432	1.321	1.385	1.135	1.690	1.256	923	1.171	1.548	1.329	1.013
Sn	193	184	207	221	170	162	182	197	197	183	185	156	148	141	217	186	6.83	11.6	8.13	6.38	8.7	12.1	9.15	8.76
Cs	930	782	609	493	803	1.384	534	437	550	459	531	420	388	1074	542	1096	432	440	734	733	460	428	456	462
Ba	23.37	24.59	26.95	21.27	41.00	30.94	67.87	36.06	43.44	57.87	44.52	79.32	72.72	171.52	25.42	27.24	19.62	22.05	137.73	134.71	21.99	22.47	21.58	24.55
La	0.14	0.02	-	0.02	0.03	0.04	0.07	0.01	0.03	0.32	0.07	0.11	0.13	0.24	-	-	0.05	0.10	0.02	0.02	0.05	0.07	0.05	0.03
Ce	0.16	0.01	0.01	0.02	0.05	0.03	0.05	0.02	0.03	0.29	0.05	0.02	0.35	0.34	0.01	-	0.10	0.19	0.05	0.07	0.09	0.15	0.12	0.07
Pr	0.04	-	-	0.01	-	-	0.02	-	0.01	0.12	0.03	0.05	0.06	0.04	-	-	0.01	0.02	-	-	0.01	0.01	0.01	0.01
Nd	0.21	0.01	0.02	0.03	0.10	0.06	0.16	0.04	0.09	0.89	0.15	0.28	0.36	0.20	0.02	-	0.02	0.09	0.02	0.08	0.02	0.03	0.04	0.01
Sm	0.04	0.01	0.02	-	-	0.02	0.11	0.04	0.03	0.52	0.09	0.19	0.21	0.02	-	-	0.01	0.02	-	0.01	-	-	-	-
Eu	-	-	0.01	-	-	-	0.01	-	-	0.02	-	0.01	0.01	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-
Gd	0.10	-	-	0.02	-	-	0.17	0.07	0.08	1.15	0.29	0.43	0.48	0.04	-	-	0.01	0.01	0.04	-	0.01	-	-	0.03
Tb	0.01	-	-	-	-	0.04	0.01	0.02	0.27	0.08	0.09	0.08	0.01	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	0.01	
Dy	0.12	-	-	-	-	0.01	-	0.25	0.07	0.13	1.72	0.46	0.66	0.72	0.02	0.01	-	-	0.03	0.02	0.02	-	0.02	0.02
Ho	0.03	-	-	-	-	-	0.06	0.01	0.04	0.40	0.07	0.14	0.17	0.01	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	0.01
Er	0.09	-	-	-	0.01	-	0.20	0.04	0.09	1.09	0.23	0.37	0.43	0.01	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02
Tm	0.01	-	-	-	-	-	0.02	-	0.01	0.13	0.04	0.06	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01
Yb	0.09	-	-	-	-	-	0.12	0.01	0.07	0.71	0.14	0.26	0.47	0.02	0.01	-	-	-	-	0.01	-	-	-	0.04
Lu	0.01	-	-	-	-	-	0.01	-	0.01	0.09	0.02	0.03	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01
Hf	0.01	0.02	-	-	0.11	0.02	0.01	-	0.01	0.01	-	-	0.11	0.08	0.02	0.01	0.01	-	0.02	0.02	-	0.01	-	0.02
Ta	50.08	41.87	51.08	81.55	47.19	62.56	59.46	77.14	56.14	55.10	53.51	44.81	28.46	10.96	39.35	42.09	2.94	16.79	5.77	1.28	2.61	14.46	3.75	1.73
Pb	114.75	11.56	7.18	8.04	9.34	11.55	100.39	156.03	154.59	162.68	166.04	135.54	132.52	82.88	120.94	105.76	43.97	59.88	43.79	44.70	29.39	38.26	51.99	30.04
Th	41.36	1.01	0.15	0.43	1.52	1.21	0.24	0.04	0.43	0.30	0.08	0.03	5.08	5.14	0.24	0.06	0.10	0.68	0.27	0.67	0.02	0.03	0.68	0.11
U	42.73	0.83	0.24	0.96	0.98	1.31	0.19	0.07	0.17	0.03	0.18	0.26	2.96	0.56	0.06	0.02	0.16	0.06	0.24	-	0.01	0.13	0.03	

4.2 氟在岩浆演化过程中的地球化学行为

成岩成矿过程受到岩浆物理化学性质的制约,要使岩浆演化不断富集 Nb、Ta 等稀有金属最终成矿,需要熔体对这些元素具有足够强的容纳能力。在长英质熔体中,Nb、Ta 等稀有金属元素进入熔体结构的能力取决于熔体中与它们相结合的非桥氧(NBO)的数量(Lichtervelde *et al.*, 2011)。长英质熔体中氟能通过置换 O 的形式形成 AlF_6^{3-} [反应式为: $3(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8 + 6\text{F} - 3\text{O} = (\text{Na}, \text{K})_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{SiO}_2$]破坏原本作为成网离子的 $[\text{AlO}_2]^-$ 四面体,使 Al^{3+} 作为变网离子存在于熔体中,从而解聚熔体,非桥氧数(NBO)增加(Mysen, 1990; Keppler, 1993)。波孜果尔岩体的母岩浆起源于富氟、碱、高场强元素和稀有稀土元素的地壳源区的中等程度的部分熔融(Huang *et al.*, 2014, 2018),富稀有稀土元素的源区为岩体成矿提供了充足的物质来源,而富氟、富碱的特征则使岩浆演化晚期直至氟化物熔体最终出溶之前主要的稀有金属元素,如 Nb-Ta-Zr 和稀土元素,仍然存在于熔体中。

F 在大多数矿物相和水溶液中是高度不相容的,但在含水(OH^-)矿物相中却具有不同程度的相容性(Agangi *et al.*, 2010)。根据前人对 F 分配系数的实验研究成果,氟在角闪石和黑云母中具有较高的分配系数(Latourette *et al.*, 1995; Lienhager and London, 1997)。因此角闪石和黑云母中的 F 含量能较好地反映其结晶时对应熔体中的 F 含量。

波孜果尔样品中的电子探针分析结果显示,较早结晶的 B 类黑云母(平均 4.44%)具有明显高出较晚结晶的 A 类黑云母(平均 2.74%)中的 F 含量(图 9)。这进一步验证了岩浆在结晶过程中,随着长石、石英等不含 F 矿物相的结晶,熔体中的 F 在不断富集。然而角闪石的 F 含量却并没有显示明显的差异,这暗示在角闪石开始结晶时,岩浆中的 F 很可能已达到饱和。F 的饱和致使萤石分散状结晶,在此过程中萤石晶体周边的非桥氧数迅速下降,使得稀有金属矿物开始结晶。相比 Nb、Ta 等元素,硅酸盐熔体中 Zr 浓度较高(全岩 Zr 平均 965×10^{-6} , Nb 平均 200×10^{-6} , Ta 平均 10.6×10^{-6}),使得迅速过饱和条件下锆石的晶出最为显著。随着结晶的进行,最终稀有金属矿物及稀土矿物均呈填隙状充填在矿物间隙中(图 2f)。

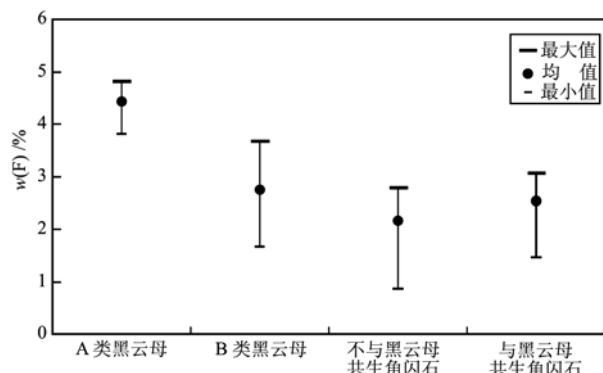


图 9 黑云母和角闪石中的 F 含量对比

Fig. 9 Comparison of F content in biotite and amphibole

4.3 岩浆结晶中 Nb、Ta 的分配

铌和钽极其相似的性质使得 Nb/Ta 值的变化能够记录岩石或矿物在形成过程中 Nb-Ta 的分馏过程(Xiao *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2008; Lichtervelde *et al.*, 2011; Huang *et al.*, 2012)。波孜果尔岩体中 Nb、Ta 的富集(Nb 含量为 $92.4 \times 10^{-6} \sim 317 \times 10^{-6}$, 平均 201×10^{-6} , Ta 含量为 $5.92 \times 10^{-6} \sim 20.5 \times 10^{-6}$, 平均 10.7×10^{-6})以及明显高于 Jochum 等(1986)所测球粒陨石 17.57 的 Nb/Ta 值(平均 19.5),主要受控于它们在常见造岩矿物中较强的不相容性及其相容性差异引起的 Nb-Ta 分馏过程,这也反映了波孜果尔岩体的母岩浆经历了高度分异和演化(Stepanov and Hermann, 2013; Huang *et al.*, 2014)。相比全岩,角闪石和黑云母中超高的 Nb/Ta 值(角闪石 Nb/Ta 值为 $75.2 \sim 1368$, 平均 208; 黑云母 Nb/Ta 值为 $23.0 \sim 720$, 平均 142),则记录了岩浆结晶过程中 Nb、Ta 在矿物相中的进一步显著分馏,这为重建岩浆结晶过程与 Nb、Ta 分配过程提供了依据。

根据前人测定的熔体-矿物分配系数(图 10),在绝大多数主要矿物中 Nb 均比 Ta 更相容,即随着结晶的进行,岩浆中的 Nb/Ta 值会不断降低,并且在矿物中记录下这种变化趋势。然而波孜果尔岩体中角闪石中显著高于全岩的 Nb/Ta 值以及较晚结晶的 A 类黑云母显著高于较早结晶的 B 类黑云母中的 Nb/Ta 值(图 11),说明在结晶过程中必定存在其他地球化学过程,导致 Ta 从熔体中分离。

Ta 从熔体中分离可能存在两种形式:一种为 Ta 以气热相形式带出,另一种为富 Ta 矿物相的结晶。实验研究显示,Ta 从熔体或从液相转入气热相的能

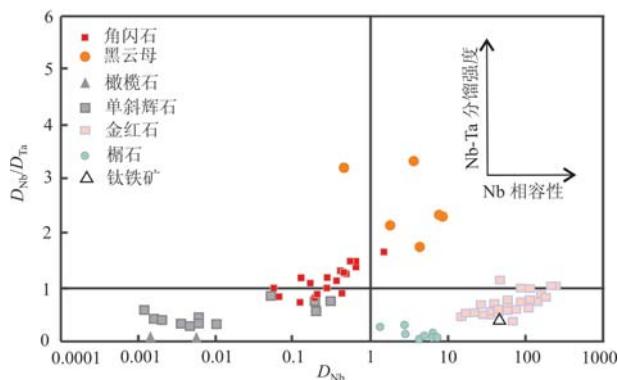


图 10 矿物中 Nb、Ta 的分配系数(转绘自 Stepanov *et al.*, 2012)

Fig. 10 Partition coefficients for Nb and Ta in minerals (modified after Stepanov *et al.*, 2012)

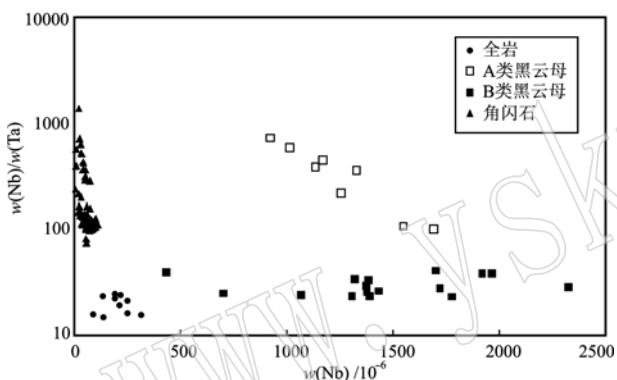


图 11 黑云母、角闪石以及全岩中 Nb/Ta 比值对比
Fig. 11 Comparison of Nb/Ta ratios in biotite, amphibole and bulk rock

力强于 Nb ($D_{Ta}^{L/m} = 0.01 \sim 0.14$, $D_{Nb}^{L/m} = 0.004 \sim 0.015$), 且碱金属 Li、Na 的氟化物均有利于 Ta 在气热相中富集(王玉荣等, 1979, 1992)。波孜果尔岩体中较高的 Na、F 含量(Na_2O 平均为 6.37%, F 平均为 3.815×10^{-6})为这一过程提供了条件, 且角闪石中大量存在的包裹体也暗示了晚期岩浆挥发分饱和。然而, $D_{Ta}^{L/m}$ 和 $D_{Nb}^{L/m}$ 数值较小决定了分配到气热相的 Nb、Ta 总体较少, 绝大部分 Nb 和 Ta 仍留在熔体中。因此气热相的分离虽然可以升高熔体中的 Nb/Ta 值, 但这一因素所导致的分馏强度不大。另一方面, 在波孜果尔岩体中, 含铌钽矿物主要为锆石、独居石、烧绿石、星叶石等, 尚未发现独立 Ta 矿物(如钽铁矿、细晶石等)的存在。由于独居石、烧绿石、星叶石中主要含 Nb, 且矿物数量占比较低, 因此本文重点讨论锆石。根据 Huang 等(2018)对波孜果尔岩体

中锆石的研究, 锆石中 Nb/Ta 值平均为 3.7, 明显低于全岩中的 Nb/Ta 值, 这与 Mahood 等(1983)实验测定的锆石中较高的 Ta 分配系数(40.2 ~ 54.8)相一致。另外基于 Huang 等(2018)对锆石的分类, 笔者发现早期结晶(结晶于挥发分不饱和熔体中)的 I 类锆石 Ta 含量较低(平均为 9.47×10^{-6})且数量较少(约占 12%), 而晚期结晶(部分富含包裹体, 暗示结晶于挥发分的饱和的环境中)的 II 类和 III 类锆石 Ta 含量明显较高(平均为 79.7×10^{-6})且数量较多(约占 88%), 这暗示着岩浆结晶过程中随着主要矿物的结晶 Ta 在熔体中富集, 且岩浆在挥发分饱和的晚期锆石大量结晶导致大量 Ta 从熔体中结晶分离, 这一过程与上文中讨论的 F 的饱和导致稀有稀土金属矿物大量结晶相一致。

由此, 本文认为波孜果尔岩体经历了以下成岩成矿过程: 由于岩浆高氟、贫水的特点(尹京武等, 2013; Huang *et al.*, 2014), 使得岩浆中含水暗色矿物、富稀土及稀有金属矿物较晚结晶。Nb、Ta 在长石石英中高度不相容性以及氟的作用, 使得早期长石石英的结晶过程中熔体中的 Nb、Ta 含量不断上升。B 类黑云母较早结晶而显示较低的 F 含量, 随后岩浆中 F 达到饱和, 伴随萤石的结晶, 富稀有金属矿物(尤其是锆石)及稀土矿物发生过饱和而大量结晶(如图 2f)。挥发分的饱和, 加之温度进一步降低使得角闪石与 A 类黑云母同时结晶, 最终岩浆固结。由于矿物晶体的大小主要受控于岩浆中挥发分含量(Nabelek and Sirbescu, 2010), 使得角闪石颗粒明显大于早期结晶的长石、石英及云母等, 且稀土矿物的大量结晶, 使得角闪石中稀土含量相对于全岩表现为数量级的亏损(图 6a)。这一过程中 Nb、Ta 主要存在于黑云母、锆石、独居石、烧绿石、星叶石等矿物中。主要矿物及大部分副矿物中均高于全岩的 Nb/Ta 值这一不平衡的现象主要受控于挥发分的带出以及锆石的结晶, 尤其是 F 饱和导致的锆石大量结晶。

5 结论

(1) 波孜果尔岩体中的角闪石主要为亚铁钠闪石, 呈填隙状分布, 成分上富 Na 和 Fe 而相对贫 Ca、Mg 和 Ti, 角闪石颗粒内成分较均一, 显示为最晚期结晶的主要矿物。花岗岩中角闪石对轻稀土相对较高的相容性与波孜果尔岩体中角闪石轻稀土元素的亏损对比, 揭示了角闪石结晶前富轻稀土矿物的结

晶分离。波孜果尔岩体中的黑云母主要为铁云母, 总体具有富 Fe、高 F、贫 Mg 和 Al 的特征。根据镜下特征, 可分为 A 类黑云母(与角闪石共生)与 B 类黑云母(不与角闪石共生)。A 类黑云母具有较高的 F、SiO₂ 含量和相对较低的 TFeO、Al₂O₃ 含量, 反映了 A 类黑云母相对 B 类黑云母更晚结晶。

(2) 长英质熔体中的氟能解聚熔体以增加熔体中的非桥氧数, 从而增强 Nb、Ta 等稀有金属元素进入熔体结构的能力。波孜果尔岩体岩浆源区富稀有稀土金属的性质为岩体成矿提供了物质来源, 而富氟的特点使成矿元素能在熔体中不断富集。角闪石和黑云母中 F 含量的变化记录了岩浆中 F 含量的演化趋势: A 类黑云母明显高出 B 类黑云母中的 F 含量反映岩浆结晶过程中 F 含量的不断富集, 而角闪石中较稳定的 F 含量反映在角闪石结晶时 F 已经达到饱和, 揭示了角闪石结晶前氟饱和引起的稀有稀土金属矿物大量结晶过程。

(3) 波孜果尔岩体结晶过程中熔体的 Nb、Ta 含量随着石英、长石等主要矿物的结晶而富集, 伴随着熔体氟的饱和以稀有稀土金属矿物形式结晶分离, 最终 Nb、Ta 主要赋存于黑云母、锆石、独居石、烧绿石、星叶石等矿物中。主要矿物及大部分副矿物中均高于全岩的 Nb/Ta 值产生了元素不平衡的现象, 可能存在两种情况使 Ta 从岩浆中分离: 岩浆气热相对 Ta 的带出; F 的饱和促使锆石大量结晶, 大量 Ta 随锆石结晶分离。

致谢 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源实验室杨水源副教授和合肥工业大学汪方跃副研究员分别为开展电子探针和 LA-ICP-MS 成分分析提供了宝贵的支持和协助, 两位匿名审稿人对本文提出了宝贵的修改意见, 在此一并致谢。

References

- Agangi A, Kamenetsky V S and McPhie J. 2010. The role of fluorine in the concentration and transport of lithophile trace elements in felsic magmas: Insights from the Gawler Range Volcanics, South Australia [J]. *Chemical Geology*, 273(3~4): 314~325.
- Bottazzi P, Tiepolo M, Vannucci R, et al. 1999. Distinct site preferences for heavy and light REE in amphibole and the prediction of Amph/LDREE [J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 137(1~2): 36~45.
- Chen Fuwen, Li Huaqin and Lu Yuanfa. 2002. Temporal and spatial patterns of mineralization of rare-earth metal deposits in Xinjiang [J]. *Acta Geologica Sinica*, 76(4): 565 (in Chinese).
- Czamanske G K and Dillet B. 1988. Alkali amphibole, tetrasilicic mica, and sodic pyroxene in peralkaline siliceous rocks, Questa Caldera, New Mexico [J]. *Age*, 288: 358~392.
- Hawthorne F C. 1976. The crystal chemistry of amphiboles: The structure and chemistry of arfvedsonite [J]. *Canadian Mineralogist*, 14: 346~356.
- Hawthorne F C, Oberti R, Harlow G E, et al. 2012. Nomenclature of the amphibole supergroup [J]. *American Mineralogist*, 97: 2 031~2 048.
- Hawthorne F C, Ungarotti L, Oberti R, et al. 1993. Li: An important component in igneous alkali amphiboles [J]. *American Mineralogist*, 78(7~8): 733~745.
- Hedenquist J W. 2010. Melt inclusions in plutonic rocks [J]. *Geofluids*, 7(4): 470~471.
- Herrmann W and Berry R F. 2002. MINSQ-a least squares spreadsheet method for calculating mineral proportions from whole rock major element analyses [J]. *Geochemistry Exploration Environment Analysis*, 2(4): 361~368.
- Huang H, Wang T, Zhang Z, et al. 2018. Highly differentiated fluorine-rich, alkaline granitic magma linked to rare metal mineralization: A case study from the Bozigu'er rare metal granitic pluton in South Tianshan Terrane, Xinjiang, NW China [J]. *Ore Geology Reviews*, 96: 146~163.
- Huang H, Zhang Z, Santosh M, et al. 2014. Geochronology, geochemistry and metallogenetic implications of the Bozigu'er rare metal-bearing peralkaline granitic intrusion in South Tianshan, NW China [J]. *Ore Geology Reviews*, 61: 157~174.
- Huang J, Xiao Y, Gao Y, et al. 2012. Nb-Ta fractionation induced by fluid-rock interaction in subduction-zones: constraints from UPH eclogite- and vein-hosted rutile from the Dabie orogen, central-eastern China [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 30(8): 821~842.
- Jochum K P, Seufert H M, Spettel B, et al. 1986. The solar-system abundances of Nb, Ta, and Y, and the relative abundances of refractory lithophile elements in differentiated planetary bodies [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(6): 1 173~1 183.
- Karin S, Anthony E, Williams J, et al. 2017. The amphiboles of the REE-rich A-type peralkaline Strange Lake pluton—Fingerprints of magma evolution [J]. *Lithos*, 288~289: 156~174.
- Keppler H. 1993. Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks [J]. *Contributions to Miner-*

- alogy & Petrology, 114(4): 479 ~ 488.
- Latourette T, Hervig R L and Holloway J R. 1995. Trace element partitioning between amphibole, phlogopite, and basanite melt[J]. Earth & Planetary Science Letters, 135(1 ~ 4): 13 ~ 30.
- Lchenhower J P and London D. 1997. Partitioning of fluorine and chlorine between biotite and granitic melt: experimental calibration at 200 MPa H₂O[J]. Contributions to Mineralogy & Petrology, 127(1 ~ 2): 17 ~ 29.
- Leake B E. 2004. Nomenclature of amphiboles: Additions and revisions to the International Mineralogical Association's 1997 recommendations[J]. Mineralogical Magazine, 68(1): 209 ~ 215.
- Leake B E, Woolley A R, Arps C E S, et al. 1997. Nomenclature of amphiboles[A]. Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names[C]. International Conference on Formal Concept Analysis. Springer Berlin Heidelberg, 181 ~ 196.
- Li J, Huang X L, He P L, et al. 2015. In situ analyses of micas in the Yashan granite, South China: Constraints on magmatic and hydrothermal evolutions of W and Ta-Nb bearing granites[J]. Ore Geology Reviews, 65: 793 ~ 810.
- Li Jinyi, He Guoqi, Xu Xin, et al. 2006. A preliminary discussion on the crustal structure and formation process in northern Xinjiang and adjacent areas[J]. Acta Geologica Sinica, 80(1): 148 ~ 168 (in Chinese with English abstract).
- Lichtervelde M V, Grégoire M, Linnen R L, et al. 2008. Trace element geochemistry by laser ablation ICP-MS of micas associated with Ta mineralization in the tanco pegmatite, manitoba, Canada[J]. Contributions to Mineralogy & Petrology, 155(6): 791 ~ 806.
- Lichtervelde M V, Holtz F, Dzony W, et al. 2011. Incorporation mechanisms of Ta and Nb in zircon and implications for pegmatitic systems [J]. American Mineralogist, 96(7): 1 079 ~ 1 089.
- Lin Desong. 1994. Rare earth deposits related to alkaline granite[J]. Minerals and Geology, 8(6): 401 ~ 406 (in Chinese).
- Lin Wenwei and Peng Lijun. 1994. Estimation of Fe³⁺ and Fe²⁺ in amphibole and biotite from electron microprobe analysis data[J]. Journal of Jilin University, 24(2): 155 ~ 162 (in Chinese).
- Liu Chunhua. 2011. Geochemical Characteristics of A-type Granitoids in Bozigu'er, Baicheng County, Xinjiang[D]. China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Liu Chunhua, Wu Cailai, Gao Yuanhong, et al. 2014. Zircon LA-ICP-MS U-Pb dating and Lu-Hf isotopic system of A-type granitoids in South Tianshan, Baicheng County, Xinjiang[J]. Acta Petrologica Sinica, 30(6): 1 595 ~ 1 614 (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- abstract).
- Liu Chunhua, Yin Jingwu, Wu Cailai, et al. 2012. Mineralogy of the A-type granitoids of Bozigu'er in Baicheng County, Xinjiang, and temperature conditions for magma formation[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 31(4): 589 ~ 602 (in Chinese with English abstract).
- Lu Yuanfa. 2004. Geokit: A geochemical tool package built with Visual Basic[J]. Geochimica, 33(5): 459 ~ 464 (in Chinese).
- Mahood G and Hildreth W. 1983. Large partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47(1): 11 ~ 30.
- Mysen B O. 1990. Relationships between silicate melt structure and petrologic processes[J]. Earth Science Reviews, 27(4): 281 ~ 365.
- Nabelek P I and Sirbescu M L C. 2010. The rôle of H₂O in rapid emplacement and crystallization of granite pegmatites: resolving the paradox of large crystals in highly undercooled melts[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 160(3): 313 ~ 325.
- Rieder M. 1999. Nomenclature of the Micas[J]. Bulletin of Mineralogy Petrology & Geochemistry, 63(2): 267 ~ 296.
- Shao Xingkun, Yin Jingwu, Yang Haitao, et al. 2011. Application of electron probe in the study of Baicheng alkaline granite burnt in Xinjiang[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 30(6): 521 ~ 526 (in Chinese with English abstract).
- Stepanov A S and Hermann J. 2013. Fractionation of Nb and Ta by biotite and phengite: Implications for the "missing Nb paradox"[J]. Geology, 41(3): 303 ~ 306.
- Stepanov A S, Hermann J, Rubatto D, et al. 2012. Experimental study of monazite/melt partitioning with implications for the REE, Th and U geochemistry of crustal rocks[J]. Chemical Geology, s300 ~ 301(2): 200 ~ 220.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. Geological Society, 42: 313 ~ 345.
- Tiepolo M, Oberti R, Zanetti A, et al. 2007. Trace-element partitioning between amphibole and silicate melt[J]. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 67(1): 417 ~ 451.
- Tiepolo M, Vannucci R, Oberti R, et al. 2000. Nb and Ta incorporation and fractionation in titanian pargasite and kaersutite: Crystal-chemical constraints and implications for natural systems[J]. Earth & Planetary Science Letters, 176(2): 185 ~ 201.
- Wang Yurong, Gu Fu and Yuan Ziqiang. 1992. Nb-Ta partition coefficients and hydrolysis experiments and their application in mineralization[J]. Geochimica, 21(1): 55 ~ 62 (in Chinese).
- Wang Yurong, Li Jiatian, Lu Jialan, et al. 1979. Discussion on the geo-

- chemical mechanism of the Nb-Ta mineralization in the later crystallization process of granite granules [J]. *Geochemistry*, 8(4): 283 ~ 291 (in Chinese).
- Xiao Y, Sun W, Hoefs J, et al. 2006. Making continental crust through slab melting: constraints from niobium-tantalum fractionation in UPH metamorphic rutile [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18): 4 770 ~ 4 782.
- Yin Jingwu, Shao Xingkun, Yang Haitao, et al. 2013. Radioactive mineral characteristics of Boziguo'er alkaline rocks in Baicheng, Xinjiang [J]. *Mineral Deposits*, 32(2): 337 ~ 352 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Z M, Shen K, Sun W D, et al. 2008. Fluids in deeply subducted continental crust: petrology, mineral chemistry and fluid inclusion of UPH metamorphic veins from the sulu orogen, eastern China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(13): 3 200 ~ 3 228.
- 附中文参考文献**
- 陈富文, 李华芹, 路远发. 2002. 新疆稀有-稀土金属矿床成矿作用时空规律 [J]. 地质学报, 76(4): 565.
- 李锦铁, 何国琦, 徐新, 等. 2006. 新疆北部及邻区地壳构造格架及其形成过程的初步探讨 [J]. 地质学报, 80(1): 148 ~ 168.
- 林德松. 1994. 与碱性花岗岩有关的稀有稀土矿床 [J]. 矿产与地质, 8(6): 401 ~ 406.
- 林文蔚, 彭丽君. 1994. 由电子探针分析数据估算角闪石、黑云母中的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} [J]. 长春地质学院学报, 24(2): 155 ~ 162.
- 刘春花. 2011. 新疆拜城县波孜果尔 A 型花岗岩类岩石地球化学特征 [D]. 中国地质大学(北京).
- 刘春花, 吴才来, 郁源红, 等. 2014. 南天山拜城县波孜果尔 A 型花岗岩类锆石 U-Pb 定年及其 Lu-Hf 同位素组成 [J]. 岩石学报, 30(6): 1 595 ~ 1 614.
- 刘春花, 尹京武, 吴才来, 等. 2012. 新疆拜城县波孜果尔 A 型花岗岩类矿物学特征及岩浆形成的温度条件 [J]. 岩石矿物学杂志, 31(4): 589 ~ 602.
- 路远发. 2004. Geokit: 一个用 vba 构建的地球化学工具软件包 [J]. 地球化学, 33(5): 459 ~ 464.
- 邵兴坤, 尹京武, 杨海涛, 等. 2011. 电子探针在新疆拜城碱性花岗岩烧绿石研究中的应用 [J]. 电子显微学报, 30(6): 521 ~ 526.
- 王玉荣, 顾复, 袁自强. 1992. Nb、Ta 分配系数和水解实验研究及其在成矿作用中的应用 [J]. 地球化学, 21(1): 55 ~ 62.
- 王玉荣, 李加田, 卢家烂, 等. 1979. 花岗岩浆结晶过程晚期铌、钽富集成矿的地球化学机理探讨 [J]. 地球化学, 8(4): 283 ~ 291.
- 尹京武, 邵兴坤, 杨海涛, 等. 2013. 新疆拜城波孜果尔碱性岩中副矿物的特征 [J]. 矿床地质, 32(2): 337 ~ 352.