

引言

岩石为地壳和岩石圈的基本组成单元,是地球科学研究的重要对象。岩石的化学组成作为其基本属性和分类的依据之一,对基础地质和矿产勘查均具有重要意义并受到广泛重视。化学元素的丰度与分布是人类研究与改造自然和环境所必须掌握的基础资料。

岩类元素平均含量是丰度研究的重要内容。花岗岩类(Granitoids)是以花岗岩为主的一类岩石。花岗质岩石是大陆地壳生长和分异的实质性物质,其化学组成可近似反映地壳化学组成的演化特征。花岗质岩石是上部地壳的主要成分,是地球长期演化与调整的产物。花岗质岩石广泛分布于大陆岩石圈中。我国是花岗岩类相当发育的国家,全国范围内花岗岩类的出露面积约占我国陆地总面积的9%。我国许多内生金属矿床,如金、铀、钨、锡、铜、稀土、铌钽等矿床,其成因往往都与花岗岩类的岩浆活动及其后期热液作用有关。而花岗岩类的岩石本身,也是一种很有开发价值的建材资源。

基本岩石类型的元素平均含量,是采用全球地壳模型来计算地壳元素丰度必不可少的数据。花岗岩类化学元素的丰度包含了区域地壳的特征及其演化的广泛信息。花岗岩类中各元素的含量与花岗岩类岩石的类型、所处的构造环境和成因及形成时代均有关系。花岗岩类化学元素丰度是丰度研究的一项重要内容,一直受到国内外学者的高度重视,具有悠久的历史和丰富的资料。自从Daly(1933)最早发表了世界花岗岩类常量元素的平均化学成分以来,先后有很多学者通过收集整理公开发表的资料,统计计算并提出了不同的花岗岩类化学成分和元素的丰度。进入21世纪后,史长义等依据实测分析数据,计算提出了中国花岗岩类、不同岩石类型花岗岩类、不同大地构造单元花岗岩类、不同时代花岗岩类的近70种化学元素的丰度,这些丰度数据已得到广泛应用。上述这些都是以数据表的形式展示的,给出的是花岗岩类中元素的平均含量水平,为开展花岗岩类的地球化学研究提供了重要的基础数据。但是,由于缺乏系统的面积性工作,到目前为止还没有能反映元素含量区域变化趋势的花岗岩类地球化学图的出版。地球化学图能够很清楚地揭示出元素含量的区域分布模式、空间变化规律与分布特征。世界上第一部地球化学图集是Webb等出版的《Provisional Geochemical Atlas of Northern Ireland》。目前国内外已出版的地球化学图集涉及资源、能源、环境等多个方面,在矿产勘查、基础地质调查与研究、生态环境调查与评价、农业地质和土地质量评价等领域发挥了重要作用。

作者以采自中国大陆的750个有代表性的大、中型花岗岩类岩体的6080件样品组合成的768件组合样的实测分析测试数据为基础,采用EDA技术编制了57种元素中国花岗岩类地球化学图。本图集所涉及的花岗岩类样品来自两个项目,一是科技部基础性公益性研究项目“中国地球化学元素丰度图集编制与研究”,采集的样品主要是中国西部和东南部的湖南、广东、广西、云南、四川、青海、甘肃、新疆、西藏等9省(自治区)的花岗岩类岩体,由1569件样品组成了291件测试分析用组合样,涉及约250个有代表性的花岗岩类岩体,提供了291件组合样的近70个元素或成分的实测分析测试数据;二是原地质矿产部“八五”重要基础地质项目“中国东部上地壳区域元素丰度研究”,其提供了中国东部约 $360 \times 10^4 \text{ km}^2$ 范围内500余个较大的和有代表性的花岗岩和花岗闪长岩岩体、477件组合样的70多个元素或成分的实测数据。

工作方法

一、样品采集与分布

1. 采样布置

(1)以省（自治区）为单元，在各省（自治区）区域地质志中“岩浆岩图”的基础上，按全区花岗岩的分布进行采样布置。

(2)以大中岩体为主，兼顾岩体时代与岩类的代表性及区位分布。

(3)采样岩性以花岗岩类为主，采集酸性和中酸性侵入岩体。

2. 采样方法和原则

(1)一般情况下，一个岩体取一个组合样，巨型岩体可以分区段取2~3个组合样。

(2)在所取岩体的不同部位寻找露头良好的三处以上位置取样，在每处的四周多点敲取岩块组合。

(3)选样岩性应是岩体中有代表性岩性的新鲜岩石，避免矿化或蚀变样品混入，避免在可能有热液活动的断裂带或接触带取样。

(4)每个岩体组合样质量为1~2kg。对有疑问的样品单独包装存放。

(5)可直接采用符合要求的1：20万区域地质或区域化探岩石采样的副样或专题研究的岩体副样的组合样品。组合样质量100~200g。

3. 样品分布

中国花岗岩类样品采自中国大陆750个有代表性的大、中型花岗岩类岩体上，覆盖了中国大陆的23个省份，所覆盖的面积约占中国大陆面积的80%，跨越天山—兴安造山系、中朝准地台、昆仑—祁连—秦岭造山系、滇藏造山系、扬子准地台、华南—右江造山带、喜马拉雅造山带等中国7大构造单元（图1），共采集样品6080件，组合成768件组合样送实验室测试分析。不同构造单元、不同岩石类型、不同省样品统计结果分别见表1、表2、表3，本图集样品涉及各种不同花岗岩类岩体约750个，在地域分布和岩石类型方面具有代表性。

表1 各构造单元花岗岩类样品数

构造单元	天山—兴安 造山系	中朝准 地台	昆仑—祁连— 秦岭造山系	南天山造 山带	滇藏造 山系	扬子准 地台	华南—右江 造山带	喜马拉雅 造山带
采样数	1259	1883	716	1	343	643	1220	15
组合样数	138	196	94	1	68	89	172	10

（据史长义等，2008）

表2 不同岩石类型花岗岩类样品数

岩性	碱长花岗岩	正长花岗岩	二长花岗岩	花岗闪长岩	石英二长岩	石英二长 闪长岩	二长岩
采样数	1556	3348	1041	64	22	11	10
组合样数	173	430	145	7	4	5	1

（据史长义等，2008）

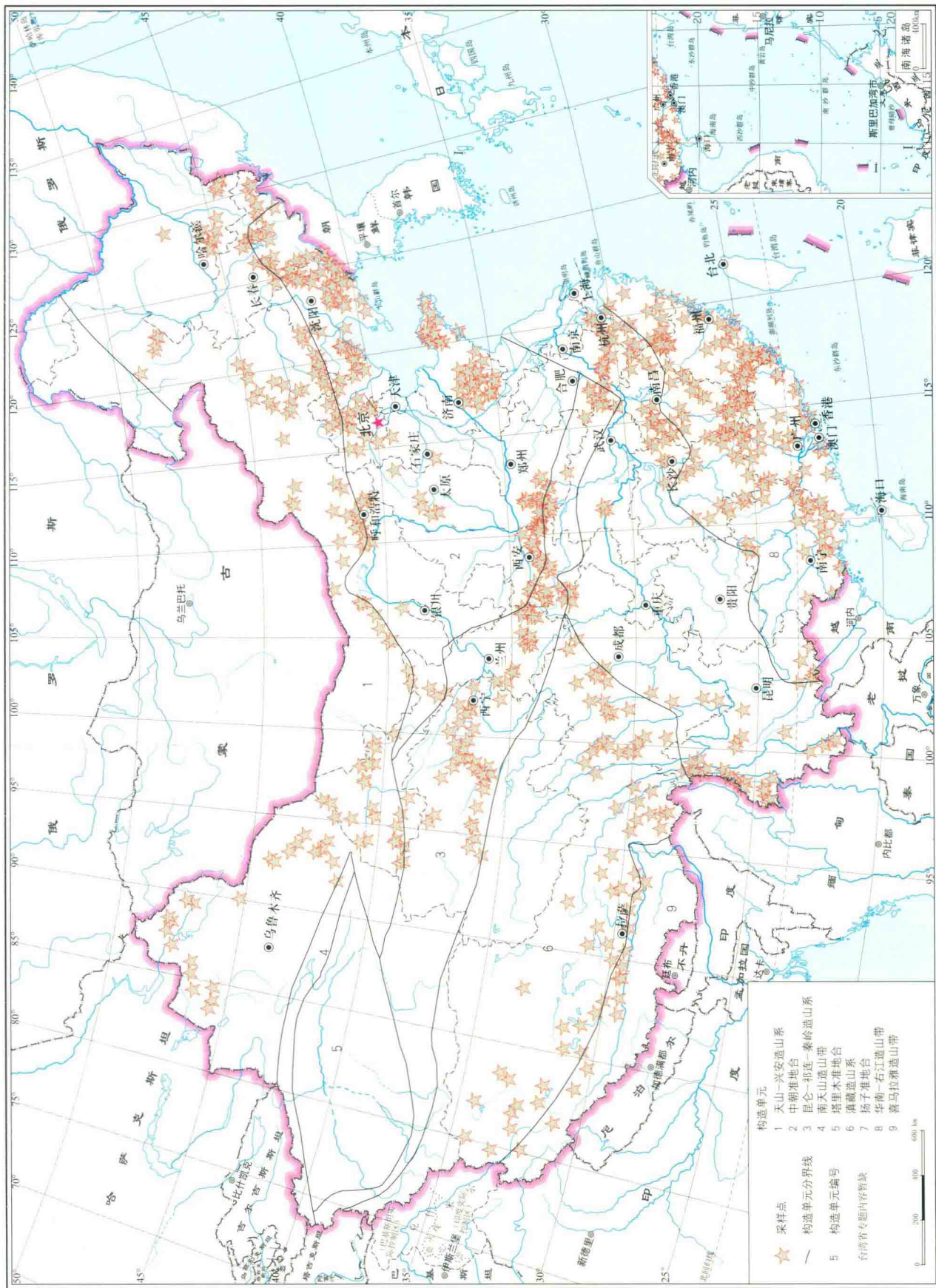


图1 中国花岗岩类样品分布图

(据史长义等, 2005a)

表3 各省（自治区）花岗岩类组合样品数

省（自治区）	采样数	组合样数	省（自治区）	采样数	组合样数	省（自治区）	采样数	组合样数
河北	227	25	福建	313	48	四川	290	30
山西	73	7	江西	391	48	云南	248	34
内蒙古	784	47	山东	433	51	西藏	94	53
辽宁	512	60	河南	209	19	陕西	623	44
吉林	150	28	湖北	33	4	甘肃	572	45
黑龙江	105	21	湖南	39	19	青海	53	38
浙江	261	26	广东	87	32	新疆	57	31
安徽	88	21	广西	438	38			

(据史长义等, 2008)

二、样品制备

所有样品完全采用无污染加工方案进行加工和制备。每个组合样的全部子样用刚玉瓷颚式破碎机粗碎至2~3mm，混匀。然后，用四分法缩分，各子样称取等量组合成质量500g组合样进行中碎，各子样剩余部分做副样。再用刚玉瓷盘磨机把500g组合样中碎至<1mm，混匀，再分取150g用玛瑙球磨机进行细磨至<200目送分析测试，其他做副样保存。加工流程见图2。

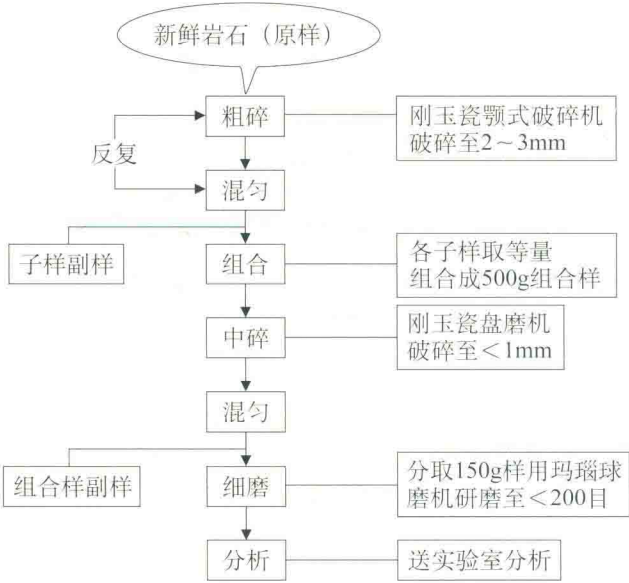


图2 花岗岩类样品无污染加工流程
(据史长义等, 2008)

三、主要测试分析及测试元素

中国东部花岗岩类岩体样品选用了以仪器中子活化和X-射线荧光为主的15种不同的分析方法，由多家有经验的实验室和分析者进行了近70个元素或成分的测试。选用了以ICP-MS和X-射线荧光光谱为主的11种先进的测试分析方法，测定了中国西部和东南部花岗岩类岩体样品近70种元素或成分。各测试元素和测试方法分别是：Au，无火焰原子吸收光谱法；Ag、B、Sn，发射光谱法；As、Ge、Hg、Sb、Se，原子荧光光谱法；CO₂，电位法；SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MnO、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、P₂O₅，熔片法X-射线荧光光谱法；H₂O⁺，重量法；FeO，容量法；Bi、Cd、Co、Cs、Cu、Ga、Hf、Mo、Ni、Sc、Ta、Tl、U、W、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu，等离子体质谱法；Be、Cr、Li，等离子体光学发射光谱法；F，离子选择电极；Ba、Cl、Mn、Nb、P、Pb、Rb、S、Sr、Th、Ti、V、Zn、Zr，压片法X-射线荧光光谱法。

使用国家一级标准物质(GSR-14、GSS-9、GSR-1、GSD-9、GSD-1a、GAu-10、GAu-11、GAu-2、GAu-8、GAu-9)和随机抽取重复测试样品进行质量监控。

四、样品分析测试质量评估

以密码重复样（约10%）的分析结果，评定测试精密度 RD （ $RD=1/n \sum \{|C_1-C_2|/[(C_1+C_2)/2]\} \times 100\%$ ， C_1 、 C_2 分别为基本分析样和重复样的测试结果）；以密码插入的国家一级标准物质(约10%)的测试结果检验分析的准确度 RE （ $RE=1/n \sum [(C_i-C_r)/C_r] \times 100\%$ ， C_i 为某标准样的某次测试结果， C_r 为该标准样的标准值）。

对常量元素，要求总和值要在99.30%~100.70%范围内。对X-射线荧光光谱法的测试要求，元素的含量在三倍分析方法检出限以上时， RE 或 RD 值一般<10%；其他分析方法的要求：元素含量>10 μg/g时， RE 或 RD <10%，单次测定误差<20%；含量0.1~10 μg/g， RE 或 RD <15%，单次测定一般应<30%；含量<0.1 μg/g， RE 或 RD <25%，单次测定一般<50%（含量在分析方法测定限附近时单次测定的最大相对偏差<100%）。对分析误差大于上述要求的分析批次，应查明原因，并进行重复分析，以保证基本分析数据的可靠性。各分析方法的测定下限、 RE 或 RD 实测结果的平均值一并列于表4。岩石标准样实测结果的平均值与标准值的对比结果列于表5和表6。Au标准样的实测结果的平均值与标准值的对比见表7。

以密码插入的国家一级标准物质(98件)的测试结果来检验分析的准确度 RE ， RE >10%的元素只有As； RE 在5%~10%之间的元素有Au、Tl、U、Sb、Lu和Se； RE <5%的元素有Ti、Eu、Hg、Ga、Ba、Co、Nd、Dy、Li、Sn、Gd、Pr、Ho、Er、Ce、Cr、Rb、Zn、Ge、F、Cs、V、Sm、B、Tb、La、Y、Mn、Th、Nb、W、Sr、Sc、Hf、Ta、Bi、Mo、P、Ni、Yb、Be、Zr、S、Tm、Pb、Cl、Cd、Cu和Ag。

以密码重复样（35件）的分析结果来评定测试精密度 RD ， RD <10%的元素有Mn、Ti、Ba、Rb、Sr、Zr、Zn、Be、P、Nb、Sm、Dy、Gd、Li、Th、Tb、Nd、Ga、V、Cl、Co、Yb、Ho、Eu、Er、Ge、Pr、Lu、Y、Cs、Tm、Ce、Sc、Pb和Hf； RD 在10%~20%之间的元素有Cu、Sn、La、Mo、Hg、Ni、Sb、Bi、F、B、Ta、W、Tl、U、Cr、Cd和As； RD 在20%~27%之间的元素有S、Ag、Se和Au。

综上所述，各元素的合格率均在86%以上，绝大部分元素的值均具有较高的精密度和准确度，分析质量符合有关规定要求。

表4 分析测试方法与质量评估表

测试项目	测试方法	检出限	单位	一级标准物质 合格率/%	重复样合 格率/%	RE /%($n=98$)	RD /%($n=35$)
SiO ₂	FU-XRF	0.1	%	100	100	0.22	0.51
TiO ₂	FU-XRF	0.1	%	100	100	0.89	1.69
Al ₂ O ₃	FU-XRF	0.1	%	100	100	0.73	0.98
Fe ₂ O ₃	FU-XRF	0.1	%	100	100	2.82	11.46
FeO	VOL	0.1	%	100	100	2.45	5.03
MnO	FU-XRF	0.1	%	100	100	0.62	2.19
MgO	FU-XRF	0.1	%	100	100	1.14	9.66
CaO	FU-XRF	0.1	%	100	100	-0.55	2.36
Na ₂ O	FU-XRF	0.1	%	100	100	2.59	4.00
K ₂ O	FU-XRF	0.1	%	100	100	-0.19	0.59
P ₂ O ₅	FU-XRF	0.1	%	100	100	0.48	2.79
H ₂ O ⁺	GR	0.1	%	100	100	1.99	9.81
CO ₂	PO	0.1	%	100	100	22.80	23.83

续表

测试项目	测试方法	检出限	单位	一级标准物质 合格率/%	重复样合 格率/%	RE/% (n=98)	RD/% (n=35)
Ag	ES	20	ng/g	100	97	4.79	22.77
As	AFS	1	μ g/g	100	94	15.12	19.43
Au	AAN	0.2	ng/g	100	97	-6.48	26.49
B	ES	2	μ g/g	100	100	0.78	14.11
Ba	XRF	5	μ g/g	100	100	-1.23	1.97
Be	ICP-OES	0.2	μ g/g	100	100	2.75	3.86
Bi	ICP-MS	0.05	μ g/g	100	100	1.88	12.87
Cd	ICP-MS	30	ng/g	100	97	3.71	18.42
Cl	XRF	20	μ g/g	100	100	3.62	6.16
Co	ICP-MS	1	μ g/g	100	100	-0.86	6.52
Cr	ICP-OES	5	μ g/g	100	97	0.25	16.84
Cs	ICP-MS	1	μ g/g	100	100	0.45	7.84
Cu	ICP-MS	1	μ g/g	100	97	3.77	10.35
F	ISE	100	μ g/g	100	94	0.36	13.34
Ga	ICP-MS	1	μ g/g	100	100	-1.34	6.05
Ge	AFS	0.1	μ g/g	100	100	0.27	7.28
Hf	ICP-MS	0.2	μ g/g	100	100	1.49	9.44
Hg	AFS	2	ng/g	100	100	-1.66	12.04
In	ICP-MS	0.1	μ g/g	100	97	1.04	12.01
Li	ICP-OES	1	μ g/g	100	100	-0.71	5.52
Mn	XRF	15	μ g/g	100	100	0.98	1.32
Mo	ICP-MS	0.2	μ g/g	100	97	2.06	11.33
Nb	XRF	2	μ g/g	100	100	1.01	4.77
Ni	ICP-MS	1	μ g/g	100	94	2.13	12.53
P	XRF	50	μ g/g	100	100	2.11	3.89
Pb	XRF	3	μ g/g	100	100	3.58	9.38
Rb	XRF	2	μ g/g	100	100	0.26	2.17
S	XRF	50	μ g/g	100	86	3.25	20.06
Sb	AFS	0.1	μ g/g	100	100	5.30	12.63

续表

测试项目	测试方法	检出限	单位	一级标准物质 合格率/%	重复样合 格率/%	$RE/\%$ ($n=98$)	$RD/\%$ ($n=35$)
Sc	ICP-MS	1	$\mu\text{g/g}$	100	100	1.31	9.37
Se	AFS	0.01	$\mu\text{g/g}$	100	94	8.72	23.01
Sn	ES	0.7	$\mu\text{g/g}$	100	100	-0.70	10.65
Sr	XRF	5	$\mu\text{g/g}$	100	100	1.26	2.39
Ta	ICP-MS	0.1	$\mu\text{g/g}$	100	97	1.58	14.22
Th	XRF	1	$\mu\text{g/g}$	100	100	0.98	5.55
Ti	XRF	50	$\mu\text{g/g}$	100	100	-2.75	1.78
Tl	ICP-MS	0.1	$\mu\text{g/g}$	100	94	5.22	14.77
U	ICP-MS	0.2	$\mu\text{g/g}$	100	97	5.24	14.89
V	XRF	5	$\mu\text{g/g}$	100	100	0.46	6.08
W	ICP-MS	0.2	$\mu\text{g/g}$	100	100	1.14	14.23
Zn	XRF	3	$\mu\text{g/g}$	100	100	0.26	3.83
Zr	XRF	5	$\mu\text{g/g}$	100	100	3.16	3.18
Y	ICP-MS	1	$\mu\text{g/g}$	100	100	0.91	7.67
La	ICP-MS	1	$\mu\text{g/g}$	100	100	0.83	10.69
Ce	ICP-MS	1	$\mu\text{g/g}$	100	100	0.06	8.84
Pr	ICP-MS	0.1	$\mu\text{g/g}$	100	100	-0.42	7.36
Nd	ICP-MS	0.1	$\mu\text{g/g}$	100	100	-0.80	6.04
Sm	ICP-MS	0.1	$\mu\text{g/g}$	100	100	0.69	5.20
Eu	ICP-MS	0.1	$\mu\text{g/g}$	100	100	-1.85	6.74
Gd	ICP-MS	0.1	$\mu\text{g/g}$	100	100	-0.55	5.40
Tb	ICP-MS	0.1	$\mu\text{g/g}$	100	100	0.81	5.79
Dy	ICP-MS	0.1	$\mu\text{g/g}$	100	100	-0.72	5.33
Ho	ICP-MS	0.1	$\mu\text{g/g}$	100	100	-0.28	6.61
Er	ICP-MS	0.1	$\mu\text{g/g}$	100	100	-0.21	6.96
Tm	ICP-MS	0.1	$\mu\text{g/g}$	100	100	3.42	7.96
Yb	ICP-MS	0.1	$\mu\text{g/g}$	100	100	2.19	6.57
Lu	ICP-MS	0.1	$\mu\text{g/g}$	100	100	5.71	7.53

(据史长义等, 2008)

注: n 为样品数。分析方法: AAN表示无火焰原子吸收光谱法; AFS表示原子荧光光谱法; ES表示发射光谱法; FU-XRF表示熔片法X-射线荧光光谱法; ICP-MS表示等离子体质谱法; ICP-OES表示等离子体发射光谱法; XRF表示压片法X-射线荧光光谱法; ISE表示离子选择电极; VOL表示容量法; GR表示重量法; PO表示电位法。

表5 国家一级标准物质测定结果的平均值与标准值对比

元素	GSR-14(7)		GSS-9(7)		GSR-1(8)		GSD-9(7)		GSD-1a(7)	
	CV	DAV	CV	DAV	CV	DAV	CV	DAV	CV	DAV
SiO ₂	66.30	66.35	61.70	61.82	72.83	73.17	64.89	64.85	59.20	59.45
TiO ₂	0.30	0.30	0.71	0.70	0.29	0.29	0.92	0.93	0.90	0.93
Al ₂ O ₃	16.30	16.46	13.30	13.42	13.40	13.45	10.58	10.61	15.40	15.58
Fe ₂ O ₃	1.34	1.45	3.24	3.34	1.00	0.98	3.17	3.14	3.83	4.09
FeO	1.60	1.56	1.40	1.46	1.02	1.07	1.53	1.64	2.40	2.35
MnO	0.06	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06	0.08	0.08	0.12	0.12
MgO	1.63	1.69	1.52	1.51	0.42	0.41	2.39	2.46	3.30	3.36
CaO	2.66	2.62	5.00	4.98	1.55	1.54	5.35	5.42	4.00	3.95
Na ₂ O	5.30	5.28	1.28	1.33	3.13	3.15	1.44	1.51	3.40	3.53
K ₂ O	2.60	2.56	1.98	1.99	5.01	4.90	1.99	2.01	2.80	2.85
P ₂ O ₅	0.13	0.13	0.11	0.11	0.09	0.10	0.15	0.16	0.35	0.34
H ₂ O ⁺	1.00	0.95	4.70	5.57	0.60	0.60	2.98	2.83	2.70	2.72
CO ₂	0.35	0.39	2.90	2.95	0.15	0.16	4.20	4.06	0.07	0.14
Ag	57.00	57.61	75.00	70.33	33.00	42.12	89.00	85.45	66.43	67.88
As	0.25	0.47	8.40	7.51	2.10	1.99	8.40	7.28	2.70	3.26
B	15.00	15.43	52.00	51.47	24.00	22.50	53.00	58.23	9.70	9.65
Ba	1140	1172	520	527	343	317	430	426	920	912
Be	1.70	1.73	2.10	2.09	12.40	12.64	1.80	1.72	2.90	3.33
Bi	0.09	0.11	0.27	0.29	0.53	0.49	0.42	0.37	0.49	0.52
Cd	30	33	100	107	53	53	260	258	110	113
Cl	127	100	40	47	127	133	50	62	84	78
Co	7.50	7.84	14.00	13.41	3.40	3.07	14.40	14.53	20.00	21.09
Cr	23.00	25.72	75.00	74.63	5.00	4.14	85.00	81.85	126.00	142.76
Cs	2.60	2.56	8.10	8.02	38.40	40.39	5.10	4.92	5.50	5.63
Cu	2.60	3.14	26.00	23.51	3.20	3.53	32.10	31.76	29.00	28.21
F	660	600	500	492	2350	2573	494	479	860	901
Ga	18.00	17.85	16.30	15.90	19.00	18.85	14.00	13.48	23.60	23.83
Ge	0.93	0.93	1.30	1.37	2.00	2.14	1.30	1.24	1.60	1.48

续表

元素	GSR-14(7)		GSS-9(7)		GSR-1(8)		GSD-9(7)		GSD-1a(7)	
	CV	DAV	CV	DAV	CV	DAV	CV	DAV	CV	DAV
Hf	3.30	3.46	6.60	6.33	6.30	5.82	9.70	9.76	9.10	10.46
Hg	4.00	3.46	30.00	33.21	4.30	3.58	83.00	91.04	31.00	32.16
In	0.02	0.02	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	0.08	0.08
Li	24.00	24.76	39.00	38.95	131.00	119.47	30.00	30.44	32.00	32.62
Mn	430	430	520	559	463	426	620	655	910	917
Mo	0.30	0.29	0.45	0.45	3.50	3.41	0.64	0.75	1.05	1.05
Nb	4.00	4.64	14.40	14.41	40.00	39.26	17.70	16.79	31.00	29.89
Ni	12.20	13.05	33.00	32.08	2.30	2.49	32.30	30.91	56.00	56.98
P	570	628	490	480	405	445	670	646	1520	1446
Pb	8	9	25	25	31	29	23	24	31	31
Rb	57	57	102	101	466	469	80	82	126	125
Sb	0.06	0.08	0.90	0.83	0.21	0.20	0.81	0.74	0.30	0.35
S	50	54	240	281	380	342	150	183	150	120
Sc	5.00	6.04	12.00	10.80	6.10	6.84	11.10	10.03	14.00	12.84
Se	0.01	0.01	0.14	0.17	0.01	0.01	0.16	0.16	0.11	0.12
Sn	0.80	0.80	3.40	3.14	12.50	13.96	2.60	2.63	3.40	3.06
Sr	690	706	165	174	106	109	166	164	480	467
Ta	0.33	0.33	1.10	0.97	7.20	8.15	1.30	1.12	3.00	3.58
Th	1.90	2.14	12.80	12.29	54.00	53.49	12.40	11.87	27.00	27.44
Ti	1780	1889	4240	4212	1720	1497	5500	5481	5370	5133
Tl	0.20	0.25	0.60	0.57	1.93	2.12	0.49	0.44	0.70	0.75
U	0.40	0.40	2.10	2.17	18.80	21.35	2.60	2.41	4.60	5.36
V	45	44	90	90	24	25	97	100	115	112
W	0.42	0.47	2.00	1.70	8.40	9.06	1.80	1.82	1.00	0.98
Zn	46	49	61	61	28	26	78	77	90	93
Zr	90	113	234	232	167	165	370	365	320	301

(据史长义等, 2008)

注: 含量单位: 常量元素为%, Au、Ag、Cd、Hg为ng/g, 其他微量元素为 $\mu\text{g/g}$ 。DAV为实测结果的平均值, CV为标准值; 括号内的数字为实测时插入的标准样数。GSR-14为花岗质片麻岩; GSS-9为湖积物; GSR-1为花岗岩; GSD-9为水系沉积物; GSD-1a为水系沉积物。

表6 国家一级标准物质测定结果的平均值与标准值(REE)对比

元素	GSR-1 (7)		GSR-2 (7)		GSR-4 (7)		GSR-5 (6)	
	CV	DAV	CV	DAV	CV	DAV	CV	DAV
Y	62	65.20	9.3	9.32	21.5	20.18	26	27.30
La	54	56.84	21.8	21.62	21	21.40	62	59.71
Ce	108	110.17	40	40.00	48	47.42	109	108.27
Pr	12.7	13.09	4.9	5.00	5.4	5.18	13.6	13.16
Nd	47	46.85	19	19.13	21	20.33	48	47.84
Sm	9.7	9.85	3.4	3.52	4.7	4.65	8.4	8.28
Eu	0.85	0.87	1.02	1.06	1.02	0.91	1.7	1.61
Gd	9.3	9.17	2.7	2.75	4.5	4.36	6.7	6.73
Tb	1.65	1.77	0.41	0.41	0.79	0.73	1.02	1.06
Dy	10.2	10.43	1.85	1.88	4.1	3.70	5.1	5.27
Ho	2.05	2.17	0.34	0.34	0.75	0.69	0.98	0.99
Er	6.5	6.70	0.85	0.89	2	1.81	2.7	2.74
Tm	1.06	1.27	0.15	0.15	0.32	0.29	0.43	0.46
Yb	7.4	8.46	0.89	0.88	1.9	1.70	2.6	2.76
Lu	1.15	1.37	0.12	0.13	0.3	0.26	0.41	0.43

(据史长义等, 2008)

注：含量单位为 $\mu\text{g/g}$ 。DAV为实测结果的平均值，CV为标准值；括号内的数字为实测时插入的标准样数；GSR-1为花岗岩；GSR-2为安山岩；GSR-4为砂岩；GSR-5为页岩。

表7 国家一级Au标准物质实测结果的平均值与标准值对比

元素	GAu-10 (7)		GAu-11 (7)		GAu-2 (8)		GAu-8 (7)		GAu-9 (7)	
	CV	DAV	CV	DAV	CV	DAV	CV	DAV	CV	DAV
Au	5.3	5.29	11.4	11.04	0.8	0.94	0.5	0.35	1.5	1.20

(据史长义等, 2008)

注：含量单位为 ng/g 。DAV为实测结果的平均值，CV为标准值；括号内的数字为实测时插入的标准样数。

五、丰度估计值的计算

采用 $x \pm 2s$ (x , s 分别为原始数据的算术平均值和标准离差) 剔除离群值后的数据集的中位数作为元素丰度的估计值。

中国花岗岩类70种化学成分和元素的丰度值见附表1至附表9。

六、地球化学图的编制

自从勘查地球化学诞生以来,作为异常解释推断的重要部分,地球化学制图一直就是人们所关注的。虽然在过去的40多年中已经提出了许多不同的制图方案,但至今还没有一个较好的、为大家所接受的标准方法。

1977年, Tukey提出了一种新的数据处理方法—Exploratory Data Analysis, 即EDA技术。EDA 技术是一种处理数据的非常规统计学方法,它利用稳健统计学,并引入各种简单而有效的绘图技术,不需要任何假设条件,可以根据数据结构本身所固有的模型来识别异点(outliers),由此来确定背景总体和异常总体。确定异点的稳健统计方法可使确定异常下限和异常上限的方法更客观。这些特性使得我们能够直接解释原始数据。EDA技术中Boxplot是一种很有效的制图方法。把EDA绘图符号和由Boxplot 确定的固定组间距联用(简称EDA 符号) 可以为解决地球化学制图问题提供一种更客观、更公正的办法。事实证明, EDA符号地球化学图可以更直观、更清晰地、更真实地反映出元素含量的地球化学空间分布趋势和变化规律。

为了更充分地揭示花岗岩类岩体中各种元素空间分布的地球化学信息, 本图集选用EDA符号和Boxplot固定分组相结合的方法作为中国花岗岩类地球化学图的成图方法。具体的含量分组和色阶划分方案见图3。按元素含量从低到高划分成6组: 最小值一下支点、下支点一下四分点、下四分点—中位数、中位数—上四分点、上四分点—上支点、上支点—最大值, 色阶分别为深蓝、蓝、浅蓝、浅绿、黄、深红。

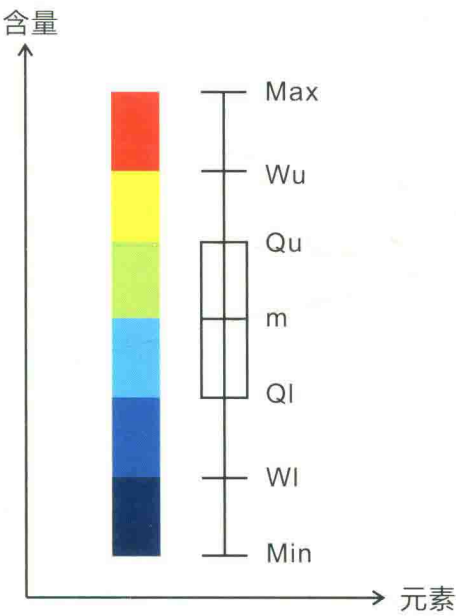


图3 元素含量Boxplot分组和色阶划分示意图

Max—最大值; Wu—上支点; Qu—上四分点; m—中位数; Ql—下四分点; Wl—下支点; Min—最小值

花岗岩类多元素区域分布模式

(1)中国花岗岩类微量碱金属元素Li、Rb、Cs的分布，呈现中国北部低、南部高的特征，微量碱土金属元素Sr和Ba的分布与之相反呈现北部高、南部低，而轻稀土元素的分布则展示东部高、西部低的趋势。

(2)在中国各构造单元中以华南—右江造山带的花岗岩类具最鲜明的地球化学特征。主成分以富Si、富K、贫Na、Ca和Al为特征，富集了大多数微量元素，特别富集的微量元素有：Li、Rb、Cs、Be、V、Nb、Ta等大离子亲石元素和不相容元素，W、Sn、Bi、Mo等高温成矿元素，稀土特别是重稀土元素，易挥发元素F和S及Pb、Cd、Ni等不同性质的元素。强的Eu负异常亦为其突出的地球化学特征。

(3)扬子准地台东部与华南—右江造山带花岗岩类的地球化学特性具有许多共性，亦明显富集K、Rb、Cs、Be、W、Sn、F和稀土元素，亦具低的Sr、Ba丰度。

(4)中朝准地台花岗岩类具有独特的地球化学特征，其富集和贫化的元素多与华南—右江造山带相反，富Na、Sr和Be，而Li、Rb、Cs、W、Sn、Mo、Ta及重稀土元素均明显贫化，As、Cd、V、Sc亦较贫化。

(5)秦岭一带花岗岩类，以主成分富Al、Fe、Mg和贫Si、K，微量元素富亲铁元素Co、V、Ti和富含Sr、Ba为特征，Li和Rb亦较富集。

(6)喜马拉雅造山带的花岗岩类富Si、贫Fe和Mg，以大多数微量元素贫化为特征，明显贫化的微量元素有Be、Sn、Bi、Mo、Nb、REE（特别是HREE）、Pb、Zn、Cd、Ga、Ti、V、Ni、Co及F、P、Zr、Ag，仅As和B相对富集。

(7)滇藏造山系花岗岩的地球化学特征不明显，相对贫Si，而Al、Fe、Mg、Ca较高，较富集的微量元素仅有Li和Sc。

(8)天山—兴安造山系花岗岩类贫化的元素居多，相对贫化的元素有Li、Rb、Cs、Ta、LREE、F和Pb。

(9)在一些构造单元部分元素的分布呈现突变的特征，如W、B、Sb、Au、Cr在秦岭的西部为高值区，而东部或中东部为低值区；B在华南—右江造山带的中南部为高值区而东北部为低值区；Sb、Au在华南—右江造山带的西南部富集而中部和东北部贫化，显现颇大的反差。

Introduction

Rock is the basic unit of the crust and lithosphere, and is an important object of the Earth scientific research. The chemical composition of rock can be as one of the basic properties and basis for classification. For basic geological and mineral exploration they are of great significance and widespread attention. Abundance and distribution of geochemical elements is the basic data that must be grasped for human research and transformation for nature and the environment.

Average contents of rocks are an important content of abundance research. Granitoids is one type of rocks that dominantly consist of granites. Granitic rocks are the substantive matter of continental crust growth and differentiation. Its chemical composition can be approximated to reflect the evolution of the chemical composition of the crust. Granitic rocks are the main component of the upper crust of the Earth and are the product of long-term evolution and adjustment. Granitic rocks are widely distributed in the continental lithosphere. Granitoids quite develop and widely distribute in China. The exposed area of granitoids in China is about 860,000 km² and represents about 9% land area of China. In China, ore geneses of many of endogenous metal deposits, such as gold, uranium, tungsten, tin, copper, rare earth, niobium and tantalum deposit, are often associated with granitoids magmatism and late hydrothermal effects. The granitoids rocks itself, is also a useful development value of building materials.

The average content of the basic elements of rock types are the essential data to calculate the crustal abundance of elements using the global crustal model. The contents of each element in the granitoids are related to the type of the granitoids rock, the tectonic environment, the genesis and the formation age. The abundances of chemical elements in granitoids as one of important part of the study of element abundance of Earth's crust have been focused on all the time at home and abroad. Much information and data about chemical composition of granitoids have been published in the world. Since Daly (1933) first published the average chemical compositions of major elements for the world's granitoids, much further information and data about chemical compositions in granitoids have been successively published around the world using different methods of calculation by many authors. After entering this century, based on the actual analytical data Shi Changyi et al. proposed the abundances of about 70 chemical elements and compositions for China's granitoids, various rock types of granites and granitoids of different tectonic units and different geological ages. The abundance data has been widely used. However, these data are shown in the form of data tables and are the average levels of elements content of granitoids. They provide important basic data for carrying out geochemical study of granitoids. Geochemical maps can clearly reveal the regional distribution patterns and spatial variation of element contents. *Provisional Geochemical Atlas of Northern Ireland* published by Webb et al. in 1973 is the world's first geochemical atlas. Currently, the geochemical atlases published at home and abroad involve multiple aspects of resources, energy, environment, etc. They play an important role in mineral exploration, basic geological survey and research, investigation and evaluation of the ecological environment, agriculture geology and land quality assessment, etc. Furthermore, due to the lack of systematic regional work, so far there has been no publicly published granitoids geochemical map which that can reflect the spatial regional changes of element contents of granitoids.

About 6080 samples were collected mainly from about 750 large to middle representative granitoids bodies in Chinese mainland. These samples distribute over about 23 provinces in China. They spread in the seven geotectonic units of China. The 6080 samples were combined into 768 composited samples for being analyzed in the laboratories.

All the samples were processed and prepared by the contamination-free preparing scheme. About 70 elements of SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, H₂O⁺, CO₂, Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, F, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu were analyzed with multiple advanced

reliable analytical methods relying mainly on inductively coupled plasma masses (ICP-MS), instrumental neutron activation analysis (INAA) and X-ray fluorescence spectrometry (XRF). National preliminary geochemical certified reference materials and duplicates were used to monitor rigidly the analysis quality in order to ensure the accuracy and reliability of analytical data.

Based on the actual analytical data of 768 composited granitoids samples, using EDA technique the authors have constructed China granitoids geochemical maps of 57 elements of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TFe_2O_3 , Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, F, Ga, Ge, Hf, Hg, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb and Lu.

Working Method

1 Collection and distribution of samples

The samples of China's granitoids involved in this atlas sampled from about 500 representative granitoids bodies in eastern China and about 250 representative granitoids bodies in western China. Under normal circumstances, one composited sample is taken from one rock mass, and the giant rock mass can be divided into 2 or 3 composited sample. Three subsamples composite into one composited sample. The subsamples are taken with more than three sampling locations in the different parts of the rock mass for good outcrops.

These samples distribute over about 23 provinces in China. The covered area is about 80% of mainland area of this country. They spread in the seven geotectonic units of China. These units are Tianshan-Xing'an orogenic series, Sino-Korean metaplatform, Kunlun-Qilian-Qinling orogenic series, Yunnan-Tibet orogenic series, Yangtz metaplatform, South China-Youjiang orogenic zone and Himalayan orogenic zone(Tables 1 to 3). All the samples should have widely representative on the tract distributions and rock types. The sampling localities are shown in Figure 1.

Table 1 Sample numbers of granitoids in each geotectonic unit

Unit	1	2	3	4	6	7	8	9
Ns	1259	1883	716	1	343	643	1220	15
Nc	138	196	94	1	68	89	172	10

(after Shi et al., 2008)

Note: Nc—number of analysed composited samples; Ns—number of collected samples.

Unit: 1—Tianshan-Xing'an orogenic series; 2—Sino-Korean metaplatform; 3—Kunlun-Qilian-Qinling orogenic series; 4—South Tianshan orogenic zone; 6—Yunnan-Tibet orogenic series; 7—Yangtz metaplatform; 8—South China-Youjiang orogenic zone; 9—Himalayan orogenic zone.

Table 2 Sample numbers of different rock types of granitoids

Lithology	Alkalifeldspar granite	Syenogranite	Adamellite	Granodiorite	Quartz monzonite	Quartz monzodiorite	Monzonite
Ns	1556	3348	1041	64	22	11	10
Nc	173	430	145	7	4	5	1

(after Shi et al., 2008)

Note: Nc—number of analysed composited samples; Ns—number of collected samples.

Table 3 Sample numbers of granitoids in different provinces/autonomous regions

Province	Ns	Nc	Province	Ns	Nc	Province	Ns	Nc
Hebei	227	25	Fujian	313	48	Sichuan	290	30
Shanxi	73	7	Jiangxi	391	48	Yunnan	248	34
Inner Mongolia	784	47	Shandong	433	51	Tibet	94	53
Liaoning	512	60	Henan	209	19	Shaanxi	623	44
Jilin	150	28	Hubei	33	4	Gansu	572	45
Heilongjiang	105	21	Hunan	39	19	Qinghai	53	38
Zhejiang	261	26	Guangdong	87	32	Xinjiang	57	31
Anhui	88	21	Guangxi	438	38			

(after Shi et al., 2008)

Note: Nc—number of analysed composited samples; Ns—number of collected samples.

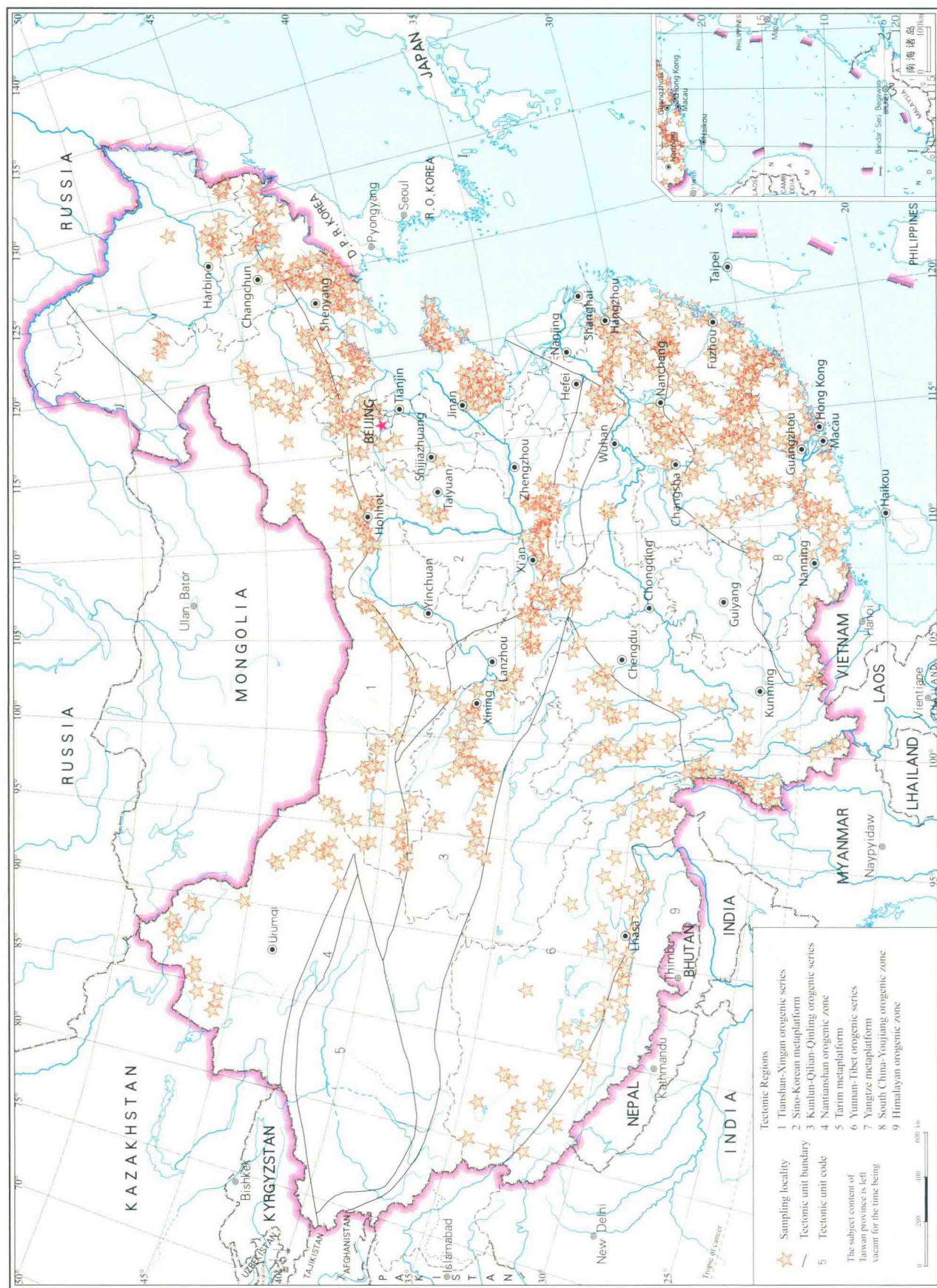


Figure 1 Sampling localities of granitoids samples in China
(after Shi et al., 2005a)

2 Sample preparation

All the samples were processed and prepared by the contamination-free preparing techniques. The samples were preliminarily crushed by jaw-type corundum porcelain crusher, and then crushed into middle size by corundum porcelain mill. Finally, they were pulverized to -200 mesh by agate ball mill to analyze (Figure 2).

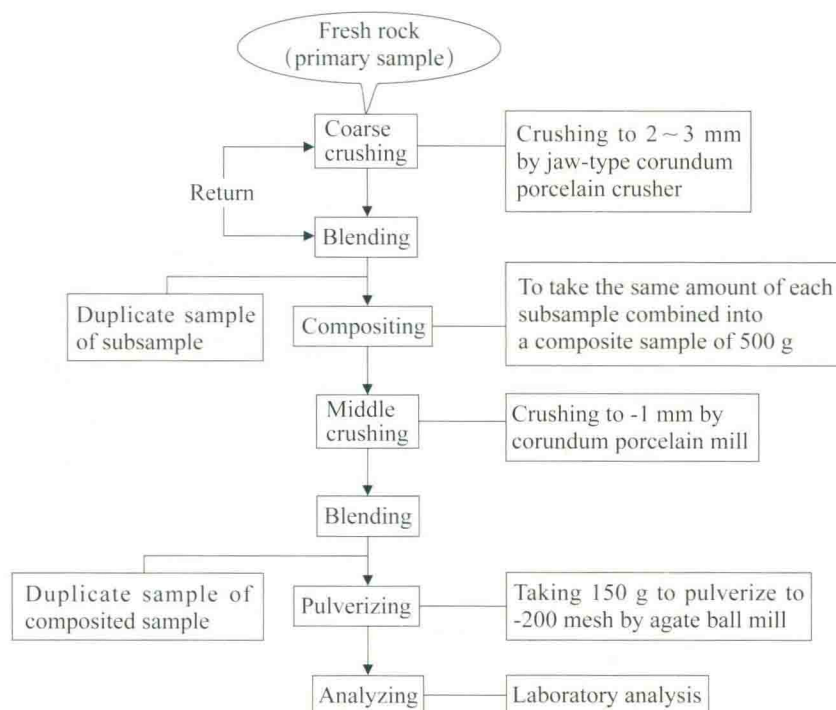


Figure 2 The contamination-free preparing flow chart of granitoids samples (after Shi et al., 2008)

3 Multi-element analysis and quality monitoring

3.1 Analytical methods and analysis elements

About 70 elements for granitoids samples, such as SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , H_2O^+ , CO_2 , Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, F, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu were analyzed. Multiple advanced reliable analytical methods relying mainly on inductively coupled plasma masses (ICP-MS), instrumental neutron activation analysis (INAA) and X-ray fluorescence spectrometry (XRF) were selected to analyze the samples.

Each analytical method and the pertaining element for the samples are as follows: non-fire atomic absorption spectrometry (AAN): Au; emission spectrometry (ES): Ag, B, Sn; atomic fluorescence spectrometry (AFS): As, Ge, Hg, Sb, Se; potentiometry (PO): CO_2 ; fused disc X-ray fluorescence spectrometry (FU-XRF): SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 ; gravimetry (GR): H_2O^+ ; volumetry (VOL): FeO ; inductively coupled plasma masses (ICP-MS): Bi, Cd, Co, Cs, Cu, Ga, Hf, Mo, Ni, Sc, Ta, Tl, U, W, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): Be, Cr, Li; ion selective electrode (ISE): F; pressed disc X-ray fluorescence spectrometry (XRF): Ba, Cl, Mn, Nb, P, Pb, Rb, S, Sr, Th, Ti, V, Zn, Zr (Table 4).

3.2 Analysis quality control

National preliminary geochemical certified reference materials (CRMs) such as GSR-1, GSR-2, GSR-4, GSR-5, GSR-14, GSS-9, GSD-9, GSD-1a, GAu-10, GAu-11, Au-2, GAu-8, GAu-9 and confidential duplicates were used to rigidly monitor the analysis quality in order to ensure the accuracy and reliability of analytical data.