

中—酸性侵入岩中钛铁矿的锰含量 及其岩石成因意义

任启江

(南京大学地质系)

J. M. Guilbert

(Department of Geosciences University of Arizona, U. S. A.)

雷秉舜

(南京地质学校)

徐兆文 丘检生

(南京大学地质系)

关键词：氧化出溶型富锰钛铁矿；锰的晶体/熔体分配系数；三方晶系组钛铁氧化物；氧逸度；水逸度

摘要：美国西部和中国东部15个中性侵入岩和I型花岗岩中的钛铁矿绝大部分属氧化出溶

型,主要形成温度为755°—450℃。氧化出溶型钛铁矿的锰含量与样品中石英加碱性长石含量呈正相关,与铁镁硅酸盐矿物含量和该含量与磁铁矿含量之比值呈负相关。原始岩浆成分、结晶方式及结晶过程的氧逸度/水逸度比值对锰的晶体/熔体分配系数产生直接影响,是制约钛铁矿中锰含量的主要因素。钛铁矿中锰含量有助于估测主要造岩矿物丰度,判别某些酸性火山岩和次火山岩,推测分离结晶方式及结晶过程的物理化学条件。

中-酸性侵入岩中钛铁矿(指三方晶系组钛铁氧化物固溶体)的锰含量变化范围很大,有的岩体中钛铁矿的锰含量很高。对于钛铁矿中锰含量升高的原因,国外的研究者提出了种种解释。塞门斯基(Czamanske, 1972⁽¹⁾)认为:在氧逸度升高条件下,由于 Fe^{2+} 比 Mn^{2+} 更易于氧化,因而增高了三方晶系组钛铁氧化物中 $MnTiO_3/FeTiO_3$ 的分子比,在此反应过程中产生了榍石。津未昭生(Akio Tsusue, 1973⁽²⁾)发现钛铁矿中MnO含量随岩石中分异指数增加而升高。田结庄良昭(Yoshiaki Tainosho, 1982⁽³⁾)亦证实当母岩中 SiO_2 含量增高时,钛铁矿中锰含量增加。纽曼(Neuman, 1974⁽⁴⁾, 1976⁽⁵⁾)指出:钛铁矿中锰含量随岩浆中 Mn^{2+}/Fe^{3+} 比值的升高而增加,在低温时这一效应更明显。笔者根据近年来对美国西部和中国东部一些中性次火山岩和I型花岗岩所做的工作,以钛铁矿的结构类型和锰的晶体/熔体分配系数及控制这一参数的强度变量的研究为基础,进一步探讨了影响钛铁矿中锰含量的各种因素,并指出这些结果在岩石成因研究中可能具有的实际意义。

一、研究方法

1981—1983年任启江和J. M. Guilbert从北美西部35个岩体中采集了96件具代表性的无风化,无蚀变样品,切制了光、薄片。任启江对其中的钛铁氧化物进行了详细的镜下观察,并定量测定了56件样品中主要造岩矿物和钛铁氧化物含量,用ARL SEMQ型电子探针测定了51件样品中钛铁氧化物的成分(其中19件有钛铁矿)和部分样品中黑云母及长石的成分,仔细观察了一些样品的电镜扫描图象。1984—1985年任启江和雷秉舜等又对我国东部十个岩体24件样品进行了类似的工作,对其中两个岩体的样品用Hitachi X-650扫描电镜和EDAX 9100能谱仪作了进一步的研究,测定了钛铁氧化物及其它造岩矿物的成分。钛铁中 Fe_2O_3 组分的百分含量用巴丁顿(Buddington等1964⁽⁶⁾)和卡明契尔(Carmichel 1967⁽⁷⁾)的方法计算。

二、中性次火山岩和I型花岗岩中三方晶系组钛铁氧化物的类型

三方晶系组钛铁氧化物除了钛铁矿和赤铁矿外,还包括铁-钛铁矿(ferrian-ilmenite)和钛-赤铁矿(titan-hematite)。样品中三方晶系组钛铁氧化物含量小于0.7% (体积),大部分在0.1% (体积)以下,与其共存的尖晶石组钛铁氧化物以磁铁矿为主,含量多在0.3—2.3% (体积)。这些三方晶系组钛铁氧化物按其产出方式,结构和矿物成分,可分为以下七类:

1. 自形粒状钛铁矿:仅见于I型钛铁矿系列花岗岩中。钛铁矿呈自形板状, $MnTiO_3$ 分子比小于10%,不与尖晶石组钛铁氧化物密切共生。按其结构推测,这种钛铁矿系由岩浆中早期晶出。

2. 微粒钛铁矿：微粒钛铁矿与微粒磁铁矿沿黑云母、角闪石及其它铁镁硅酸盐矿物的解理或裂理分布。通常被认为由铁镁硅酸盐矿物分解或出溶作用产生，在少数样品中偶见。

3. 具固溶体分解结构的铁-钛铁矿—钛-赤铁矿：铁-钛铁矿作为客晶，呈薄片状、透镜状、条带状分布于钛-赤铁矿主晶之中。客晶沿主晶的〔0001〕方向规则排列，构成典型的固溶体分解结构。钛铁矿中富铁，赤铁矿中富钛，二者中锰含量均较低，<6%（重量）。这类三方晶系组钛铁氧化物仅见于深侵位的浅色石英二长岩—花岗岩中。

4. 具“网格式”、“夹心式”和“复合粒状”结构的钛铁矿（氧化出溶型）：这类三方晶系组钛铁氧化物与尖晶石组钛铁氧化物密切共生。钛铁矿或呈网格状，沿磁铁矿的〔111〕裂理方向分布形成网格结构；或沿尖晶石组钛铁氧化物的一组〔111〕裂理发育，呈宽厚的板条状夹于其间，构成“夹心式”结构；或包裹于磁铁矿中，构成“复合粒状”结构。在少数样品内钛铁矿形成单独的颗粒，出现于磁铁矿附近。巴丁顿⁽⁶⁾等认为这类钛铁矿是钛铁晶石—磁铁矿固溶体氧化出溶的结果。氧化出溶型钛铁矿的MnO含量为0.60—16.18%（重量），平均含MnO为7.29%（重量）， $MnTiO_3 / MnTiO_3 + Fe_2O_3 + FeTiO_3$ 的分子比为0.015—0.267（图

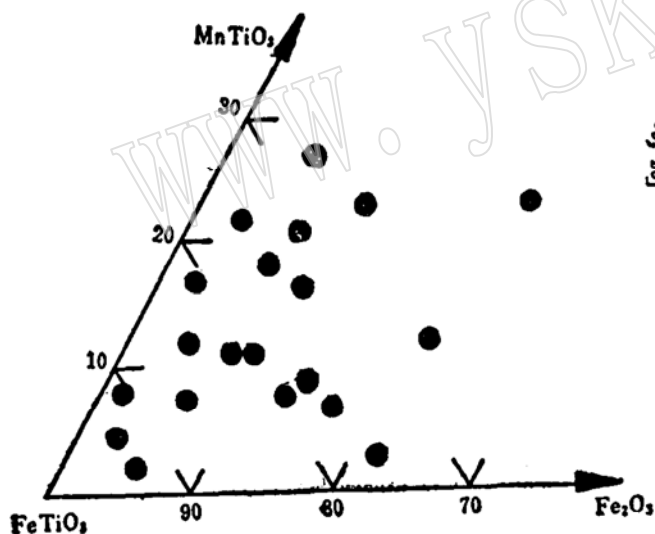


图 1, 样品中氧化出溶型钛铁矿的 $MnTiO_3$ — $FeTiO_3$ — Fe_2O_3 成分三角图解
Fig. 1 Composition of oxidation exsolution type ilmenite plotted on the $MnTiO_3$ — $FeTiO_3$ — Fe_2O_3 diagram for samples studied.

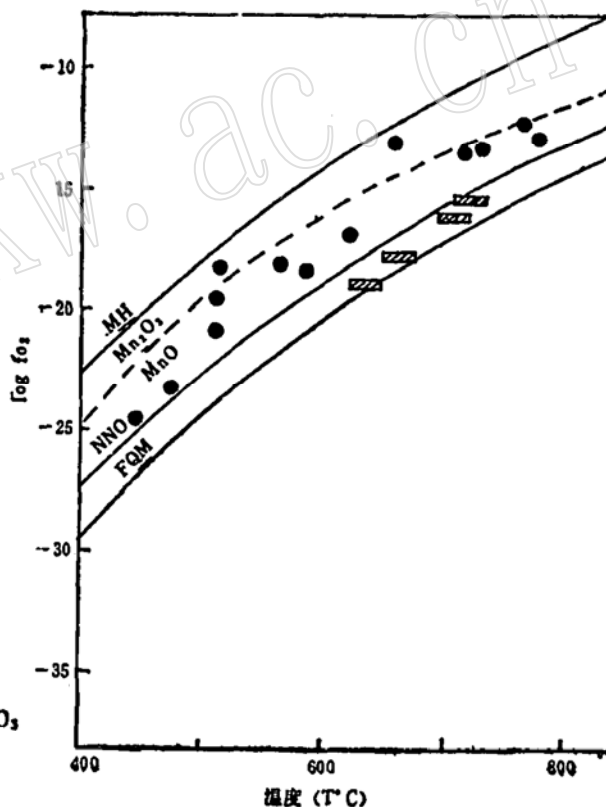
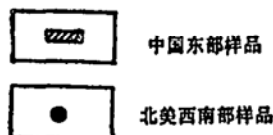


图 2 样品中氧化出溶型钛铁矿的形成温度和氧逸度（据钛铁氧化物地温计和氧分压地压计测定结果）

Fig. 2 Plot of temperature versus oxygen fugacity for formation of oxidation exsolution type ilmenite in samples studied.



1)。钛铁矿贫MgO (0—0.69% (重量)), 亦贫ZnO (0—0.15% (重量))。钛铁矿中MnO含量与共存的磁铁矿中MnO含量之比值为4—263, 表明锰明显富集于此类钛铁矿中, 二数值间无明显的相关性, 相关系数为0.15 (N=21)。

按钛铁氧化物地质温度计^[6, 8]计算样品中此类钛铁矿形成温度为755°—450℃, 主要是在680°—450℃, 属岩浆晚期至岩浆期后阶段产物, 氧逸度高于NNO缓冲剂 (图2)。按翁斯 (Wones 1972, ^[9]) 的公式 $\left(\log f_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{7409}{T_K} + 4.25 + \frac{1}{2} \log f_{\text{O}_2} + 3 \log X_1 - \log a_{\text{O}_2} - \log a_{\text{M}_2}\right)$, 式中, X_1 为黑云母中羟铁云母的分子比, a_{O_2} 为钾长石活度, a_{M_2} 为磁铁矿的活度) 计算体系的 $f_{\text{H}_2\text{O}}$ 小于 $1.6 \times 10^8 \text{ Pa}$ ^[10]。这类钛铁矿分布广, 约占所研究样品中钛铁矿的90%以上。几乎全部富锰钛铁矿属于此类。

5. 具固溶体分解结构的赤铁—钛铁矿: 数量不多的板条状, 透镜状钛赤铁矿客晶, 规则地分布于钛铁矿主晶中, 钛赤铁矿沿[0001]方向排列。这类钛铁矿分布虽广, 但丰度远低于氧化出溶型钛铁矿, 其MnO含量小于5% (重量)。

6. 具交代残余结构的变钛铁矿 (metaitmenite): 是由钛铁矿蚀变后产生, 由赤铁矿、金红石、锐钛矿和残余钛铁矿组成的混合微粒集合体。残余钛铁矿中MnO含量可达11%, 但在新鲜的样品中极少见。

7. 具网格状交代结构的假象赤铁矿: 属交代成因, 几乎不含钛和锰。赤铁矿常沿磁铁矿裂理和微细节理两侧分布, 受[111]裂理方向控制。

由于样品中的钛铁矿绝大部分属于第4类和第5类, 且富锰钛铁矿几乎全部属于氧化出溶型, 因此, 能否形成第4类 (氧化出溶型) 钛铁矿是岩体中能否出现富锰钛铁矿的必要条件。氧化出溶型钛铁矿的形成条件是: (1) 具有早期晶出的含钛的尖晶石族钛铁氧化物。(2) 具有适宜的温度 (755℃—450℃) 和不低于FQM缓冲剂的氧逸度。(3) 岩浆冷却速度不宜过快, 过快则氧化出溶作用要求的适宜温度区间历时短暂, 反应不充分, 不利于第4类钛铁矿的形成。在快速冷凝的火山岩中, 由于淬火作用, 尖晶石组的钛铁晶石难于经氧化出溶形成钛铁矿, 因此, 火山岩中的钛铁矿主要系直接从岩浆中较早晶出, 钛铁氧化物地温计因而能准确反映岩浆结晶温度 ([6]、[11]), 这类钛铁矿明显贫锰。统计结果表明 (N=69), 在中酸性火山岩中, 约有85%的钛铁矿MnO含量少于2% (重量), 只有3%的钛铁矿MnO含量大于4% (重量), 均值和离差均为1.62% (重量)。

三、控制氧化出溶型钛铁矿锰含量的主要因素

尽管富锰钛铁矿 (MnO含量大于6%) 绝大部分属于氧化出溶型, 但并非全部氧化出溶型钛铁矿都富锰, 笔者所研究的13个岩体21件样品中, 约有48%的此类钛铁矿含MnO在6%以下。在中—酸性侵入岩中 (N=226), 钛铁矿的MnO含量在6% (重量) 以上者仅占30.5%。与一般的中—酸性侵入岩相比, 本文所研究的岩体中钛铁矿具有较高的锰含量, 其均值为7.29%, 高于一般岩体的均值 (5.21% (重量))。根据所研究样品中氧化出溶型钛铁矿MnO含量与各类造岩矿物含量相关性的统计结果, 得出以下几点认识:

1. 钛铁矿中MnO含量与岩石中榍石含量没有直接的依存关系。例如, 在亚利桑那州东南部的斯壮霍 (stronghold) 花岗岩几乎无榍石, 但是钛铁矿中MnO含量高达11.0—

16.2% (重量)。因此,塞门斯基认为高锰钛铁矿必定与榍石相伴的观点,并未为笔者的研究所证实。

2. 钛铁矿中 Fe_2O_3 分子百分比与 $MnTiO_3$ 分子百分比间无相关性 (图 3) 相关系数为 0.04

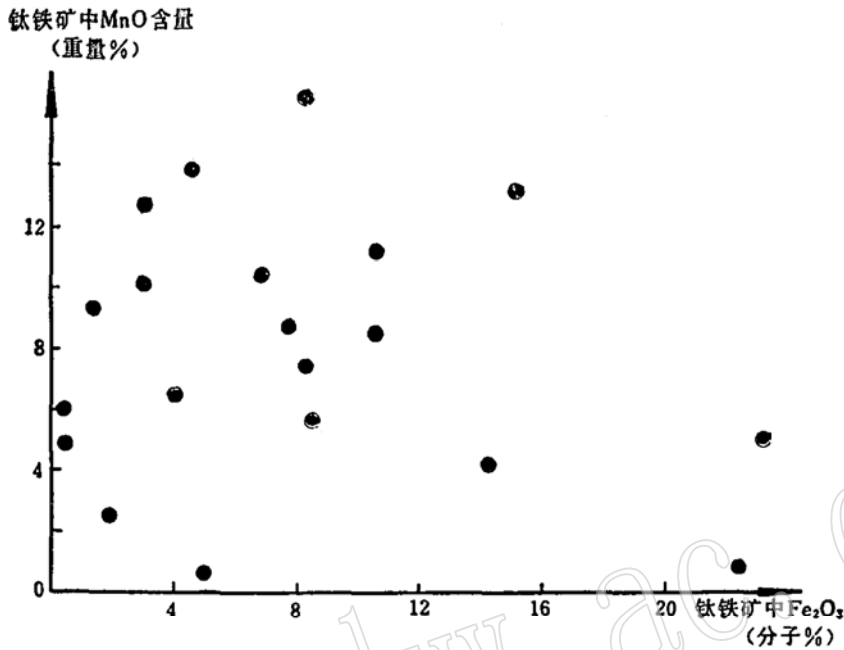


图 3 钛铁矿中MnO重量百分含量与 Fe_2O_3 分子百分含量的散点图

Fig. 3 Plot of MnO content (in wt. %) versus Fe_2O_3 mol. percentage of ilmenite

($N=21$)。钛铁矿 Fe_2O_3 分子比值取决于其形成时的氧逸度和温度。高温及高氧逸度条件下形成的钛铁矿具高的 Fe_2O_3 分子比^[6, 8]。由于氧化出溶作用只发生于较低温度 (通常低于 $750^{\circ}\sim 800^{\circ}C$) 条件下, 因此, 尽管有时岩浆体系氧逸度虽高, 但由于温度较高, “氧化出溶”作用不完全, 故不形成富锰钛铁矿。所以, 不能认为钛铁矿中锰含量仅取决于体系的氧逸度而与其它强度变量无关。

3. 钛铁矿中 MnO 含量与样品中石英加碱性长石含量具显著的正相关性, 相关系数为 +0.82 ($N=19$), 正相关显著的置信概率为 99.9% (图 4), 表明钛铁矿中 MnO 含量随样品中石英加碱性长石含量升高而加大。

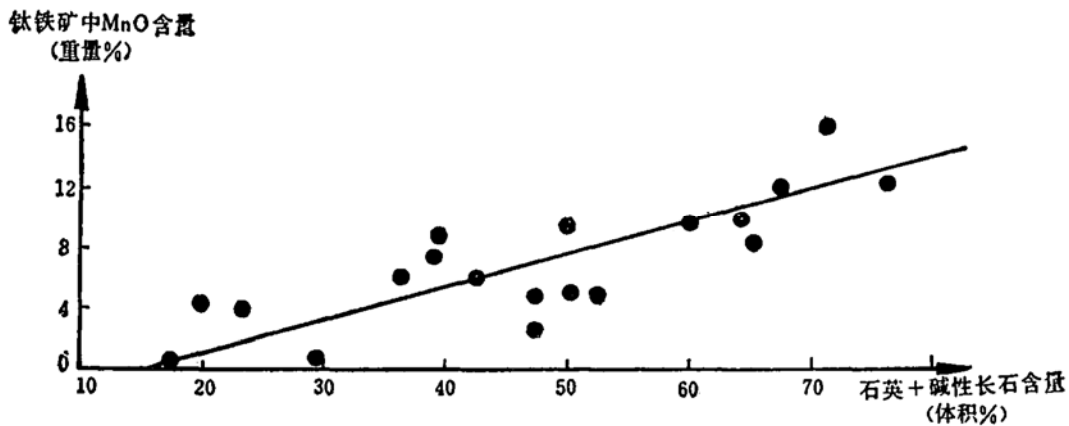


图 4 钛铁矿中MnO重量百分含量与样品中石英加碱性长石体积百分含量散点图

Fig. 4 Plot of MnO content (in wt. %) in ilmenite versus the abundance of quartz plus alkali-feldspar (in vol. %) for samples studied.

4. 钛铁矿中MnO含量与样品中铁镁硅酸盐矿物含量（黑云母+角闪石+辉石的体积百分比）呈显著负相关，相关系数为 -0.70 （ $N=19$ ），负相关性显著的置信概率为99.9%，钛铁矿中MnO含量随铁镁硅酸盐矿物含量减少而趋于增加。

5. 钛铁矿中MnO含量和样品中铁镁硅酸盐矿物含量/磁铁矿含量比值呈显著负相关，相关系数为 -0.77 （ $N=19$ ），负相关性显著的置信概率为99.9%（图5）。钛铁矿中MnO含量随样品中铁镁硅酸盐矿物含量/磁铁矿含量之比减少而趋于增加。

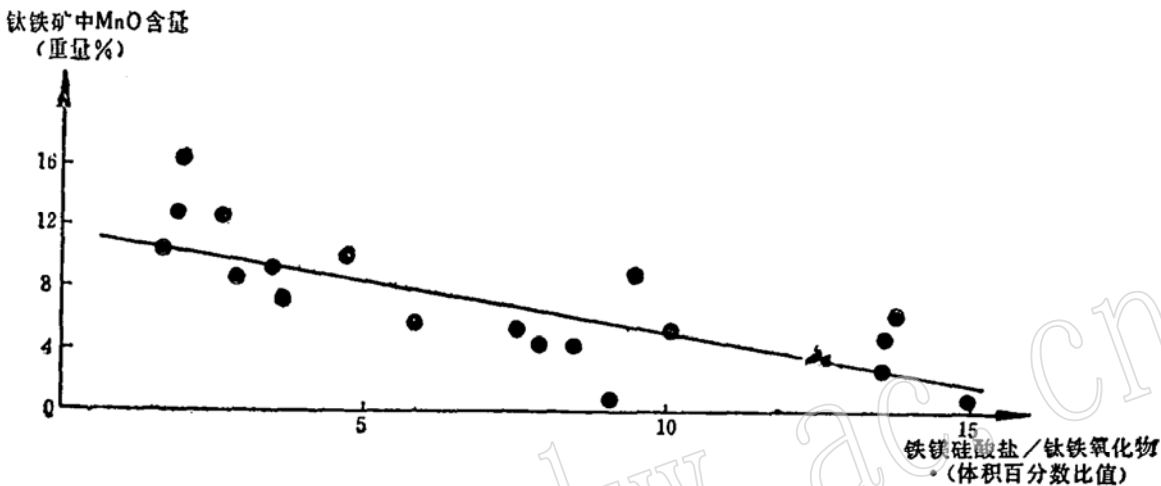


图5 钛铁矿中MnO重要百分含量与样品中铁镁硅酸盐矿物含量/磁铁矿含量之比散点图

Fig. 5 Plot of MnO content (in wt. %) in ilmenite versus the ratio of mafic silicates to magnetite content for samples studied

上述测试结果表明：氧化出溶型钛铁矿中锰含量与岩体的矿物成分有密切关系，因而受岩浆结晶过程中锰的晶体/熔体总分配系数及控制这一参数的岩浆体系的强度变量的制约。根据锰在氧化出溶型钛铁矿中含量与岩体的矿物成分有关以及共存的磁铁矿与钛铁矿中MnO含量彼此无相关性，可知氧化出溶型钛铁矿中锰并非全部来自先前的尖晶石组钛铁氧化物，而部分或主要来自岩浆和流体相。表1列举了酸性火山岩中 Mn^{2+} 的晶体/熔体分配系数，石英和斜长石、钾长石的晶格容纳锰的能力很低，对锰的晶体/熔体总分配系数贡献极微。在岩浆结晶时 Mn^{2+} 主要进入钛铁矿、磁铁矿及铁镁硅酸盐矿物晶格，这些造岩矿物中MnO含量亦较高。表2列举了这些载体矿物中MnO的含量范围及平均值。在酸性岩中MnO平均值为0.07，中性火成岩中为0.15%（诺科斯, 1954）。岩石中锰的含量亦随其铁镁硅酸盐矿物含量增高而加大。若岩浆体系铁镁组分含量较高，则当铁镁硅酸盐矿物结晶时，锰便进入这些载体矿物而使残余岩浆中 Mn^{2+} 的含量逐渐降低。由于在岩浆结晶晚期和亚固相阶段，体系贫 Mn^{2+} ，所以，在富铁镁硅酸盐矿物岩体中难于形成富锰的氧化出溶型钛铁矿。与此相反，贫铁镁硅酸盐矿物的岩浆结晶时，由于石英和长石的锰的晶体/熔体分配系数极小，体系中锰的晶体/熔体总分配系数小于1，伴随着长英质矿物的结晶， Mn^{2+} 在岩浆中逐步富集，至岩浆晚期 Mn^{2+} 的丰度大增，有利于富锰钛铁矿的形成，因此，贫铁镁硅酸盐矿物的岩浆是形成富锰钛铁矿的必要条件。但是，在深源岩浆上侵的过程中如果发生了显著的辉石、角闪石分离结晶作用，则在这些铁镁硅酸盐矿物作为堆积相分离以后，残留相尽管是富硅铝组

表1 Mn²⁺的晶体/熔体分配系数
Table 1. Crystal/melt distribution coefficients of Mn²⁺.

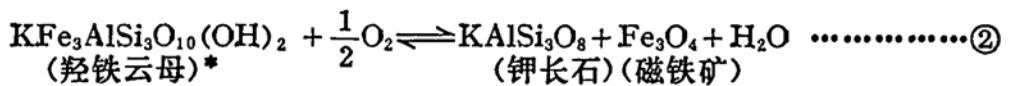
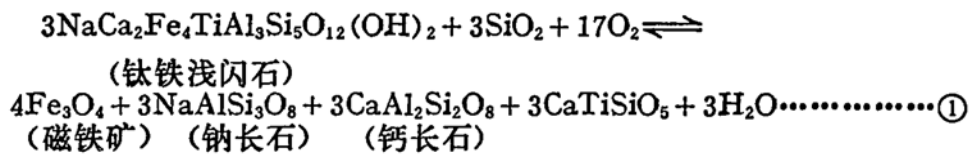
熔体类型 \ 矿物	透长石	斜长石	石英	黑云母	单斜辉石	斜方辉石	磁铁矿	钛铁矿	资料来源
流纹岩	—	0.003—0.5	0.004—0.032	11.9—110	25	14—17	13—16	49	H.R. Crecraft等1981 [12]
超酸性流纹岩	0.011 ± 0.004—0.035 ± 0.004	—	—	7.9 ± 0.2—13.4 ± 0.2	25.4 ± 0.4—57 ± 1	—	21.6 ± 0.6—27.9 ± 0.5	27.0 ± 0.5	G. Mahood等1983 [13]

表2 中—酸性侵入岩中钛铁矿、磁铁矿和铁镁硅酸盐矿物中MnO含量
(用重量百分比表示)

Table 2. MnO contents of ilmenite, magnetite and mafic Silicates from acid-intermediate intrusions.

矿物	钛铁矿		磁铁矿		黑云母(统计值)	角闪石(统计值)	辉石(统计值)
	本文样品测定值	统计值	本文样品测定值	统计值			
统计值	21	226	69	273	206	70	58
含锰量	0.6—16.18	0—30.1	0.03—1.04	0—1.44	0.05—2.6	0.15—1.92	0.12—2.63
含量均值	7.29	5.21	0.21	0.29	0.55	0.65	0.94
含量离差	4.13	5.15	0.30	0.28	0.47	0.38	0.55

份，这样生成的酸性岩浆亦贫锰，同样也不利于富锰钛铁矿的产生。如果原始岩浆含铁镁组份较高（亦较富锰），在结晶过程中，未经显著的辉石、角闪石分离结晶作用，已析出的铁镁硅酸盐矿物不稳定，分解为长石及其它Mn²⁺的晶体/熔体分配系数较低的矿物，则有利于富锰钛铁矿的形成。这种反应有可能在一定的温度—水逸度—氧逸度条件下发生，如：



上述反应表明：较高的氧逸度和较低的水逸度将促使角闪石和黑云母等锰的晶体/熔体分配系数高的矿物分解，生成斜长石加磁铁矿或钾长石加磁铁矿。本文的测试结果预示，这一反应对富锰钛铁矿的形成具有一定的意义，表明在所研究的样品中氧化出溶型钛铁矿中的MnO含量与铁镁硅酸盐矿物含量/磁铁矿含量的比值呈显著负相关。样品中磁铁矿平均含MnO量为0.21% (N=68)，低于黑云母中MnO含量(0.25—0.56%)。由于这一反应将促使结晶晚期体系的锰的晶体/熔体总分配系数减小，造成在残余熔浆和流体相中锰的含量升高，利于

* 羟铁云母，(英汉矿物种名称)中称为“铁云母”。

富锰氧化出溶型钛铁矿的形成。但是, 如果 f_{O_2} 高于 Mn_2O_3/MnO 水平(介于NNO与MN之间)则 Mn^{2+} 转变为 Mn^{3+} 亦对富锰钛铁矿的形成不利。

综上所述, 在中—酸性火成岩中富锰钛铁矿形成的最有利条件是:

1. 原始岩浆含锰较高, 铁镁组份适度;
2. 未经显著的辉石、角闪石分离结晶作用;
3. 岩浆结晶的中—晚期有较高的氧逸度(略高于NNO缓冲剂), 较低水逸度, 使含水的铁镁硅酸盐矿物分解为长石和磁铁矿;
4. 岩体矿物成分富石英和碱性长石, 贫铁镁硅酸盐矿物;
5. 冷却速度缓慢, 使氧化出溶型钛铁矿得以在较低温度下(主要在 $680^{\circ}-450^{\circ}C$)形成。

四、钛铁矿中锰含量的研究意义

根据上述对钛铁矿中锰含量控制因素的认识, 钛铁矿中锰的含量在以下地质—成矿过程的研究中具有一定意义:

1. 有助于判别酸性火山岩与次火山岩: 由于淬火作用, 火山岩中钛铁矿极少属于氧化出溶型, 其钛铁矿中 MnO 含量绝大部分小于2—4% (重量)。而酸性次火山岩中可形成富锰的氧化出溶型钛铁矿, 钛铁矿中 MnO 含量可大于6%, 因此出现富锰钛铁矿的火成岩属非火山成因的概率远远大于属火山岩的概率。

2. 有助于估计中性次火山岩和I型花岗岩中主要造岩矿物的大致含量范围。按笔者的测试数据经电算结果, 在钛铁矿中 MnO 平均含量大于6% (重量)时, 可根据钛铁矿中 MnO 含量, 推测石英加碱性长石和铁镁硅酸盐矿物含量范围。式中:

$$y_1 = 3.4x + 22.9$$

$$y_2 = -1.4x + 18$$

式中, y_1 ——样品中石英+碱性长石含量(体积百分比值)

y_2 ——样品中铁镁硅酸盐矿物含量(体积百分比值)

x ——钛铁矿中 MnO 含量(重量百分比值)

3. 有助于推测侵入岩中结晶过程的物理化学条件: 富锰钛铁矿与较高的氧逸度和较低水逸度的岩浆体系有关。按笔者资料, 钛铁矿 MnO 含量大于6—7% (重量)的浅色花岗岩(铁镁硅酸盐矿物含量 $<10-15\%$), 其岩浆结晶中晚期的 $T-f_{O_2}$ 变异曲线高于NNO缓冲剂(参看图1), 岩浆固相线附近最大 f_{H_2O} 不超过 $1.6 \times 10^8 Pa$ 。

4. 有助于推断岩浆的形成过程: 对于中—基性火成岩为主要源岩的I型花岗岩类, 如果测定其岩浆结晶中—晚期氧逸度高于NNO缓冲剂而水逸度低, 铁镁硅酸盐矿物含量亦低(小于10% (体积)), 但“氧化出溶型”钛铁矿中仍贫 MnO ($<4\%$ (重量)), 这样的花岗质岩浆有可能是经历了角闪石和辉石较高程度分离结晶后的残余岩浆。据此, 配合稀土—微量元素和主要元素以丰度资料的定性—定量解释, 可以最终确定分离结晶过程。

5. 有助于圈定与斑岩铜矿矿化有关的岩体: 在含富锰钛铁矿的浅色花岗岩广泛分布的地区, 显示那里曾出现高氧逸度—低水逸度的岩浆体系, 这类体系可能与岩浆热液型重金属硫化物矿化有关^[14]。其中, 最富长英质的小的斑岩体, 有可能成为克莱麦克斯型斑岩铜矿

的“母岩”，而时代相近，且形成条件与这些浅色花岗岩可相类比的石英二长斑岩，应作为斑岩铜矿的找矿重点，这类岩体钛铁矿中锰含量13.5%—0.8%（重量），磁铁矿中 V_2O_5 含量为0.2%—0.6%（重量）（见图6）。但是，即便有这样的岩体出现，也未必能肯定出现斑岩铜矿，因为岩浆条件只是形成斑岩铜矿的必要条件之一。斑岩型矿床能否形成还受其它因素的制约。

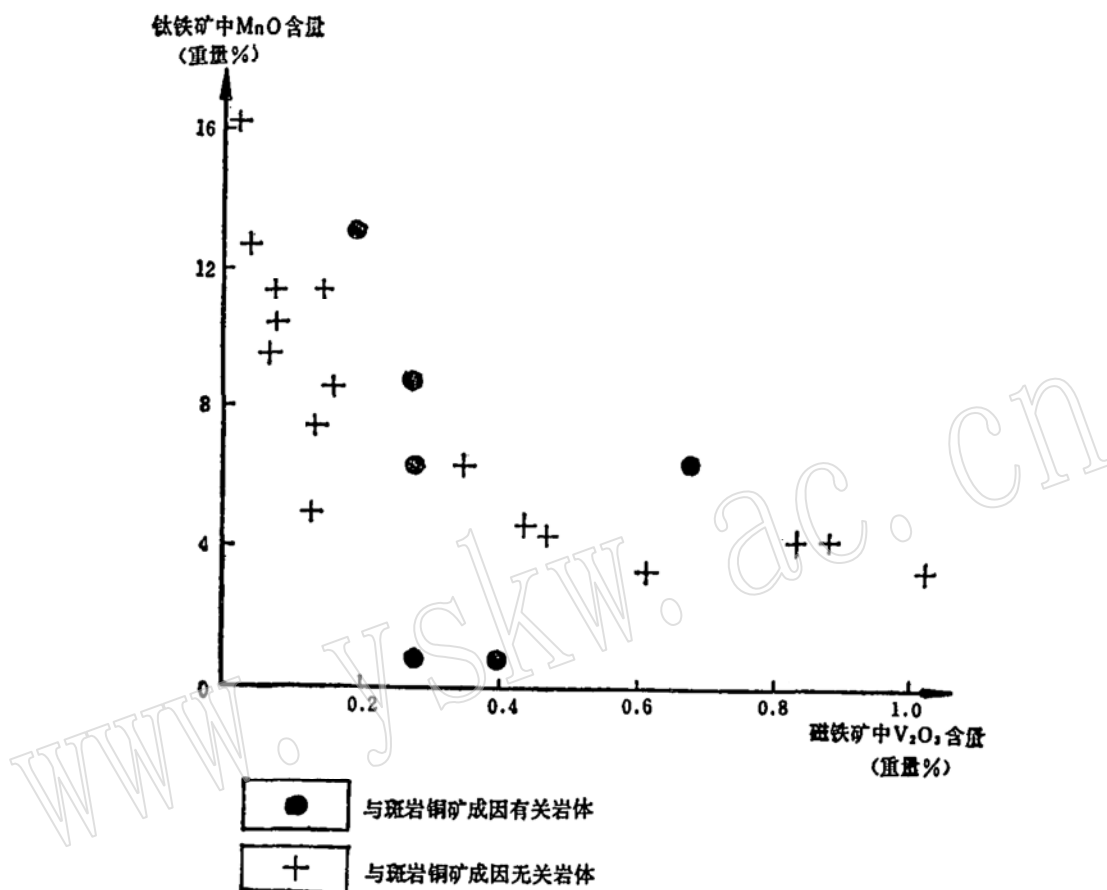


图6 样品中钛铁矿中的MnO重量百分含量与磁铁矿中 V_2O_5 重量百分含量散点图

fig. 6 Plot of MnO content (in wt. %) of ilmenite versus V_2O_5 content (in wt. %) in magnetite for samples studied

以上结果现仅适用于I型花岗岩和中性次火山岩，这些认识是否对其它类型火成岩也适用，有待进一步工作。

本文国内部分的研究工作受到中国科学院科学基金资助，全文经王德滋教授审阅，特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Czamanske, G. K. and Miholik, P., 1972. Oxidation during magmatic differentiation. Finnmarka Complex, Oslo area, Norway, Part I, the opaque oxides. *Journal of Petrology*, vol. 13, Part 3, p. 493—509.
- [2] Akio Tsusue, Toshio Mizuta, Makoto Watanabe and Kyong Gwon Min, 1981. Jurassic and Cretaceous granitic rocks in South Korea. *Mining Geology*, 31(4), p. 261—280.
- [3] Tainsoho, Y., 1982. Fe-Ti oxide minerals of the late Mesozoic to early Tertiary granitic rocks in eastern Chugoku and Kimki districts, southwest Japan. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, vol. 77. p. 387—

402.

[4] Neuman, E. R., 1974. The distribution of Mn^{2+} and Fe^{2+} between ilmenite and magnetites in igneous rocks. *American Journal of Science*, vol. 274, p. 1074.

[5] Neuman, E. R., 1976. Compositional relations among pyroxenes, amphiboles and other mafic phases in the Oslo region plutonic rocks. *Lithos*, p. 9—85.

[6] Buddington, A. F. and Lindsley, D. H., 1964. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *Journal of Petrology*, vol. 5 Part 2. p. 310—357.

[7] Carmichael, I. S. E., 1967. The iron-titanium oxides of silic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicate. *Contr. Mineral. Petrol.* vol. 14, p. 36—64.

[8] Spencer, K. J. and Lindsley, D. H., 1981. A solution model for coexisting iron-titanium oxides. *American Mineralogist*. vol. 66. p. 1189—1201.

[9] Wones D. K., 1972, Stability of biotite (a reply). *Am. Mineral.* v. 57. p. 316—317.

[10] 任启江, J. M. Guilbert. 1984. 北美西南部斑岩铜矿有关岩浆结晶的物理化学条件. *南京大学学报*, 第四期.

[11] Anderson, A. T., 1968. The oxygen fugacity of alkaline basalt and related magmas, Tristan da Cunha. *American Journal of science*, vol 266, p. 704—727.

[12] Crecraft, H. R., Nash, W. P. and Erans, S. H. Jr., 1981. Late Cenozoic volcanism at Twin Peaks, Utah. *geology and Petrology. Journal of Geophysical Research.* vol. 86. no. B11, p. 10303—10320.

[13] Mahood, G. and W. Hildreth, 1983. Large Partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites. *Geochimica et cosmochimica Acta.* vol. 47. p. 11—30.

[14] Burnham, C. W., 1979. *Magma and hydrothermal fluids in Barnes, H. D., et, Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2-nd ed.* New York, wiley, p. 70—136.

Manganese Content in Ilmenite from Intermediate-Acid Intrusions and Its Implication for Petrogenesis

Ren Qijiang

(Department of Geology, Nanjing University)

J. M. Guilbert

(Department of Geosciences, University of Arizona, U. S. A.)

Lei Bingshun

(Nanjing Geological School)

Xu Zhaowen Qiu Jiansheng

(Department of Geology, Nanjing University)

Key words: Mn-rich ilmenite of oxidation exsolution; high Mn mineral/melt distribution coefficient; trigonal oxides of iron and titanium; oxygen fugacity; water fugacity

Abstract

On the basis of detailed microscope and microprobe studies of fresh samples from some intermediate subvolcanic rocks and syntectic granitoid rocks in West United States and East China, the reason for the high Mn contents in some ilmenite has been investigated. This results show that, in the granitoids studied,

1. All the Mn-rich ilmenite is the product of oxidation "exsolution", which indicates that low temperature (755° — 450° C), high f_{O_2} and slow cooling velocity make up prerequisite for the formation of Mn-rich ilmenite.
2. There is no correlation between $MnO_{(X)}$ and $Hm_{(X)}$.
3. $MnO_{(X)}$ does not correlate with sphene contents in the rocks.
4. The correlation coefficient between $MnO_{(X)}$ and modal quartz plus alkali-feldspar is $+0.82(N=21)$, with a confidence level of positive correlation at 99.9%.
5. The correlation coefficient between $MnO_{(X)}$ and modal mafic silicates is $-0.70(N=21)$ with a confidence level of negative correlation at 99.9%, which shows that the $MnO_{(X)}$ decreases with increasing content of ferromagnesian minerals.
6. The correlation coefficient between $MnO_{(X)}$ and the ratio of modal mafic silicate to magnetite is -0.76 , with a confidence level at 99.9%.

The mafic silicates with high Mn mineral/melt distribution coefficient are the main host minerals for Mn^{2+} , but quartz and alkali-feldspar with low Mn mineral/melt distribution coefficient do not accommodate Mn^{2+} in their lattices. During the crystallization of mafic component-rich magma system, the more mafic silicates precipitate, the more Mn^{2+} gets into the lattice of silicate minerals, which prohibits the high-Mn ilmenite from formation. During the crystallization of leucogranitoid magma system, the more quartz and alkali feldspar precipitate, the more Mn^{2+} is enriched in residual melt, which impels the high-Mn-ilmenite to be produced. The magma which has undergone a high degree of fractional crystallization for mafic silicates is not helpful to bring about the formation of Mn-rich ilmenite.

Mn-content in ilmenite is also dependent on the ratio of $f_{H_2O}:f_{O_2}$ of the magma system, the high f_{O_2} and low f_{H_2O} facilitate decomposition of hornblende and biotite, and favour the formation of Mn-rich ilmenite.

Mn-content in ilmenite may be applicable to discriminate between acid volcanic and subvolcanic rocks and to estimate the contents of mafic silicates and of quartz plus alkali-feldspar in some intermediate-acid rocks. The Mn-con-

tent in ilmenite may be useful in inference of f_{H_2O} and f_{O_2} of leucogranitoid magma and in distinction of the intrusions related to porphyry copper deposits from barren ones.