

江西宜春黄玉-锂云母花岗岩中的铍矿化作用： 铍磷酸盐矿物组合*

车旭东¹ 王汝成^{1**} 胡欢¹ 张文兰¹ 黄小龙²

CHE XuDong¹, WANG RuCheng^{1**}, HU Huan¹, ZHANG WenLan¹ and HUANG XiaoLong²

1. 南京大学地球科学系 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210093

2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

1. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2007-01-18 收稿, 2007-05-24 改回.

Che XD, Wang RC, Hu H, Zhang WL and Huang XL. 2007. Beryllium mineralization in the Yichun topaz-lepidolite granite, Jiangxi: Associations of beryllium phosphate minerals. Acta Petrologica Sinica, 23(6):1552 – 1560

Abstract The famous Yichun topaz-lepidolite granite is characterized by its high P_2O_5 contents of average 0.56%. Its whole-rock Be contents are generally higher than 100×10^{-6} , the highest reaches 720×10^{-6} , indicating this granite belongs to the Be-mineralized granite. Systematic electron-microprobe study was carried out on the beryllophosphates and other associated phosphate minerals in the Yichun topaz-lepidolite granite. Beryllium minerals in the granite include mostly hydroherderite ($BeO = 15\% \sim 16\%$), and rarely beryllonite, which appear as intergranular accessory minerals in the middle facies of the granite. Coexisting phosphates include fluorapatite, amblygonite and brazilianite, indicating that Be mineralization took place in P_2O_5 -saturated melt. Therefore, it is suggested that beryllium speciation as phosphate rather than silicate in the Yichun granite is mainly controlled by relatively higher activity of P than that of Si during the crystallization course of this F-rich, peraluminous and perphosphorus granite. Phosphorus is favorable as network-forming cation to combine with Be, inducing crystallization of herderite or beryllonite if Be is available.

Key words Hydroherderite, Beryllonite, Phosphates, P-rich granite, Yichun topaz-lepidolite

摘要 江西宜春黄玉-锂云母花岗岩是著名的稀有金属花岗岩, P_2O_5 含量较高(平均 0.56%)。该花岗岩全岩 Be 含量一般超过 100×10^{-6} , 最高可达 720×10^{-6} , 属于铍矿化花岗岩。本文利用电子探针技术对宜春铍矿化花岗岩中的铍磷酸盐及其共生矿物进行了系统研究。研究发现羟磷铍钙石是该花岗岩中的最重要铍矿物($BeO = 15\% \sim 16\%$), 偶尔亦可见磷钠铍石, 它们主要呈晶间副矿物出现在岩体的中部。与铍矿物共生的矿物仍主要为磷酸盐矿物, 如氟磷灰石、磷铝锂石、磷铝钠石, 表明铍矿化作用与熔体中磷的聚集作用有显著关系。研究认为, 宜春黄玉-锂云母花岗岩中铍以磷酸盐矿物形式结晶, 而不是硅酸盐矿物, 其主要原因可能为该花岗岩的结晶晚期磷的活度远远高于硅的活度, 因此, P 优先作为成网离子与铍结合形成铍磷酸盐矿物。

关键词 羟磷铍钙石; 磷钠铍石; 磷酸盐; 富磷花岗岩; 宜春黄玉-锂云母花岗岩

中图法分类号 P578.92; P573.; P575.1

* 国家自然科学基金项目(40473014, 40221301)的资助。

第一作者简介: 车旭东, 男, 1982 年生, 硕士研究生, 从事花岗岩岩石学、矿物学研究, E-mail: chexud@163.com

** 通讯作者: 王汝成, E-mail: rcwang@nju.edu.cn

1 引言

由于铍的经济价值以及绿柱石的实用价值,国内外矿物学家对铍矿物,尤其是绿柱石进行了长久的研究(如, Kampf, 1992; Černý *et al.*, 2002; 杨岳清等, 1998; 郭延军等, 2000a, b),特别是近十年来,矿物学家和实验地球化学家对花岗岩浆-热液体系中铍的矿物学和地球化学行为进行了多方面的研究,取得了一系列重要成果。

花岗岩岩浆体系是铍成矿作用发生的重要类型之一。大部分花岗岩或伟晶岩中的主要铍矿物为绿柱石,如新疆阿尔泰伟晶岩(王贤觉等, 1981),一部分花岗岩中的铍矿物为硅铍钇矿,如西华山花岗岩(Wang *et al.*, 2003)。然而,一部分与稀有金属矿化作用密切相关的强过铝花岗岩中的情况却完全不同,虽然这些花岗岩中的全岩铍含量可以超过 200

$\times 10^{-6}$,但其中既不含绿柱石,也不含硅铍钇矿,典型的实例如法国中央高原 Beauvoir 稀有金属花岗岩(Wang *et al.*, 1992)。这类花岗岩中的铍矿物的寻找一直是矿物学家、岩石学家和矿床学家关注的问题焦点之一。我国江西宜春黄玉-锂云母花岗岩是著名的 Ta、Nb、Sn、Li、Be 等稀有金属花岗岩,其中未发现绿柱石,亦未发现硅铍钇矿,但在最近的研究中,我们发现了铍磷酸盐矿物。本文拟对该花岗岩中的铍磷酸盐矿物组合进行系统研究,并初步探讨铍的磷酸盐及其共生矿物的形成机理。

2 地质概况

江西宜春花岗岩体受北东向断裂控制,出露面积 9.5 km²,为燕山期多阶段侵入的复式岩体(图 1),围岩为震旦系一下古生界变质岩地层。从早到晚可分为五期花岗岩:

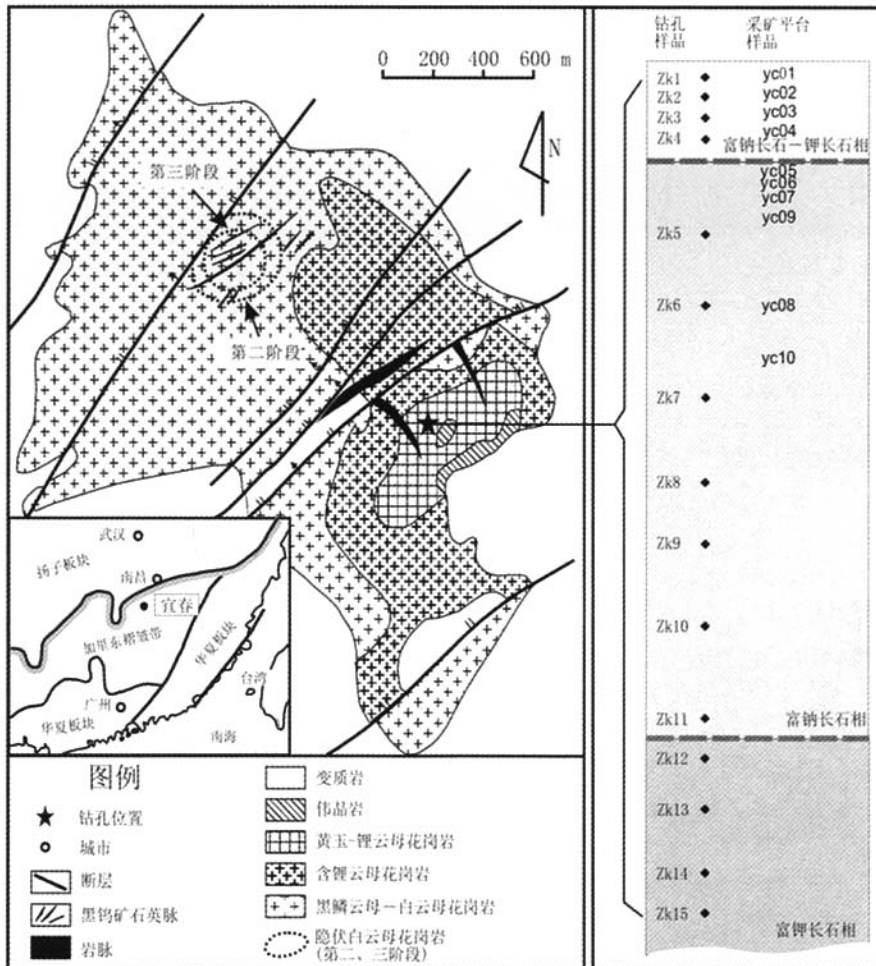


图 1 宜春花岗岩体地质简图(据 Yin *et al.*, 1995)和黄玉-锂云母花岗岩的简化垂直剖面图

Fig.1 Geological map of the Yichun granite complex (after Yin *et al.*, 1995) and simplified cross-section of the Yichun topaz-lepidolite granite

- (1) 中粗粒黑鳞云母-白云母花岗岩;
- (2) 细粒斑状白云母花岗岩;
- (3) 中粒白云母花岗岩;
- (4) 含锂云母花岗岩;
- (5) 黄玉-锂云母花岗岩 (Yin *et al.*, 1995)。

在这些花岗岩中,只有黄玉-锂云母花岗岩发生 Nb、Ta、Li、Be、Cs 矿化作用 (Huang *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2004)。该花岗岩由岩体的底部到顶部又可分为三个岩相,即:富钾长石相、富钠长石相和富钠长石-钾长石相。黄玉-锂云母花岗岩为强过铝质花岗岩, A/NKC [$Al_2O_3/(Na_2O + K_2O + CaO)$] 平均为 1.40, P_2O_5 含量较高 (平均 0.56%), 根据 Raimbault *et al.* (1991) 的分类标准, 该花岗岩属于磷铝锂石型花岗岩或高磷花岗岩。该花岗岩全岩 Be 含量一般超过 100×10^{-6} , 最高可达 720×10^{-6} , 属于铍矿化花岗岩。

3 样品采集及分析方法

宜春铝业公司于 20 世纪 90 年代末期在宜春黄玉-锂云母花岗岩中展开了新一轮钻孔调查, 同时露天采矿作业已揭示至岩体上部至中部。用于本文研究的样品主要采自于黄玉-锂云母花岗岩中一个孔深为 43m 的钻孔岩心 (从孔深小于 4m 至 41.5m, 样品编号 yczk1 到 yczk15) 和近地表采矿平台 (样品 97yc01 到 97yc10), 具体样品情况见表 1 和图 3。

表 1 宜春黄玉-锂云母花岗岩样品一览表

Table 1 Summary of samples taken in a drillhole and quarries in the Yichun topaz-lepidolite granite

钻孔样品		地表样品	
钻孔深度 (m)	钻孔样品编号	平台编号	地表样品编号
1	yczk1	910	97yc01
2	yczk2	900	97yc02
3	yczk3	890	97yc03
4	yczk4	850	97yc04
8.5	yczk5	850	97yc05
12.5	yczk6	850	97yc06
16.5	yczk7	820	97yc07
20.5	yczk8	820	97yc08
23.5	yczk9	820	97yc09
27.5	yczk10	820	97yc10
32	yczk11		
34	yczk12		
36.5	yczk13		
39.5	yczk14		
41.5	yczk15		

岩石样品被磨制成光薄片, 后利用电子探针进行矿物的背散射电子像观察和成分分析。使用的仪器为南京大学内生金属成矿机制研究国家重点实验室的 JEOL JXA8800 电子探针, 工作条件为: 电压 15kV, 电流 20 μ A, 束斑直径 1 μ m, 所有测试数据都进行了 ZAF 处理。使用美国标样委员会提供的矿物标样: 磷灰石 (P); 钠长石 (Na, Al, Si); 钙长石 (Ca); 普通角闪石 (Fe, Mg, Mn); 块镁石 (F); 正长石 (K)。

4 铍磷盐的矿物组合及其特点

宜春黄玉-锂云母花岗岩中的铍矿物属于磷酸盐矿物。羟磷铍钙石是该花岗岩中的最重要铍矿物 ($BeO = 15\% \sim 16\%$), 偶尔亦可见磷钠铍石, 它们主要呈晶间副矿物出现在岩体的中部, 在上、下部均较少见。与铍矿物共生的矿物主要仍为磷酸盐矿物, 如磷灰石、磷铝锂石、磷铝钠石。此外, 磷锰铁矿、独居石、磷钇矿等非常少见。

4.1 羟磷铍钙石 $CaBe(PO_4)(OH, F)$

羟磷铍钙石是花岗岩或花岗伟晶岩中仅次于绿柱石和金绿宝石的常见铍矿物。在宜春黄玉-锂云母花岗岩中, 无论是钻孔样品, 还是近地表样品中都发现了羟磷铍钙石。

羟磷铍钙石粒径变化较大, 从几微粒到一百微米以上不等。根据共生矿物种类, 羟磷铍钙石的产状可分为四种:

(1) 羟磷铍钙石单独出现在钠长石晶间 (图 2a) 或钠长石、白云母和石英等造岩矿物的间隙 (图 2b);

(2) 羟磷铍钙石呈不规则状与磷灰石、磷铝钠石、锂霞石等矿物共生形成磷酸盐团块, 充填于其他主要造岩矿物 (主要为钠长石, 有时为白云母) 的间隙 (图 2c, d, e), 这是宜春黄玉-锂云母花岗岩中羟磷铍钙石的主要产状;

(3) 羟磷铍钙石呈不规则状和羟磷铝锂石紧密共生充填于其他矿物 (主要为钠长石、钾长石或白云母) 的间隙 (图 2f, g);

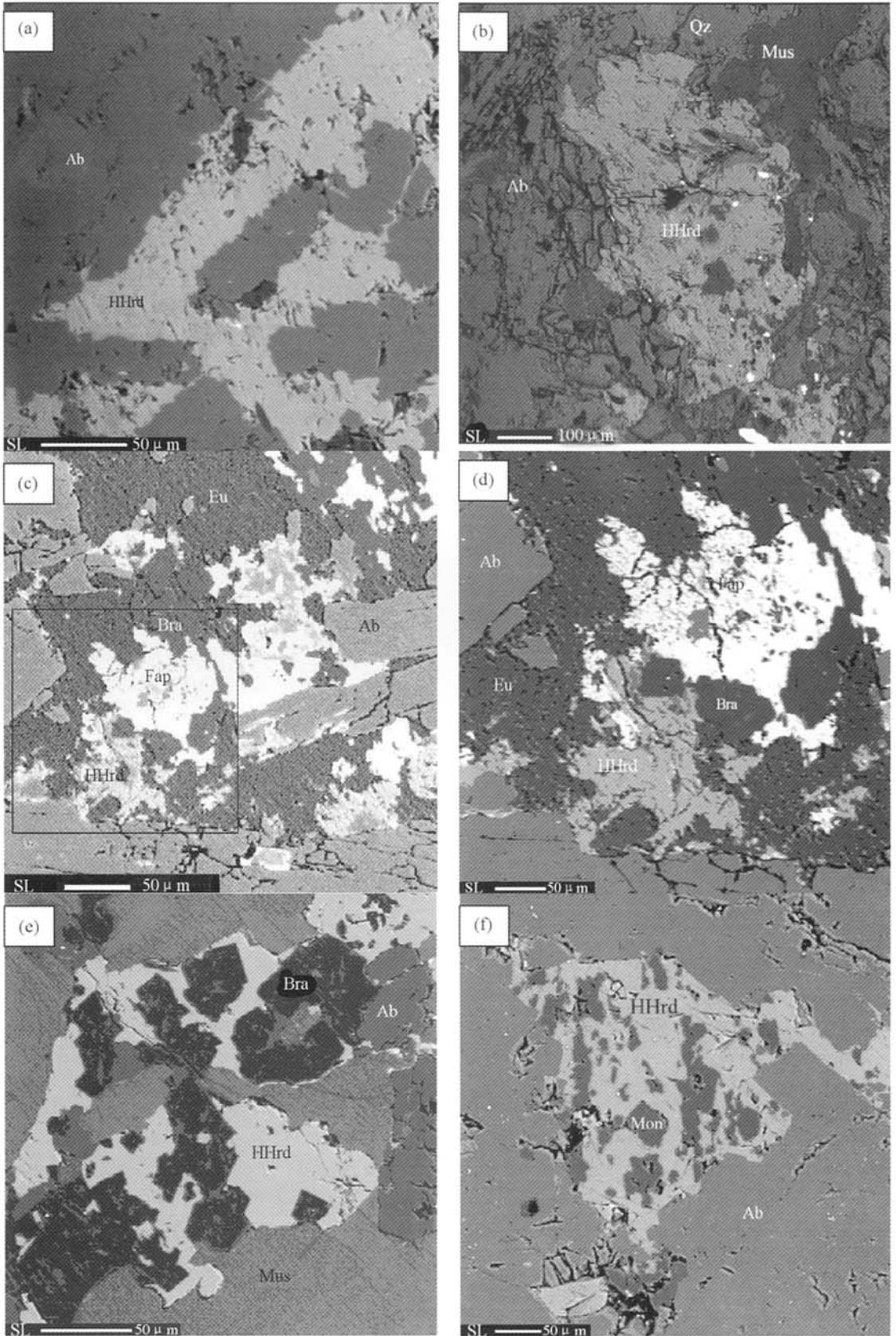
(4) 羟磷铍钙石与磷钠铍石共生, 充填在钠长石、白云母之间, 此时羟磷铍钙石颗粒较大达几百微米 (图 2h, i)。

特别需要指出的是, 上述四种产状中, 羟磷铍钙石都是充填在造岩矿物之间, 显示出晚期结晶的特点。

利用电子探针针对羟磷铍钙石的成分进行了分析, 测定元素包括 P、Si、Al、Mg、Ca、Fe、Na 和 F、Be、Li 和 H_2O 的含量根据化学计量计算得到, 表 2 给出了宜春花岗岩中羟磷铍钙石的典型化学成分。与法国 Beauvoir 花岗岩中的羟磷铍钙石成分相比 (表 2), 宜春花岗岩中的羟磷铍钙石具有相似的成分, 虽然其 F 含量存在变化, 但根据完全化学配比计算的结果显示, 大部分仍然属于羟磷铍钙石。

4.2 磷钠铍石 $BeNa(PO_4)$

磷钠铍石是非常罕见的磷酸盐矿物, 在宜春黄玉-锂云母



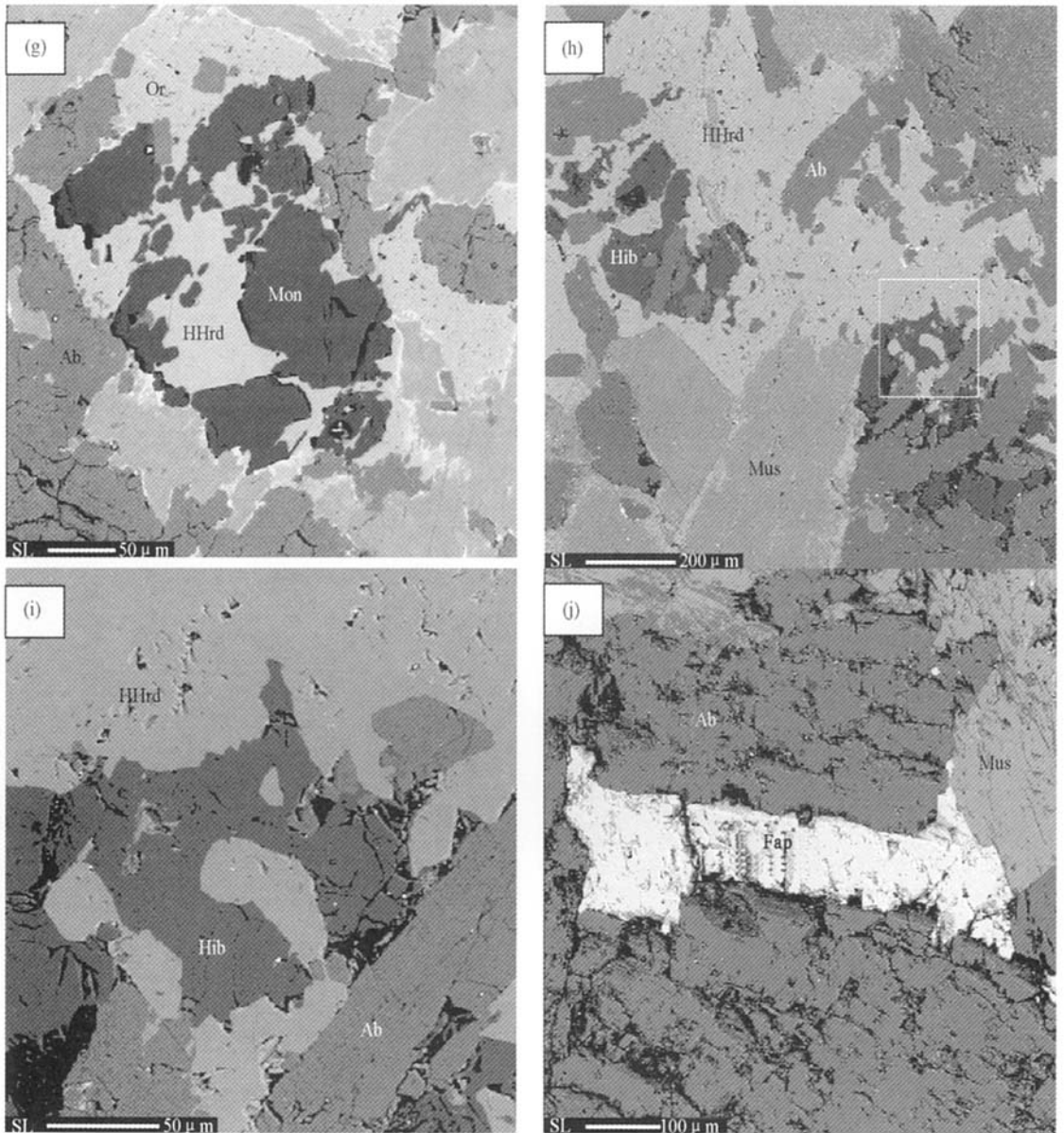


图2 宜春黄玉-锂云母花岗岩中的磷酸盐矿物组合 d 为 c 的局部放大, i 为 h 的局部放大。

HHrd-羟磷铍钙石; Hib-磷钠铍石; Bra-磷铝钠石; Mon-磷铝锂石; Fap-磷灰石; Ab-钠长石; Mus-白云母; Or-正长石; Qz-石英; Eu-锂霞石
Fig. 2 Phosphate associations in the Yichun topaz-lepidolite granite

花岗岩中也仅在地表样品 97yc10 中偶尔见到,它与羟磷铍钙石共生形成典型的铍磷酸盐组合,充填在钠长石、白云母之间,其颗粒较小,晶形不规则(图 2h, i)。磷钠铍石的产状也说明了它与羟磷铍钙石同时形成于岩浆结晶演化的晚期。电子探针分析结果表明(表 3),它与法国 Beauvoir 花岗岩中的磷钠铍石的成分非常相似, Ca、Fe 等元素含量较低。

4.3 磷铝锂石 $\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F}, \text{OH})$

磷铝锂石系列包括氟磷铝锂石端元(amblygonite,

LiAlPO_4F)和羟磷铝锂石(montebasite, $\text{LiAlPO}_4(\text{OH})$),它是稀有金属花岗岩和花岗伟晶岩中常见的原生磷酸盐矿物。

在宜春花岗岩的地表样品及钻孔剖面的中部普遍出现了磷铝锂石。它可呈不规则状充填于长石矿物或云母矿物的间隙中(黄小龙等, 2001)。本次研究中还发现了磷铝锂石与铍磷酸盐矿物的密切共生关系,如磷铝锂石与羟磷铍钙石共生呈不规则状团块出现于钠长石的间隙(图 2 f, g)。与铍磷酸盐矿物类似, 充填状特征说明了磷铝锂石也属于岩浆晚期的结晶产物。

表2 宜春黄玉-锂云母花岗岩中羟磷铍钙石的电子探针成分(wt%)

Table 2 Electron microprobe compositions (wt%) of herderite from the Yichun topaz-lepidolite granite

分析号	1	2	3	4	5	Beauvoir*
P ₂ O ₅	43.60	44.40	43.42	43.10	42.84	43.63
SiO ₂	0.21	0.02	—	0.05	0.65	—
Al ₂ O ₃	0.06	—	—	0.02	0.21	—
BeO*	15.45	15.65	15.30	15.21	15.37	15.63
MgO	—	0.07	—	0.03	0.03	—
CaO	33.88	32.68	33.33	33.96	33.24	34.65
FeO	—	—	0.05	—	—	—
Na ₂ O	0.05	0.06	0.08	0.25	0.29	0.08
F	4.70	4.96	5.05	5.48	5.10	4.05
F = O*	-1.97	-2.08	-2.12	-2.30	-2.14	-1.70
H ₂ O*	3.34	3.28	3.11	2.88	3.11	3.60
总量	99.31	99.03	98.22	98.67	98.69	99.94
以 P + Si = 1 为基础计算单位晶胞阳离子数						
P	0.994	0.999	1.000	0.999	0.982	1.000
Si	0.006	0.001	0.000	0.001	0.018	0.000
Al	0.002	0.000	0.000	0.001	0.007	0.000
Be	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Mg	0.000	0.003	0.000	0.001	0.001	0.000
Ca	0.978	0.931	0.971	0.996	0.965	1.005
Fe	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Na	0.003	0.003	0.004	0.013	0.015	0.004
F	0.400	0.417	0.434	0.474	0.437	0.347
OH	0.600	0.583	0.566	0.526	0.563	0.653

BeO 和 H₂O 含量为理论计算值; FeO 为全铁;

—表示低于检测限; 上角*者引自 Charoy(1999)。

表3 宜春黄玉-锂云母花岗岩磷铍石电子探针成分(wt)

Table 3 Electron microprobe compositions (wt) of beryllonite from the Yichun topaz-lepidolite granite

分析号	7	8	Beauvoir*
P ₂ O ₅	56.03	55.80	57.00
SiO ₂	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—
BeO*	19.74	19.66	19.80
MgO	0.02	0.02	—
CaO	0.09	0.11	0.00
FeO	0.04	0.09	—
Na ₂ O	23.45	23.89	23.04
总量	99.36	99.57	99.84
以 P + Si = 1 为基础计算单位晶胞阳离子数			
P	1.000	1.000	1.000
Si	0.000	0.000	0.000
Al	0.000	0.000	0.000
Be	1.000	1.000	1.000
Mg	0.001	0.001	0.000
Ca	0.002	0.003	0.000
Fe	0.001	0.002	0.000
Na	0.959	0.980	0.926

BeO 含量为理论计算值, FeO 为全铁; —表示低于检测限;

上角*者引自 Charoy(1999)。

我们对宜春羟磷铍锂石进行了电子探针成分测定,其测定结果见表4。本区羟磷铍锂石中 Na₂O 含量小于 0.2%, 这表明 Na⁺ 取代 Li⁺ 是有限的。Fe²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 在羟磷铍锂石中含量极少。除了阳离子,所测羟磷铍锂石中 F 的含量从 0.75% ~ 7.68% 变化较大,但与磷铍锂石 F 理想含量 12.9% 相差甚远。按照磷铍锂石的理想配比计算 H₂O, 结果显示绝大部分分析中 OH > F(表4), 因此,宜春花岗岩中的磷铍锂石属于羟磷铍锂石。

4.4 磷灰石 Ca₅[PO₄]₃(F, Cl, OH)

磷灰石是花岗岩中最常见的磷酸盐副矿物,其化学成分与岩浆结晶环境有密切的关系。

观察表明,磷灰石在宜春花岗岩中也是非常普及,按其产出状况可分为两种:(1)磷灰石呈他形,与羟磷铍钙石、磷铍钠石等磷酸盐矿物共生,构成典型的磷酸盐矿物组合,充填于钠长石的矿物间隙(晶间充填),为岩浆演化较晚阶段的产物,是宜春花岗岩中磷灰石的主要存在形式(图2c);(2)磷灰石单独晶出,与钠长石、白云母等硅酸盐矿物共生,或充填其间隙(如图2j),磷灰石偶尔也被包裹在钠长石中。除此而外,磷灰石也可呈细粒(粒径约 10μm)它形颗粒,沿长石解理分布,显示次生成因特征。

电子探针成分分析表明,宜春花岗岩中的磷灰石的 F 含量很高,最高可达 4.92%(表5),属于典型的氟磷灰石。锰是花岗岩中的磷灰石的主要微量元素,其较高的含量通常指示该花岗岩具有较强的锡成矿潜力。本文研究的磷灰石中,岩浆成因的磷灰石 MnO 含量较高(>3%),显示出富锰特征;但是热液阶段形成的磷灰石比较贫锰(<2%)。

4.5 磷铍钠石 NaAl₃(PO₄)₂(F, OH)₄

虽然磷铍钠石可在花岗岩、花岗伟晶岩中出现,但是,它仍属于比较罕见的磷酸盐矿物。在所研究的样品中,只在 97YC-07 号薄片发现了磷铍钠石,其颗粒较小,主要与羟磷铍钙石、磷灰石、锂霞石共生充填在钠长石颗粒之间(图2c,d),或与羟磷铍钙石一起构成磷酸盐团块充填在白云母、钠长石等矿物之间(图2e)。

磷铍钠石的电子探针成分见表6,与磷铍钠石的理想成分相比,在宜春花岗岩中,该矿物的 Na 含量明显偏低,初步推测雅山样品中的磷铍钠石发生明显的 Na, Li 置换反应。

5 讨论

5.1 宜春黄玉-锂云母花岗岩中磷酸盐矿物的垂向分带

Huang *et al.* (2002) 根据岩体中钾长石和钠长石含量的相对比例,将宜春黄玉-锂云母花岗岩分为三个相:(1)富钾长石相(下部,黄玉锂云母钾长花岗岩,样品 yczk12 ~ 15);(2)富钠长石相(中部,黄玉锂云母钠长花岗岩, yczk5 ~ 11);

表4 宜春黄玉-锂云母花岗岩中磷铝锂石的电子探针成分 (wt%)

Table 4 Electron microprobe compositions (wt%) of montebrazite from the Yichun topaz-lepidolite granite

分析号	1	2	3	4	5	6
P ₂ O ₅	48.31	49.45	48.16	49.59	48.38	47.90
SiO ₂	—	—	0.25	0.50	0.10	0.20
Al ₂ O ₃	34.43	33.62	33.15	32.56	34.69	35.64
Li ₂ O*	10.17	10.41	10.20	10.56	10.21	10.13
MgO	0.01	0.06	0.08	0.22	0.05	0.11
CaO	0.03	—	—	0.04	0.04	0.05
FeO	—	0.03	—	0.01	0.01	0.02
Na ₂ O	—	0.05	0.90	—	0.01	—
F	7.68	3.12	5.24	2.05	0.75	0.51
F=O*	-3.23	-1.31	-2.20	-0.86	-0.32	-0.21
H ₂ O	2.49	4.79	3.66	5.39	5.79	5.86
总量	99.88	100.21	99.43	100.06	99.70	100.22
以 P + Si = 1 为基础计算单位晶胞阳离子数						
P	1.000	1.000	0.994	0.988	0.998	0.995
Si	0.000	0.000	0.006	0.012	0.002	0.005
Al	0.992	0.946	0.952	0.903	0.996	1.031
Li	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Mg	0.000	0.002	0.003	0.008	0.002	0.004
Ca	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001
Fe	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.002	0.042	0.000	0.001	0.000
F	0.594	0.236	0.404	0.153	0.058	0.039
OH	0.406	0.764	0.596	0.847	0.942	0.961

Li₂O 和 H₂O 含量为理论计算值; FeO 为全铁;

—表示低于检测限

表5 宜春黄玉-锂云母花岗岩中磷灰石的电子探针成分 (wt%)

Table 5 Electron microprobe compositions (wt%) of apatite from the Yichun topaz-lepidolite granite

分析号	1	2	3	4	5	6
P ₂ O ₅	42.26	41.66	40.21	40.74	39.90	39.99
SiO ₂	0.01	—	0.03	0.20	0.01	—
Al ₂ O ₃	—	—	0.03	0.17	0.00	—
CaO	55.50	54.43	55.82	56.07	51.80	51.11
FeO	—	0.05	0.04	0.11	0.03	0.01
MnO	0.94	1.67	0.11	0.11	4.20	3.82
Na ₂ O	—	—	—	0.09	0.06	0.04
K ₂ O	0.05	—	0.01	0.03	—	—
F	3.16	3.80	4.92	3.47	3.57	3.34
F=O	-1.33	-1.60	-2.06	-1.46	-1.768	-1.658
总量	100.60	100.01	99.11	99.52	97.89	96.65
以 P + Si = 1 为基础计算单位晶胞阳离子数						
P	1.000	1.000	0.999	0.994	1.000	1.000
Si	0.000	0.000	0.001	0.006	0.000	0.000
Al	0.000	0.000	0.001	0.006	0.000	0.000
Ca	1.662	1.653	1.755	1.732	1.642	1.617
Fe	0.000	0.001	0.001	0.003	0.001	0.000
Mn	0.022	0.040	0.003	0.003	0.108	0.096
Na	0.000	0.000	0.000	0.005	0.003	0.002
K	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
F	0.279	0.341	0.456	0.316	0.334	0.312

FeO 为全铁; —表示低于检测限

表6 宜春黄玉-锂云母花岗岩中磷铝钠石的电子探针成分 (wt%)

Table 6 Electron microprobe compositions (wt%) of brazilianite from the Yichun topaz-lepidolite granite

分析号	1	2
P ₂ O ₅	39.62	40.07
SiO ₂	0.03	0.07
Al ₂ O ₃	43.72	40.85
Li ₂ O*	2.61	3.02
MgO	0.28	0.19
CaO	0.37	3.60
FeO	—	—
Na ₂ O	3.24	2.49
K ₂ O	—	0.01
F	2.24	1.57
F=O	-0.94	-0.66
H ₂ O	9.00	9.44
总量	100.17	100.64
以 P + Si = 1 为基础计算单位晶胞阳离子数		
P	0.999	0.998
Si	0.001	0.002
Al	1.535	1.416
Li	0.313	0.358
Mg	0.123	0.008
Ca	0.012	0.113
Fe	0.000	0.000
Na	0.187	0.142
K	0.000	0.000
F	0.211	0.146
OH	1.789	1.854

Li₂O 和 H₂O 含量为理论计算值; FeO 为全铁;

—表示低于检测限

(3) 富钠长石-钾长石相 (上部, 黄玉-锂云母-钠长-钾长花岗岩, yczk1~4)。

图3列出了钻孔样品和地表样品中磷酸盐矿物的产出情况。可以看出, 在钻孔中, 三个样品含有铍磷酸盐矿物; 采自地表的三个样品中发现了铍磷酸盐矿物。更有意义的是, 这些含有铍磷酸盐矿物的样品基本上都属于花岗岩的中间相, 即富钠长石相。此外, 其它磷酸盐矿物也都集中出现在岩体的中部。

5.2 宜春黄玉-锂云母花岗岩的富磷特征

宜春黄玉-锂云母花岗岩中的 P₂O₅ 含量介于 0.15% ~ 0.55%, 并且在岩体中的变化具有一定规律性, 即: 从岩体下部的富钾长石相到中部的富钠长石相, P₂O₅ 含量逐步升高, 但至上部富钠长石-钾长石相, P₂O₅ 含量又下降 (Huang et al., 2002)。根据 Taylor (1992) 的判别标准, 宜春黄玉-锂云母花岗岩属于富磷稀有金属花岗岩, 类似的著名花岗岩包括法国 Beauvoir 黄玉-锂云母花岗岩 (Cuney et al. 1992; Raimbault et al. 1995)。除了磷酸盐矿物外, 这类花岗岩的富磷特征在多种矿物中有显著的体现。Huang et al. (2002)

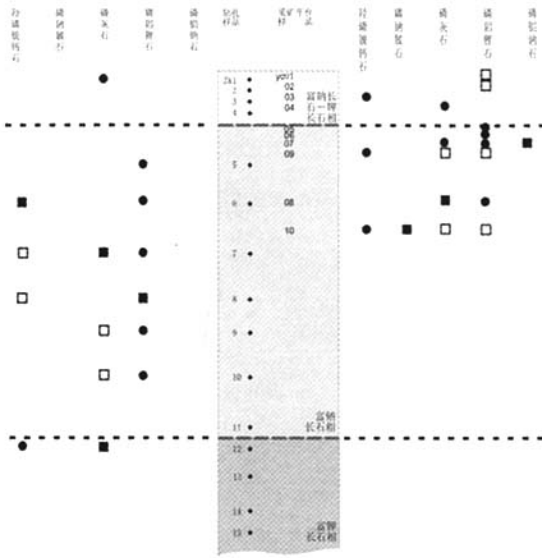


图3 磷酸盐矿物在宜春黄玉-锂云母花岗岩中的分布
 矿物相对含量：●多；□较多；■较少
 Fig.3 Distribution of phosphate minerals in the Yichun topaz-lepidolite granite

对该花岗岩中的长石进行的电子探针分析结果表明,无论钾长石,还是钠长石,都具有富磷特征, P_2O_5 含量最高可达 0.93%,但需要指出的是,岩体中部富钠长石相中长石的磷含量相对较低,在该岩相中原生磷铝锂石较多。虽然锆石属于副矿物,但其结构中也可存在一定含量的磷,从而形成富磷锆石;宜春花岗岩中的锆石就属于这一类,锆石中的 P_2O_5 含量介于 0.23% ~ 4.96% (Huang *et al.* .2002)。

5.3 宜春黄玉-锂云母花岗岩中铍磷酸盐矿物的结晶：与铍硅酸盐的竞争效应

在宜春黄玉-锂云母花岗岩中,铍磷酸盐矿物(羟磷铍钙石和磷钠铍石)与其它磷酸盐矿物一起形成磷酸盐矿物组合,其共同的特征是形成于岩浆结晶的晚阶段。

宜春黄玉-锂云母花岗岩的全岩 Be 含量一般超过 100×10^{-6} ,最高可达 720×10^{-6} ,而且呈现有规律的变化趋势,即从岩体下部的富钾长石相到中部的富钠长石相,Be 含量逐渐升高。这一趋势与磷的变化一致。

Simpson (1977) 在 100MPa 压力、>445℃ 温度下人工合成了高磷钠长石 ($NaAl_2PSiO_8$) 和高磷正长石 (KAl_2PSiO_8)。在这一替换过程中,P 以 $AlPSi_2$ (块磷铝石, $AlPO_4$) 替换方式进入长石晶格中,即: $2Al - O - Si + P - O - P = 2Al - O - P + Si - O - Si$ (Charoy, 1999)。由于磷与碱金属的亲合力与碱金属离子的半径有关,碱金属离子半径越小与磷的亲合力越大(London *et al.* 1993)。所以岩浆演化早期,由于 Li 含量很低^①,磷主要进入长石晶格中,形成富磷钾长石和富磷钠长石。

岩浆晚期阶段,熔体中的磷逐渐富集,同时岩浆中的锂含量也明显升高^①,因此,熔体中的磷主要以磷铝锂石以及其它磷酸盐矿物的形式结晶,它们呈晶间充填方式分布于长石、云母的矿物间隙。与此同时,体系中的铍含量也在该阶段达到最富集。因此,铍磷酸盐矿物也与其它磷酸盐矿物一起开始结晶,从而形成了特有的岩浆晚期磷酸盐矿物组合。

在花岗岩熔体中,铍既可与硅结合形成铍硅酸盐矿物(绿柱石为主),也可与磷结合形成铍磷酸盐矿物(羟磷铍钙石为主)。原生铍矿物的性质看上去主要受到 Si 活度和 P 活度的相对重要性控制,这两个元素竞争成为花岗岩熔体演化最晚阶段的成网离子。

宜春黄玉-锂云母花岗岩是高度分异的过铝质、富挥发份的花岗岩体系。如上所述,宜春花岗岩还是一个富磷的花岗岩。该岩体从结晶的早阶段到晚阶段,长石中的磷含量都比较高,更指示岩体整个结晶过程中磷始终处于富集的状态。虽然钠长石、钾长石的结晶作用消耗掉熔体中的大部分磷,但由于熔体中 Si 的活度较低(石英较少,且结晶较晚),因此,当铍在熔体中足够富集时,它能够与磷结合,从而形成铍磷酸盐,而不是铍硅酸盐矿物(Charoy, 1999)。

5.4 进一步研究的问题

与宜春黄玉-锂云母花岗岩类似的岩体还包括法国 Beauvoir 花岗岩(Charoy, 1999)、Chédeville 花岗伟晶岩(Raimbault, 1998)中发现。虽然,目前已经鉴定出这类花岗岩中的铍磷酸盐矿物,也提出了控制其结晶的可能因素。但是,要彻底解决花岗岩中铍矿化专属性问题,尚有以下问题需要进一步研究:(1)需要建立绿柱石花岗岩和羟磷铍钙石花岗岩的地球化学判别标志;(2)需要研究铍磷酸盐矿物在其它类型花岗岩中的产出情况;(3)需要开展花岗质熔体中 (Si—O)—Be、(P—O)—Be 竞争成网的实验研究。

References

Černý P. 2002. Mineralogy of beryllium in granitic pegmatites. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 50:405 - 444
 Charoy B. 1999. Beryllium speciation in evolved granitic magma: Phosphates versus silicates. *European Journal of Mineralogy*, 11 :135 - 148
 Cuney M, Marignac C and Weisbrod A. 1992. The Beauvoir topaz-lepidolite albite granite (Massif Central, France); the disseminated magmatic Sn-Li-Ta-Nb-Be mineralization. *Economic Geology*, 87 (7):1766 - 1794
 Guo YJ, Wang RC and Xu SJ. 2000b. Vibrational Spectra of Beryl from Xuebaoding, Pingwu County, Sichuan Province. *Geological Journal of China University*, 6 (2):201 - 204 (in Chinese with English abstract)
 Guo YJ, Wang RC, Fontan F, Luo RN and Cao ZM. 2000a. A Study of the Structure of a Rare Tabular Crystal of Beryl. *Geological Review*,

① 胡欢. 2003. ,南京大学博士论文。

- 6(2):312-317 (in Chinese with English abstract)
- Huang XL, Wang RC, Chen XM and Liu CS. 2001. Phosphate minerals from the Yashan F- and P-rich Granite in Yichun, Jiangxi Province: Genetic Implications. *Geological Review*, 47 (5): 47-56 (in Chinese with English abstract)
- Huang XL, Wang RC, Chen XM, Hu H and Liu CS. 2002. Vertical variation in the mineralogy of the Yichun topaz-lepidolite granite, Jiangxi province, Southern China. *Canadian Mineralogist*, 40:1047-1068
- London D, Morgan GB, Babb HA and Loomis JL. 1993. Behavior and effects of phosphorus in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ at 200MPa (H_2O). *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 113:450-465
- Kampf AR. 1992. Beryllphosphate chains in the structure of fransoleite, parafransoleite, and ehrlite and some general comments on beryllphosphate linkages. *American Mineralogist*, 77:848-856
- Raimbault L, Charpy B, Cuney M and Pollard PJ. 1991. Transport and Deposition of Metals. Rotterdam: Balkema, 793-796
- Raimbault L, Cuney M, Azencott C and Duthou JL. 1995. Geochemical evidence for a multistage magmatic genesis of Ta-Sn-Li mineralization in granite at Beauvoir, France Massif Central. *Economic Geology*, 90:548-576
- Raimbault L. 1998. Composition of complex lepidolite-type granitic pegmatites and of constituent columbite-tantalite, Chédeville, Massif central, France. *Canadian Mineralogist*, 36:563-583
- Simpson DR. 1977. Aluminum phosphate variants of feldspars. *American Mineralogist*, 62:351-355
- Taylor RP. 1992. Petrological and geochemical characteristics of the Pleasant Ridge zinnwaldite-topaz granite, southern New Brunswick, and comparisons with other topaz-bearing felsic rocks. *Canadian Mineralogist*, 30:895-921
- Wang RC, Fontan F, Monchoux P and Rossi P. 1992. Recherche des phases porteuses du beryllium dans le granite de Beauvoir (Allier) par analyses chimiques de fractions densimétriques. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 314, II: 671-674
- Wang RC, Fontan F, Chen XM *et al.* 2003. Accessory mineral in the Xinhushan Y-enriched granitic complex, southern China: A record of magmatic and hydrothermal stages of evolution. *Canadian Mineralogist*, 41: 727-748
- Wang RC, Hu H, Zhang AC, Huang XL and Ni P. 2004. Pollucite and the cesium-dominant analogue of polyolithionite as expressions of extreme Cs enrichment in the Yichun topaz-lepidolite granite, southern China. *Canadian Mineralogist*, 42 (Part 3): 883-896
- Wang XJ, Zou TR, Xu JG, Yu XY and Qiu YZ. 1981. Study of pegmatite minerals from the Altai Region. Beijing: Science Press, 1-140 (in Chinese)
- Yin L, Pollard PJ, Hu SX and Taylor RG. 1995. Geologic and geochemical characteristics of the Yichun Ta-Nb-Li deposit, Jiangxi Province, South China. *Economic Geology*, 90:577-585
- Yang YQ, Wang WY, Ni YX, Chen CH, Zhu JH. 1998. Mineralogical Study of Beryl in the Granitic Pegmatite from Nanping, Fujian Province. *Geology of Fujian*, 17(2): 68-78 (in Chinese)

附中文参考文献

- 郭延军, 王汝成, 徐士进, Fontan F, 骆耀南, 曹志敏. 2000a. 板状绿柱石晶体的结构测定. *地质论评*, 46(3): 312-317
- 郭延军, 王汝成, 徐士进. 2000b. 四川平武雪宝顶绿柱石的振动光谱. *高校地质学报*, 6(2): 201-204
- 黄小龙, 王汝成, 陈小明, 刘昌实. 2001. 江西雅山富氟高磷花岗岩中的磷酸盐矿物及其成因意义. *地质论评*, 47(5): 47-56
- 王贤觉, 邹天人, 徐建国, 于学元, 裘愉卓. 1981. 阿尔泰伟晶岩矿物研究. 北京: 科学出版社, 1-140
- 杨岳清, 王文瑛, 倪云祥, 陈成湖, 朱锦焯. 1998. 福建南平花岗伟晶岩中绿柱石的矿物学研究. *福建地质*, 17(2): 68-78