

1 kbar、800 °C 下 REE 在富磷过铝质熔体/流体相间分配的实验研究

张辉¹, 唐勇¹, 刘丛强¹, 陈剑锋^{1,2}

1. 中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用地球化学研究室, 贵州 贵阳 550002
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

Zhang Hui¹, Tang Yong¹, Liu Congqiang¹, Chen Jianfeng^{1,2}

1. Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China
2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Zhang Hui, Tang Yong, Liu Congqiang, et al. An experimental study of REE partitioning between phosphorus-rich peraluminous melt and coexisting aqueous fluid at 1 kbar and 800 °C. *Earth Science Frontiers*, 2009, 16(1): 114-124

Abstract: Fluid-saturated experiments were conducted to investigate the partitioning of 12 REE and Y between the phosphorus-rich peraluminous melt and coexisting aqueous fluid at 1 kbar and 800 °C. All runs were conducted in cold-seal Rapid-Quench pressure Vessels (RQV, a kind of “externally heated cold-seal pressure vessels”) using water as a pressure medium for durations of 144 hours. The major chemical compositions of the initial and run-product glasses were determined by EMPA; REE contents of the initial and run-product glasses were determined by LA-ICPMS; REE contents of aqueous fluids were analyzed by ICP-MS. It shows that the partitioning coefficients of REE (including La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) between aqueous fluid and hydrous melt ($D^{\text{fluid/melt}}$) vary from 0.1×10^{-4} to 19.9×10^{-4} , and $D_Y^{\text{fluid/melt}}$ range from 0.2×10^{-4} to 7.8×10^{-4} , indicating that REE and Y are preferentially partitioned into the hydrous melts. The relationship of the fluid-melt partitioning coefficients of REEs to the phosphorus contents in the run-product glasses shows a near-normal distribution as the contents of P_2O_5 increasing from 0.19 wt% to 6.09 wt%, with the maximum $D^{\text{fluid/melt}}$ corresponding to 1.44 wt% of P_2O_5 . The fluid-melt REE partitioning coefficients decrease as increasing the atomic numbers of REE from La to Lu, showing $D_{\text{LREE}} > D_{\text{MREE}} > D_{\text{HREE}}$ generally. The ratios of D_Y to D_{Ho} show no obvious variations with increasing P_2O_5 contents in the run-product glasses from 0.19 wt% to 6.09 wt%, keeping a nearly constant value of ~ 1 (in the range of 0.91-1.28). The experimental results demonstrate that the interaction of phosphorus-rich peraluminous melt with coexisting aqueous fluid could not result in the fractionation between Y and Ho, and among the REEs. Therefore, it is implied that the melt-fluid interaction cannot be a candidate for the mechanism of REE tetrad effect during the evolution of peraluminous magmatic system.

Key words: partitioning coefficient; melt-fluid interaction; phosphorus-rich magmatic system; high-temperature and high-pressure experiment

收稿日期: 2008-10-11; 修回日期: 2008-12-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”项目(2007CB411303); 科学技术部支撑计划“305”项目(2007BAB25B01); 国家自然科学基金项目(40673052, 40273030)

作者简介: 张辉(1965—), 男, 研究员, 博士生导师, 实验地球化学专业。E-mail: zhanghui65@hotmail.com

摘要:利用“RQV-快速内冷淬火”(或称之为“外加热冷却式”)高温高压实验装置,实验研究了 1 kbar、800 °C 条件下 12 个 REE+Y 在富磷过铝质熔体/含水流体相间的分配,并利用 EMP、LA-ICPMS 和 ICP-MS 分析技术分别测定了实验初始物、实验产物玻璃中主要化学组成以及熔体相和流体相中 REE 含量。实验结果表明,REE 元素 (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu) 在流体/熔体相间的分配系数 ($D^{\text{fluid/melt}}$) 在 $(0.1 \sim 19.9) \times 10^{-4}$ 范围, $D_Y^{\text{fluid/melt}}$ 在 $(0.2 \sim 7.8) \times 10^{-4}$ 范围,指示 REE 和 Y 强烈趋向于在熔体中富集。REE 在流体/熔体相间的分配系数 ($D^{\text{fluid/melt}}$) 与体系中 P_2O_5 含量变化呈近抛物线状分布,其最大值对应于残余熔体中 $w(P_2O_5)$ 为 1.44% 处。REE 在流体/熔体相间的分配系数 ($D^{\text{fluid/melt}}$) 随 REE 的原子序数增大而逐渐降低,构成右倾的平滑曲线,总体上显示出 $D_{LREE} > D_{MREE} > D_{HREE}$ 的趋势。Y 与 Ho 在流体/熔体相间分配系数的比值 (D_Y/D_{Ho}) 约为 1 (0.91~1.28),不随体系中 P_2O_5 变化而变化的特征。上述特征表明熔体-流体作用不会导致 Y-Ho 及 REE 间的分异,因此,可推断熔体-流体作用过程不可能是过铝质岩浆体系中产生稀土“四重效应”机制。

关键词:分配系数;熔体-流体作用;富磷岩浆体系;高温高压实验

中图分类号:P579 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2321(2009)01-0114-11

尽管 McLennan (1994) 对自然界存在稀土“四重效应”(REE tetrad effect) 提出异议^[1],但近十多年来,越来越多的研究表明地质样品中存在稀土“四重效应”^[2-25]。显然,稀土“四重效应”这一现象是客观存在的,并不是样品化学处理、分析误差以及采用不同物质标准化所引起的假象。

高度演化的过铝质岩浆岩,包括花岗伟晶岩和 Li-F 花岗岩,不仅存在显著的稀土“四重效应”,而且以存在显著的等价不相容元素对 (Y-Ho, Zr-Hf, Nb-Ta 和 Sr-Eu) 的分异为特征^[10-11, 13, 17, 24, 26]。对于其形成机制,目前普遍认为是岩浆-含氟流体相互作用的结果^[10-11, 13],或是岩浆-热液过渡这一特定阶段的产物^[14]。但显然,这仅仅是一种定性的推断,因为至今还未见实验地球化学方面的确凿证据的支持。

新疆阿尔泰 3 号伟晶岩脉是世界范围内分异最完善的 LCT 型伟晶岩,其初始岩浆以高 P、低 F 为特征 (P_2O_5 、F 的质量分数分别为 5.4%~6.8%、0.3%~0.4%)^[27];伟晶岩各结构带磷灰石矿物显示强烈的稀土“四重效应”以及不相容元素对 Y-Ho, Zr-Hf, Nb-Ta 和 Sr-Eu 的显著分异^[17, 24]。为此,本文开展 REE 在富磷过铝质熔体-流体相分配实验研究,旨在探讨流体-熔体作用过程是否是引起富磷过铝质岩浆体系中稀土“四重效应”的机制。

1 实验和测试方法

1.1 实验初始物制备及实验过程

筛选出的江西宜春 414 岩体中的钠长石花岗岩具有与国外学者实验中常用的 Macusanite 较接近

化学组成而被作为本实验研究的初始物(表 1)。为满足实验产物玻璃和流体相中微量元素分析精度的要求,在利用硅钼棒电炉 (JGMT-5/180 型) 制备不同 P_2O_5 含量的实验玻璃时外加一定浓度 (约 500×10^{-6}) 的 12 个 REE (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu) + Y。初始玻璃中 P 是以 $(NH_4)_3PO_4$, REE 是以 +3 价氧化物方式加入的;由于 Ce 是以 +4 价形式提纯的,故本次实验中未考虑 Ce。

用分析天平分别称取一定量的分析纯 $(NH_4)_3PO_4$ 、YS-02-48 粉末以及稀土氧化物,置于玛瑙研钵中研磨 4 h 以上以便充分混合。将装有样品的铂金坩埚置于 JGMT-5/180 型硅钼棒电炉中升温至 1 500 °C,并恒温 1 h (恒温时间过长将导致 Na, K 组分汽化而损失),快速取出铂金坩埚并置于水槽中使之快速淬火。为确保外加组分在玻璃中的均匀性,需经 2~3 次的玛瑙研钵中研磨 4 h → 硅钼棒电炉中升温至 1 500 °C、恒温 1 h 时 → 水槽中快速淬火全过程。表 1、表 2 分别列出了根据 YS-02-48 所制备的 4 个实验初始物玻璃 (P0T, P2T, P5T 和 P8T) 的主要化学组成 (XRF 分析) 及 REE 组成 (LA-ICP-MS 测试)。

实验是在“RQV-快速内冷淬火”高温高压实验装置中完成的,温度和压力分别通过 WRPK-103 型铂铑-铂热电偶和管状弹簧压力表测定,测量的温度误差 ± 1 °C,压力误差 ± 5 MPa。基于实际测定管状电炉炉膛温度曲线,黄金管前、后端存在温度梯度约为 5 °C。实验中未进行氧逸度控制,由于所用的高压釜体为镍基材料 (相当于 Rene-41),并以水作为压力介质,因此实验中的氧逸度接近 NNO^[28]。

表1 YS-02-48 及其实验初始物的化学组成 (XRF 分析结果)

Table 1 Chemical compositions of YS-02-48 and the initial glasses, determined by XRF(wt%)

样品号	$w_B/\%$							
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O
YS-02-48	73.82	0.02	15.17	0.32	0.02	0.09	0.49	5.12
Macusanite ^a	72.32	0.02	15.63	0.52 ^b	0.00	0.06	0.23	4.10
Ongonite ^a	72.47	0.00	16.66	0.52 ^b	0.25	0.11	0.18	4.65
P0T	74.16	0.02	15.56	0.41	0.19	0.09	0.33	5.24
P2T	72.86	0.02	15.21	0.40	0.20	0.09	0.33	5.13
P5T	70.79	0.02	14.75	0.40	0.19	0.09	0.32	4.97
P8T	68.06	0.01	14.39	0.41	0.44	0.09	0.43	4.95

样品号	$w_B/\%$							ASI
	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	B ₂ O ₃	H ₂ O	F=O	总量	
YS-02-48	3.42	0.32	0.23	0.02	0.74	-0.09	99.69	1.17
Macusanite ^a	3.53	0.58	1.31	0.62	0.30	-0.54	98.68	1.42
Ongonite ^a	3.13	—	1.09	—	0.98	-0.40	99.64	1.47
P0T	3.61	0.27	—	—	—	—	99.87	1.19
P2T	3.52	1.91	—	—	—	—	99.65	1.18
P5T	3.40	4.83	—	—	—	—	99.74	1.19
P8T	3.28	7.71	—	—	—	—	99.75	1.15

注: a—数据来自 London 等, 1988; b—为 FeO 质量分数; —表示未测。

表2 实验初始玻璃中 REE 含量 (LA-ICPMS 分析)

Table 2 REE contents in the initial glasses, determined by LA-ICPMS (ppm)

样品号	$w_B/10^{-6}$													Σ REE
	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	
P0T	387.66	353.62	379.38	394.90	371.78	448.94	311.35	455.74	422.67	382.89	442.31	388.76	443.52	5 183.53
P2T	407.31	365.06	377.92	465.11	374.97	439.05	371.88	434.14	406.17	373.98	425.33	394.48	449.94	5 285.33
P5T	430.13	366.51	417.02	441.19	366.95	426.45	434.61	449.19	410.47	380.76	447.96	409.30	448.51	5 429.04
P8T	429.83	377.04	387.82	473.34	416.73	458.67	445.72	494.76	457.73	421.88	457.51	402.01	469.28	5 692.31

将称取的 200 mg 的实验初始物置入大小约 4 mm(外径)×3.8 mm(内径)×50 mm(长度)的黄金管中,用微量进样器准确量取 200 μ L 的去离子水并沿黄金管壁慢慢注入,使固液比为 1:1。称重后利用氧炔焰焊封,置于 110 $^{\circ}$ C 的烘箱中过夜。在确保无泄露情况下,放入“RQV-快速内淬火实验装置”高压釜中。先加压至 0.3 kbar,按一定速率在 2~3 h 内升温至 850 $^{\circ}$ C,最终调整压力至 1 kbar。在 850 $^{\circ}$ C 下恒温熔化 24 h 后,控制 1 $^{\circ}$ C/min 降温速率(温控器可进行程序设置)使温度降至 800 $^{\circ}$ C 并恒温 144 h。淬火时将釜体抽出加热电炉,并旋转 90 $^{\circ}$,样品管即可因重力作用而掉入到淬火釜中,在数秒内完成淬火。

快速淬火后,从高压釜中取出黄金管,经去离子水反复冲洗,并置于 110 $^{\circ}$ C 烘箱中烘干 1 h,并利用分析天平称重,实验前后黄金管重量的绝对误差 < 0.5 mg 者为成功实验。黄金管在离心机上离心 30 min,而后用钢针刺破金管,微量移液器抽取溶液;

用刀片刨开金管,取出实验固相产物,去离子水清洗固相产物和金管壁,其后用冷的 1 mol/L HNO₃(经亚沸蒸馏)浸泡金管 24 h 以便溶解因淬火引发流体相可能出现的沉淀物,最终回收各过程的溶液。

1.2 实验产物的分析测试方法

实验初始物的化学组成分别在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室和南京大学现代分析测试中心的 XRF 完成;实验产物玻璃相的主要化学成分是在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室的 EMPA-1600 型电子探针分析的,电子探针工作条件:加速电压 20 kV、电流 2 nA、束斑 20 μ m、计时 30 s^[29]。以 Obsidian 国际标样、Oklahoma 大学 Morgan 博士赠送的 2 个合成玻璃(无水和含水玻璃)以及本实验室合成的 4 个含有不同质量分数的 P₂O₅ 的玻璃(实验室标样)可精确测定实验产物玻璃中 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, FeO, CaO, MgO, MnO, TiO₂ 和 P₂O₅, 测定结果的相对误差小于 1%。

玻璃相中 REE 元素含量分析是在西北大学大陆动力学国家重点实验室的 LA-ICPMS 完成的,分析方法及测试条件详见 Gao 等^[30]。本次采用激光剥蚀束斑直径为 30 μm ,利用 NIST SRM610 做外标,产物玻璃中的 Ca 做内标进行 REE 含量测定和校正。而流体相中 REE 含量分析在广州地球化学所同位素实验室的 ICP-MS 仪器上进行。根据多个标样测定结果,确定 LA-ICPMS 和 ICP-MS 分析的相对误差小于 10%。

2 实验结果

1 kbar、 H_2O 质量分数为 5% 的富磷过铝质岩浆体系 ($w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 0.27%~7.71%) 的液相线温度在 810~740 $^\circ\text{C}$ ^[31]。本次实验中加入 200 μL H_2O (固液比为 1:1),由于 H_2O 具有极大地降低液相线温度的作用^[32],因此,在 1 kbar、800 $^\circ\text{C}$ 条件下的实验体系相平衡只可能存在熔体和流体两相。

与对应的实验初始物 (P0T, P2T, P5T 和 P8T) 相比较(表 2),实验产物 (P0T-27-7, P2T-24-8, P5T-24-7 和 P8T-26-3) 的主要化学组成(表 3)显示 SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O 和 K_2O 等组分明显降低, Fe-Mg 组分相对不变的特征。ASI (铝饱和指数, $\text{ASI} = x(\text{Al}_2\text{O}_3)/x(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$, 摩尔分数比) 显著增大,表明相对于 Al 来说,熔体-流体作用导致较多的 Na, K 和 Ca 进入流体相。实验产物玻璃其化学组成总量(质量分数)在 90.24%~93.07% 范围,预示 H_2O 在实验产物玻璃中的溶解度在 6.9%~9.7% 范围。

根据实验初始物、实验产物玻璃、流体相中 REE 含量和对应各相的质量,以及考虑到 1~2 kbar、800 $^\circ\text{C}$ 条件下过铝质熔体在流体相中溶解度 4%^[33] 和水在过铝质熔体相中饱和溶解度~

10.5%^[34],可估算出本次实验研究的回收率在 82.6%~94.5%。高的回收率表明本文实验结果是可信的。

实验产物熔体相、流体相中 REE 含量及计算的 REE 在流体/熔体相间的分配系数 ($D^{\text{fluid/melt}}$) 列于表 4。实验结果表明,12 个 REE 元素 (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu) 在流体/熔体相间的分配系数 ($D^{\text{fluid/melt}}$) 在 $(0.1 \sim 19.9) \times 10^{-4}$, $D_{\text{Y}}^{\text{fluid/melt}}$ 在 $(0.2 \sim 7.8) \times 10^{-4}$, 指示 REE 和 Y 强烈趋向于在熔体中富集。在相同温度压力条件下,初始物中含 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 1.91% 的实验体系 (P2T-24-8) 具有最大的流体/熔体相间的分配系数,其 $D_{\text{La-Lu}}$ 分布于 $(5.8 \sim 19.9) \times 10^{-4}$; 而初始物中含 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 7.71% 的实验体系 (P8T-26-3) 具有最小的流体/熔体相间的分配系数,其 $D_{\text{La-Lu}}$ 分布于 $(0.1 \sim 1.6) \times 10^{-4}$ (表 4)。REE 在流体/熔体相间的分配系数 (D_{REE}) 随 REE 的原子序数增大而逐渐降低,构成右倾的平滑曲线,总体上显示出 $D_{\text{LREE}} > D_{\text{MREE}} > D_{\text{HREE}}$ 的趋势(图 1)。REE 在流体/熔体相间的分配系数 ($D^{\text{fluid/melt}}$) 与体系中 P_2O_5 含量变化

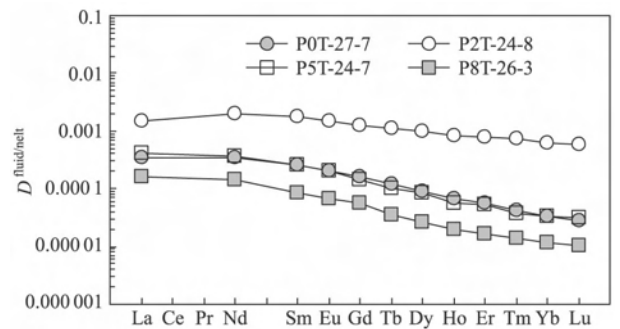


图 1 1 kbar、800 $^\circ\text{C}$ 条件下 REE 在流体/熔体间的分配系数 ($D^{\text{fluid/melt}}$)

Fig. 1 Diagram showing the variations of fluid-melt REE partitioning coefficient ($D^{\text{fluid/melt}}$) as increase of the atomic numbers from La to Lu at 1 kbar and 800 $^\circ\text{C}$

表 3 实验产物玻璃(熔体相)的平均化学组成 (EMPA 分析)

Table 3 Average chemical compositions of the run-product glasses (melts), determined by EMPA (wt%)

样品号	分析点数 N	$w_B/\%$										ASI	
		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO^*	MgO	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5		总量
P0T-27-7	10	69.13	0.01	14.83	0.36	0.06	0.07	0.33	4.00	3.25	0.19	92.22	1.39
P2T-24-8	10	67.27	0.01	14.51	0.32	0.09	0.07	0.25	3.23	3.06	1.44	90.24	1.60
P5T-24-7	10	64.98	0.01	14.48	0.34	0.17	0.07	0.28	3.78	2.98	3.74	90.83	1.45
P8T-26-3	10	65.52	0.01	14.31	0.33	0.11	0.06	0.27	3.58	2.79	6.09	93.07	1.52

注: FeO^* 代表全铁含量。

表4 1 kbar, 800 °C 条件下实验产物玻璃(熔体相)、流体相稀土含量及 REE 在流体/熔体相间的分配系数 ($D^{fluid/melt}$)

Table 4 REE contents of the run-product glasses (melts) and aqueous fluids (ppm), and the calculated fluid-melt REE partitioning coefficients ($D^{fluid/melt} \times 10^4$) at 1 kbar and 800 °C

实验编号	相态	$w_B/10^{-6}$												
		La	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
P0T-27-7	熔体相	330.98	311.82	324.71	339.20	310.66	376.37	257.98	374.40	344.48	312.47	362.72	314.72	368.01
P2T-24-8		389.04	349.18	359.76	427.45	348.07	408.98	343.13	403.48	373.52	347.96	395.53	368.78	413.31
P5T-24-7		401.71	349.16	391.46	409.26	345.64	401.89	380.37	421.24	376.58	348.51	411.62	388.03	412.03
P8T-26-3		404.95	357.42	366.63	447.90	373.66	426.10	416.14	459.72	417.34	386.25	419.37	364.61	430.60
P0T-27-7	流体相	0.12	0.11	0.09	0.07	0.05	0.04	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
P2T-24-8		0.57	0.69	0.65	0.85	0.45	0.45	0.35	0.33	0.30	0.26	0.25	0.21	0.32
P5T-24-7		0.16	0.13	0.10	0.09	0.05	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
P8T-26-3		0.06	0.05	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01

实验编号	$D^{fluid/melt}/10^{-4}$												
	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
P0T-27-7	3.5	3.5	2.6	2.0	1.6	1.2	0.9	0.7	0.6	0.4	0.3	0.3	0.7
P2T-24-8	14.6	19.6	18.1	19.9	12.8	10.9	10.1	8.1	8.0	7.5	6.3	5.8	7.8
P5T-24-7	4.1	3.7	2.6	2.1	1.5	1.0	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	0.5
P8T-26-3	1.6	1.4	0.9	0.7	0.6	0.4	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2

呈近抛物线状分布,其最大值对应于残余熔体中含 $w(P_2O_5)$ 为 1.44% 处 (图 2)。REE 在流体/熔体间分配系数的比值 D_{La}/D_{Yb} , D_{Gd}/D_{Yb} 与体系中 P_2O_5 含量变化关系也显示抛物线特征,随体系 P_2O_5 含量增大, D_{La}/D_{Yb} , D_{Gd}/D_{Yb} 显示先减小而后增大,其最小值位于残余熔体中 $w(P_2O_5)$ 为 1.44% 处 (图 3); 其中 D_{La}/D_{Sm} 变化于 0.81~1.85, D_{Gd}/D_{Yb} 变化于 2.05~4.96, D_{La}/D_{Yb} 变化于 2.34~14.06 (表 5), 暗示 LREE 间无明显分异, HREE 间存在弱

的分异, 而轻重稀土之间存在较大的分异。Y 与 Ho 在流体/熔体相间分配系数的比值 (D_Y/D_{Ho}) 约为 1 (0.91~1.28), 与体系中 P_2O_5 含量变化无明显相关性 (图 3)。

表5 1 kbar, 800 °C 下 REE 在流体/熔体间分配系数比值 $D_1^{fluid/melt}/D_2^{fluid/melt}$

Table 5 The ratios of fluid-melt REE partitioning coefficients at 1 kbar and 800 °C

样品号	$D_1^{fluid/melt}/D_2^{fluid/melt}$			
	La/Sm	La/Yb	Gd/Yb	Y/Ho
P0T-27-7	1.34	10.74	4.96	1.00
P2T-24-8	0.81	2.34	2.05	0.96
P5T-24-7	1.57	12.08	4.37	0.91
P8T-26-3	1.85	14.06	4.89	1.28

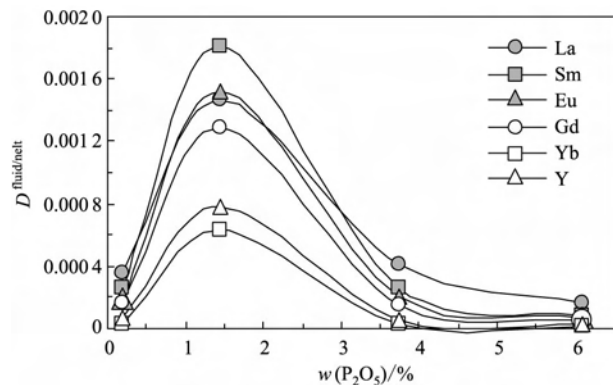


图2 REE 分配系数 ($D^{fluid/melt}$) 与实验产物玻璃中 $w(P_2O_5)$ 之间的关系

Fig. 2 Diagram showing the relationship between REE partitioning coefficient ($D^{fluid/melt}$) and phosphorus content in the run-product glasses

3 讨论

3.1 熔体-流体作用是产生稀土“四重效应”的机理?

近十多年来,大量文献^[4, 10-15, 18-20, 22-24]报道了在富挥发份的过铝质岩浆岩以及某些热液成因的岩石其全岩和单矿物中存在稀土“四重效应”的现象 (图 4)。REE“四重效应”及等价不相容元素 (Y-Ho, Zr-Hf, Nb-Ta 和 Sr-Eu) 分异是过铝质岩浆体系的一个基本特征^[24]。对于产生稀土“四重效应”的机

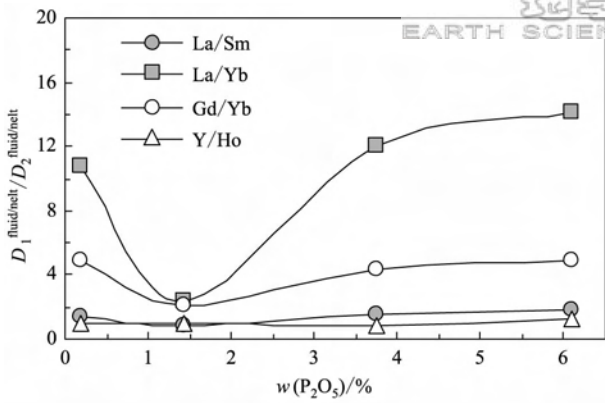


图3 REE分配系数比值($D_1^{fl/melt}/D_2^{fl/melt}$)与实验产物玻璃中 $w(P_2O_5)$ 的相关性

Fig. 3 Diagram showing the relationship between the ratio of REE partitioning coefficient ($D_1^{fl/melt}/D_2^{fl/melt}$) and phosphorus content in the run-product glasses

制,最先提出含稀土副矿物如独居石^[12, 35-37]、磷灰石^[1, 38]、石榴石^[36, 39]和磷钇矿^[40]等的早期结晶可导致残余熔体出现这种异常的稀土配分模式。但利用上述矿物的分配系数,根据瑞利分馏模型计算,虽然能获得在Nd, Gd和Ho-Er处不连续的现象,但缺乏稀土“四重效应”曲线的最基本特征,并且也无法解释矿物和岩石中均存在稀土“四重效应”这一情形^[11, 13]。高度分异的岩石样品中存在明显的稀土“四重效应”,其“四重效应”程度随着花岗岩演化的进行而增大,并与不相容元素对K/Rb, Y/Ho, Zr/Hf, Eu/Eu*和Sr/Eu分异以及体系中F含量具有显著的相关性,表明过铝质岩浆演化晚期含氟流体对稀土“四重效应”和不相容元素分异具有重要影响^[13]。因此,对于稀土“四分组合效应”的成因机制,目前普遍认为是高度演化的过铝质岩浆体系与富挥发份(F, Cl)流体相互作用的结果^[10-11, 13-14]。

此外,最近Veksler等(2005)基于实验研究了富F岩浆体系的液态不混溶,提出REE在氟化物熔体与硅酸盐熔体之间的分配是Li-F花岗岩体系产生稀土“四重效应”的机制^[41]。但已有的研究表明,要使富F岩浆体系产生岩浆液态分离,体系 $w(F)$ 至少为3.5%~5.9%^[42-43]。显然,由沉积岩部分熔融形成的初始岩浆要满足如此高的F含量,绝非易事;事实上华南典型的Li-F花岗岩的全岩F质量分数 $w(F)$ 主要分布于1.0%~2.3%范围,只有在最晚期的岩脉相中出现含量极高的F,如香花岭431岩脉全岩F质量分数可高达7.8%^[44];即便是Veksler等所关注的Erzgebirge花岗岩,其全岩F

质量分数在0.3%~1.0%,熔体包裹体所揭示的晚期伟晶岩熔体中也仅含有1.1%~5.0%F^[45-46](质量分数平均为 $(3.5 \pm 0.6)\%$),因此,Veksler等(2005)所认为的机制不具普适性,它无法解释像阿尔泰3号伟晶岩这样的高P低F的过铝质岩浆中($w(P_2O_5)$ 为5.4%~6.8%, $w(F)$ 为0.3%~0.4%)存在显著稀土“四重效应”和不相容元素分异的现象^[27]。

我们对世界著名的新疆阿尔泰3号伟晶岩系统矿物学、地球化学研究发现,各结构带磷灰石矿物存在明显的稀土“四重效应”和等价不相容元素对Y-Ho, Zr-Hf, Nb-Ta和Sr-Eu的分异,与之共生的锰铝榴石、碱性长石、绿柱石、锂辉石、电气石等矿物均显示有该特征,而且这一特征在流体相出溶之前的岩浆阶段(I-IV带)结晶的矿物中已经存在,表明REE“四重效应”在岩浆-热液过渡阶段之前已存在,与熔体-流体作用无直接联系^[24]。

显然,本文实验结果显示REE在流体/熔体相间的分配系数($D_{REE}^{fluid/melt}$)不存在在Nd-Pm, Gd和Ho-Er处的拐点, Y与Ho在流体/熔体相间分配系数的比值(D_Y/D_{Ho})基本不变(约1),不受体系 P_2O_5 含量变化的影响,指示熔体-流体作用不会导致Y-Ho及REE间的分异。因此,过铝质岩浆演化晚期的熔体-流体作用过程不可能是体系产生稀土“四重效应”的机理。这一结论有力地支持了Liu和Zhang(2005)的推断,即熔体-流体作用过程不可能是著名的阿尔泰3号伟晶岩中产生稀土“四重效应”机制。

3.2 过铝质岩浆体系存在稀土“四重效应”的可能机制

稀土“四重效应”是形成花岗伟晶岩岩浆的一个基本特征,其机制应与伟晶岩起源有关^[24]。与阿尔泰3号伟晶岩脉情形相似,加拿大Separation Rapids稀有金属伟晶岩中磷灰石存在显著的稀土“四重效应”^[12],而且与之有成因联系的过铝质侵入体(认为是形成稀有金属伟晶岩的母体花岗岩,见文献^[12]中的93-265号样品)也存在异常的稀土配分模式。由此,我们推断形成伟晶岩的初始岩浆的稀土地球化学特征很可能继承了其母岩浆的稀土配分模式特征;也就是说,引起伟晶岩岩浆产生稀土“四重效应”的机制很可能必须追溯到形成伟晶岩岩浆之前所发生的过程,而不能只局限于伟晶岩自身的演化过程。

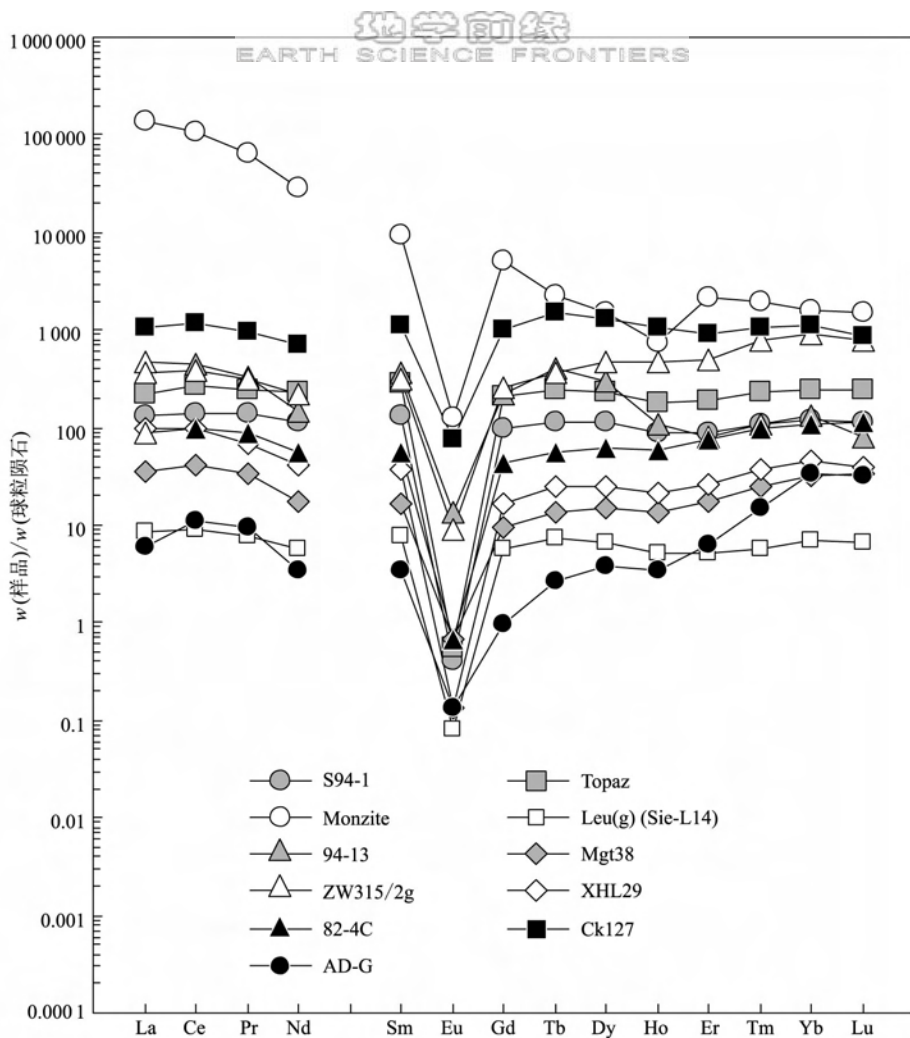


图4 过铝质岩浆岩中矿物和全岩存在稀土“四重效应”

Fig.4 Chondrite-normalized REE patterns showing REE tetrad effect in minerals and whole rock of peraluminous magmatic rocks

S94-1, topaz 和 Monzite: 千里山黑云母钾长花岗岩全岩及黄玉和独居石矿物 (赵振华等, 1999); Leu(g) (Sie-L14): 德国 Leuchtenberg 岩体中钠长-白云母花岗岩 (Irber, 1999); 93-265: 加拿大 Separation Rapids 侵入体中与伟晶岩具有成因关系的母花岗岩中的磷灰石矿物 (Pan 和 Breaks, 1997); Mgt-38, ZW315/2g: 德国 Zinnwald Li-F 花岗岩及 Zinnwald 矿床内接触带中细脉中萤石矿物 (Moncke 等, 2002); XHL29: 湖南香花岭钠长花岗岩 (本文); 82-4C: 加拿大 Pleasant Ridge 花岗岩 (Bau, 1996); CK-127: 广西栗木钠长花岗岩中磷灰石矿物 (张绍立等, 1985); AD-G: 埃及 Abu Dabbab 花岗岩 (Bau, 1996)

对比来自澳大利亚 Lachlan Fold Belt 中诸多 S 型、镁铁质 I 型和长英质 I 型花岗岩中磷灰石^[37]以及我国华南两种成因系列花岗岩 (南岭系列、长江系列) 中磷灰石的化学组成^[47], 不难发现其化学组成以及稀土配分模式存在显著差异; 其中 S 型花岗岩 (或南岭系列) 中的磷灰石具有微弱的稀土“四重效应”, 而 I 型花岗岩 (或长江系列) 中的磷灰石的稀土配分模式则为上凸的近平滑曲线^[27, 37]。由于磷灰石矿物是一种“完全配分型”的含 REE 的副矿物, 其球粒陨石标准化的稀土配分模式通常反映全岩的

REE 配分特征^[37], 显然, 来自 S 型花岗岩的磷灰石的稀土配分模式明显不同于 I 型花岗岩中磷灰石的稀土元素特征, 表明 S 型和 I 型花岗岩的成岩过程的存在显著差异。

S 型花岗岩和花岗伟晶岩的形成往往与含有石英、白云母、粘土矿物的 (变) 沉积岩 (物) 的重熔或深熔作用密切相关, 而 I 型花岗岩是由沉积物与幔源组分相互作用的产物。由于泥质岩富含 F 和 Cl, 相对 F 来看, Cl 具有较大的熔融活化度 (元素在最终的花岗质熔体中的浓度与其在“熔化”的地壳中浓度

之比,反映元素亲石性的强弱)和溶解活化度(元素在粘土岩中的浓度与其在“熔化”的地壳中的浓度之比,反映元素亲泥质岩的程度)而使之在花岗岩中有较高的浓度(平均 240×10^{-6}),尤其是在源岩经低程度熔融形成的岩浆中^[48]。S型花岗岩中的磷灰石以 $w(F) > 27\ 000 \times 10^{-6}$, $w(Cl) < 1\ 000 \times 10^{-6}$ 而明显区别于I型花岗岩中的磷灰石($w(F) < 27\ 000 \times 10^{-6}$, $w(Cl) > 1\ 000 \times 10^{-6}$)^[37],而伟晶岩磷灰石以具有更高的F($w(F) > 32\ 000 \times 10^{-6}$),极低含量的Cl($w(Cl) < 100 \times 10^{-6}$)为特征^[27]。显然,S型花岗岩和花岗伟晶岩成岩过程中存在F与Cl的分离。

在过铝质岩浆岩中,F主要进入磷灰石、黄玉、云母、电气石以及萤石等矿物结构中,但很少见含Cl的矿物相。已有的研究提出,F主要富集在熔体相,而Cl主要分配进入流体相^[33-34, 49-54]。在浅层地壳压力范围内,少量Cl对岩浆挥发分相(MVPs,包括蒸气相、卤水相、流体相)从长英质熔体相中出溶有着重要的影响。贫F的长英质岩浆中Cl的质量分数为0.2%~0.3%,岩浆将出溶一个或多个MVPs相^[55];而从富F的铝硅酸盐岩浆中分离出含H₂O、Cl的岩浆挥发分相(MVPs),体系只需具备1%的H₂O和0.2%~0.6%的Cl即可^[51, 56-57]。

流体/熔体间分配实验研究表明,F对不相容元素Rb,Sr,U,Th,Nb,Ta,Zr,Hf和REE(包括Y)在流体/熔体间的分配几乎没有作用^[34, 58-60],而Cl对不相容元素在流体/熔体间的分配具明显的影响^[58, 60-61]。其中Flynn和Burnham(1978)^[61]利用Spruce Pine伟晶岩实验研究了4 kbar、800 °C下Cl($m_{Cl} = 0.45 \sim 0.91$)对Ce,Eu,Gd和Yb在流体相/熔体相间分配的影响,提出三价稀土元素在流体/熔体间的分配系数是氯化物摩尔浓度的3次方的线性函数,而Eu与氯化物摩尔浓度的5次方存在线性相关性,并显示出REE之间存在相对分异,其分配系数按Ce>Gd>Yb的顺序降低。这一结论得到了Webster等(1989)实验研究的证实,并进一步提出不相容元素在流体/熔体间的分配系数与体系Cl浓度以及温度、压力存在相关性。流体相中Cl含量增大、升温或降压更有利于亲石微量元素分配进入含水流体相中^[58]。但Bai和van Groos(1999)的实验研究揭示,La,Ce在流体/花岗质熔体相间的分配系数(D_{La}, D_{Ce})与流体中(Na,K)Cl含量无关,而与流体中HCl含量存在明显的线性相关性。随HCl含量增大,La,Ce将强烈分配进入流体相中^[61]。

基于上述分析,我们认为由沉积物部分熔融形成过铝质岩浆过程中或在深部岩浆房中岩浆最初演化阶段,F,Cl等挥发分在岩浆中高度富集,继而因F与Cl地球化学性质不同而导致分离,F主要富集在熔体相,而Cl主要分配进入流体相而形成的富H₂O,Cl的岩浆挥发分相(MVPs)。岩浆挥发分相中卤水相的分离,因高浓度Cl或HCl存在将导致不相容元素在卤水/熔体间的分异,这很可能是过铝质岩浆体系中存在REE“四重效应”的真实机制。

4 结论

(1) 实验结果表明,REE、Y在流体/熔体相间的分配系数($D^{fluid/melt}$) $\ll 1$,表明REE和Y强烈富集于熔体相。不同REE元素在流体/熔体相间的分配系数比值显示 D_{La}/D_{Sm} 变化于0.81~1.85, D_{Gd}/D_{Yb} 变化于2.05~4.96, D_{La}/D_{Yb} 变化于2.34~14.06,表明LREE间无明显分异,HREE间存在弱的分异,而轻重稀土之间存在较大的分异。Y与Ho在流体/熔体相间分配系数的比值(D_Y/D_{Ho})约为1,与体系中P₂O₅变化无明显相关性,表明熔体-流体作用不会导致Y-Ho及REE间的分异。因此,过铝质岩浆演化晚期的熔体-流体作用过程不可能是产生稀土“四分组效应”的根本机理。

(2) 稀土“四重效应”是形成花岗伟晶岩岩浆的一个基本特征,其机制应与伟晶岩起源有关。S型花岗岩、花岗伟晶岩中磷灰石的化学组成、稀土配分模式明显不同于镁铁质I型和长英质I型花岗岩中磷灰石,暗示S型花岗岩、花岗伟晶岩与I型花岗岩的成岩过程的存在显著差异。由富含F,Cl的沉积物部分熔融形成过铝质岩浆中或在深部的岩浆房中岩浆最初演化阶段,因Cl的存在促进富H₂O,Cl的岩浆挥发分相(MVPs,包括蒸气相、卤水相、流体相)的形成。尤其,卤水相中高浓度Cl或HCl存在,将对包括REE元素在内的不相容元素在卤水/熔体间的分异常产生重要的影响,这一过程很可能是过铝质岩浆体系中存在REE“四重效应”的真实机制。

References:

- [1] McLennan S M. Rare earth element geochemistry and the “tetrad” effect[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58:

- 2025-2033.
- [2] Masuda A, Kawakami O, Dohmoto Y, et al. Lanthanide tetrad effects in nature: Two mutually opposite types, W and M [J]. *Geochem J*, 1987, 21: 119-124.
- [3] Masuda A, Akagi T. Lanthanide tetrad effect observed in leucogranites from China [J]. *Geochem J*, 1989, 23: 245-253.
- [4] Zhao Z H, Masuda A, Shabani M B. The lanthanide tetrad effect in rare-metal granites [J]. *Geochimica*, 1992, 20: 221-233(in Chinese).
- [5] Akagi T, Shabani M B, Masuda A. Lanthanide tetrad effect in kimuraite [CaY₂(CO₃)₄(6H₂O)]: Implication for a new geochemical index [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 2899-2905.
- [6] Liu C Q, Masuda A, Okada A, et al. A geochemical study of loess and desert sand in northern China; Implications for continental crust weathering and composition [J]. *Chem Geol*, 1993, 106: 359-374.
- [7] Lee S G, Masuda A, Kim H S. An early Proterozoic leucogranitic gneiss with the REE tetrad phenomenon [J]. *Chem Geol*, 1994, 114: 59-67.
- [8] Kawabe I. Tetrad effects and fine structures of REE abundance patterns of granitic and rhyolitic rocks; ICP-AES determinations of REE and Y in eight GSJ reference rocks [J]. *Geochem J*, 1995, 29: 213-230.
- [9] Akagi T, Nakai S, Shimizu H, et al. Constraints on the geochemical stage causing tetrad effect in kimuraite; Comparative studies on kimuraite and its related rocks, from REE pattern and Nd isotope ratio [J]. *Geochem J*, 1996, 30: 139-144.
- [10] Bau M. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems; Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1996, 123: 323-333.
- [11] Bau M. The lanthanide tetrad effect in highly evolved felsic igneous rocks—A reply to the comment by Y. Pan [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1997, 128: 409-412.
- [12] Pan Y, Breakey F W. Rare-earth elements in fluorapatite, Separation Lake area, Ontario: Evidence for S-type granite-rare-element pegmatite linkage [J]. *Can Mineral*, 1997, 35: 659-671.
- [13] Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suite [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 489-508.
- [14] Zhao Z H, Xiong X L, Han X D. A discussion on the lanthanide tetrad effect of granite [J]. *Science in China; Series D*, 1999, 29: 331-338(in Chinese).
- [15] Masau M, Cerny P, Chapman R. Dysprosian xenotime-(Y) from the Annie Claim # 3 granitic pegmatite, southeastern Manitoba, Canada: Evidence of the tetrad effect [J]. *Can Mineral*, 2000, 38: 899-905.
- [16] Jahn B, Wu F, Capdevila R, et al. Highly evolved juvenile granites with tetrad REE patterns: The Woduhe and Baerzhe granites from the Great Xing'an Mountains in NE China [J]. *Lithos*, 2001, 59: 171-198.
- [17] Zhang H, Liu C Q. The tetrad effect of REE in apatites from pegmatite No. 3, Altay and its implications [J]. *Geochimica*, 2001, 30(4): 323-334(in Chinese).
- [18] Coppin F, Berger G, Bauer A, et al. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite [J]. *Chem Geol*, 2002, 182: 57-68.
- [19] Masau M, Cerny P, Cooper M A, et al. Monazite-(Sm), a new member of the monazite group from the Annie Claim # 3 granitic pegmatite, southeastern Manitoba [J]. *Can Mineral*, 2002, 40: 1649-1655.
- [20] Monecke T, Kempe U, Monecke J, et al. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and samples from granite-related rare metal deposits [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 1185-1196.
- [21] Takahashi Y, Yoshida H, Sato N, et al. W-and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan [J]. *Chem Geol*, 2002, 184: 311-335.
- [22] Zhao Z, Xiong X, Han X, et al. Controls on the REE tetrad effect in granites: Evidence from the Qianlishan and Baerzhe Granites, China [J]. *Geochem J*, 2002, 36: 527-543.
- [23] Wu F, Sun D, Jahn B, et al. A Jurassic garnet-bearing granitic pluton from NE China showing tetrad REE patterns [J]. *J Asian Earth Sci*, 2004, 23: 731-744.
- [24] Liu C Q, Zhang H. The lanthanide tetrad effect in apatite from the Altay No. 3 pegmatite, Xinjiang, China: An intrinsic feature of the pegmatite magma [J]. *Chem Geol*, 2005, 214: 61-77.
- [25] Boulvais P, Ruffet G, Cornichet J, et al. Cretaceous albitization and dequartzification of Hercynian peraluminous granite in the Salvezines Massif (French Pyrenees) [J]. *Lithos*, 2007, 93: 89-106.
- [26] Dostal J, Chatterjee A K. Contrasting behaviour of Nb/Ta and Zr/Hf ratios in a peraluminous granitic pluton (Nova Scotia, Canada) [J]. *Chem Geol*, 2000, 163: 207-218.
- [27] Zhang H. The Geochemical Behaviors and Mechanisms of Incompatible Trace Elements in the Magmatic-Hydrothermal Transition System: A Case Study of Altay No. 3 Pegmatite, Xinjiang [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2001: 155-156(in Chinese).
- [28] Chou I M. Calibration of oxygen buffers at elevated *p* and *T* using the hydrogen fugacity sensor [J]. *Am Mineral*, 1978, 63(7-8): 690-703.
- [29] Morgan VI G B, London D. Effect of current density on the

- electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses[J]. *Am Mineral*, 2005, 90(7): 1131-1138
- [30] Gao S, Liu X, Yuan H, et al. Determination of forty two major and trace elements in USGS and NIST SRM glasses by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Geostand Newsl*, 2002, 26: 181-196.
- [31] Tang Y, Zhang H, Liu C Q, et al. Experimental study of the effect of phosphorous on the liquidus temperature of peraluminous magmatic system[J]. *Geochimica*, 2009(in Chinese, in press).
- [32] Pichavant M. Effects of B and H₂O on liquidus phase relations in the haplogranite system at 1 kbar[J]. *Am Mineral*, 1987, 72: 1056-1070.
- [33] Webster J D. Partitioning of F between H₂O and CO₂ fluids and topaz rhyolite melt[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1990, 104: 424-438.
- [34] London D, Hervig R L, Morgan G B VI. Melt-vapor solubilities and elemental partitioning in peraluminous granite-pegmatite systems: Experimental results with Macusani glass at 200 MPa[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1988, 99: 360-373.
- [35] Yurimoto H, Duke E F, Papike J J, et al. Are discontinuous chondrite-normalized REE patterns in pegmatitic granite systems the result of monazite fractionation[J]? *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 2141-2145.
- [36] Zhao J X, Cooper J. Fractionation of monazite in the development of V-shaped REE patterns in leucogranite systems: Evidence from a muscovite leucogranite body in central Australia[J]. *Lithos*, 1992, 30: 23-32.
- [37] Sha L K, Chappell B W. Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 3861-3881.
- [38] Jolliff B J, Papike J J, Shearer C K. Inter- and intra-crystal REE variations in apatite from the Bob Ingersoll pegmatite, Black Hills, South Dakota[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 429-441.
- [39] Pan Y. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect? A discussion of the article by M. Bau (1996)[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1997, 128: 405-408.
- [40] Forster H J. The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part II. Xenotime[J]. *Am Mineral*, 1998, 83: 1302-1315.
- [41] Veksler I V, Dorfman A M, Kamenetsky M, et al. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 2847-2860.
- [42] Rao B. Experimental Study of Liquid Immiscibility in the Granite-LiF-NaF-H₂O System[D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 1991 (in Chinese).
- [43] Wang L K, Huang Z L. Magmatic Segregation and Experiments of Li-F Granite[M]. Beijing: Science Press, 2000: 217-221(in Chinese).
- [44] Zhu J C, Liu W X, Zhou F Y. Ongonite and topazite in dike No. 431 of Xianghualing District and their spatial zonation and genetic relationship[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 1993, 9(2): 158-166(in Chinese).
- [45] Webster J D, Thomas R, Rhede D, et al. Melt inclusions in quartz from an evolved peraluminous pegmatite: Geochemical evidence for strong tin enrichment in fluorine-rich and phosphorus-rich residual liquids[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 2589-2604.
- [46] Thomas R, Webster J D, Rhede D. Strong phosphorus enrichment in a pegmatite-forming melt[J]. *Acta Universitatis Carolinae-Geologica*, 1998, 42(1): 150-164.
- [47] Zhang S L, Wang L K, Zhu W F, et al. Use of REE in apatites to distinguish the petrogeno-mineralization series of granitic rocks[J]. *Geochimica*, 1985(1): 45-57(in Chinese).
- [48] Tu G Z. Geochemistry[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1984: 204-212(in Chinese).
- [49] Keppler H, Wyllie P J. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H₂O-HCl and haplogranite-H₂O-HF[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1991, 109: 139-150.
- [50] Keppler H. Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1993, 114: 479-488.
- [51] Webster J D, Holloway J R. Experimental constraints on the partitioning of Cl between topaz rhyolite melt and H₂O and H₂O+CO₂ fluids: New implications for granitic differentiation and ore deposition[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 52: 2091-2105.
- [52] Webster J D. Water solubility and chlorine partitioning in Cl-rich granitic systems: Effects of melt composition at 2 kbar and 800 °C[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 679-687.
- [53] Signorelli S, Carroll M R. Solubility and fluid-melt partitioning of Cl in hydrous phonolitic melts[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 2851-2862.
- [54] Xiong X L, Zhao Z H, Zhu J C, et al. Experiment on the fluid/melt partition of fluorine in the system albite granite-H₂O-HF[J]. *Geochimica*, 1998, 27(1): 66-73(in Chinese).
- [55] Webster J D. Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61:

1017-1029.

- [56] Webster J D. Chloride solubility in felsic melts and the role of chloride in magmatic degassing[J]. *J Petrol*, 1997, 38: 1793-1807.
- [57] Webster J D, Rebbert C R. Experimental investigation of H₂O and Cl-solubilities in F-enriched silicate liquids; Implications for volatile saturation of topaz rhyolite magmas[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1998, 132: 198-207.
- [58] Webster J D, Holloway J R, Hervig R L. Partitioning of trace elements between H₂O and H₂O+CO₂ fluids and topaz rhyolite melt[J]. *Econ Geol*, 1989, 84: 116-134.
- [59] Adam J, Green T H, Sie S H, et al. Trace element partitioning between aqueous fluids, silicate melts and minerals[J]. *Eur J Mineral*, 1997, 9: 569-584.
- [60] Bai T B, van Groos A F K. The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La, and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 1117-1131.
- [61] Flynn R T, Burnham C W. An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapor phase and silicate melts[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42: 685-701.
- [14] 赵振华,熊小林,韩小东. 花岗岩稀土元素四分组效应形成机理探讨[J]. *中国科学*, 1999, 29: 331-338.
- [17] 张辉,刘丛强. 新疆阿尔泰可可托海3号伟晶岩脉磷灰石矿物中稀土元素“四分组效应”及其意义[J]. *地球化学*, 2001, 30(4): 323-334.
- [27] 张辉. 岩浆-热液过渡阶段体系中不相容元素地球化学行为及其机制——以新疆阿尔泰3号伟晶岩脉研究为例[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 2001: 155-156.
- [31] 唐勇,张辉,刘丛强,等. 磷对过铝质岩浆液相线温度影响的实验研究[J]. *地球化学*, 2009(待刊).
- [42] 饶冰. 花岗岩-LiF-NaF-H₂O体系液相不混溶的实验研究[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 1991.
- [43] 王联魁,黄智龙. Li-F花岗岩液相分离与实验[M]. 北京:科学出版社, 2000: 217-221.
- [44] 朱金初,刘伟新,周凤英. 香花岭431岩脉中翁岗岩和黄英岩及空间分带和成因关系[J]. *岩石学报*, 1993, 9(2): 158-166.
- [47] 张绍立,王联魁,朱为方,等. 用磷灰石中稀土元素判别花岗岩成岩成矿系列[J]. *地球化学*, 1985(1): 45-57.
- [48] 涂光炽. *地球化学*[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1984: 204-212.
- [54] 熊小林,赵振华,朱金初,等. 钠长花岗岩-H₂O-HF体系中流体/熔体间氟的分配实验研究[J]. *地球化学*, 1998, 27(1): 66-73.

参考文献:

[4] 赵振华, Masuda A, Shabani M B. 稀有金属花岗岩的稀土四