

熔体-流体作用是过铝质岩浆体系 产生稀土“四重效应”的机制？ ——REE 在流体/熔体相分配的实验研究

张辉¹, 唐勇^{1,2}, 刘丛强¹, 饶冰³

1. 中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用研究实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 南京大学成矿作用国家重点实验室, 南京 210093

关键词: REE 元素; 分配系数; 流体/熔体; 过铝质岩浆

过铝质岩浆体系以存在稀土“四重效应”和等价不相容元素对显著分异 (Y-Ho、Nb-Ta、Zr-Hf) 为特征^[1-2]。对于其形成机理, 目前普遍认为是岩浆-热液过渡阶段的产物, 是熔体与含氟流体作用的结果, 即 REE 在流体-熔体相之间分异所致^[3-6]。

新疆阿尔泰 3 号伟晶岩是典型的低氟高磷过铝质岩浆岩, 以富集挥发分 P、B, 广泛存在电气石和磷灰石矿物为主要特征。本文实验研究 REE 在富 P 过铝质岩浆体系中的流体/熔体间的分配, 旨在探讨流体-熔体作用过程与低 F 高 P 过铝质岩浆体系中存在 REE “四重效应”的相关性。

1 实验和分析方法

由于江西宜春 414 岩体中的钠长花岗岩具有与 Macusanite 相似的化学组成, 而作为本次研究的实验初始物。为满足实验产物玻璃和流体相中 REE 分析精度的要求, 在利用硅钼棒电炉制备具不同 P₂O₅ 含量 (以 (NH₄)₃PO₄ 的方式加入) 的实验玻璃时外加 13 种稀土氧化物, 使实验初始物中各稀土含量 (La、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Y) 约为 500 × 10⁻⁶。

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, 温度误差 < 5℃, 压力误差 < 5%。

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) 的黄金管中, 用微量进样器准确量取 200 μL 的去离子水

并沿黄金管壁慢慢注入。焊封后将黄金管置入高压釜, 加压至实验压力 (1.5 kb、1 kb、0.5 kb)。对于 850℃ 条件下的实验, 按一定速率升温至 850℃ 后恒温 168 h; 而 800℃ 下的实验, 在升温至 850℃ 熔化 24 h 后, 控制 1℃/min 速率降至 800℃ 并恒温 144 h。快速淬火后, 取出黄金管烘干并称重, 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 1 M 的稀 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。

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, 玻璃相中微量元素在西北大学大陆动力学国家重点实验室的 LA-ICP-MS 测定的, 流体相的微量元素含量是在中国科学院广州地球化学研究所同位素室的 PerkinElmer Elan 6000 ICP-MS 分析完成的。

2 实验结果与讨论

不同温度 (850℃ 和 800℃)、压力 (1.5 × 10⁸ Pa、1 × 10⁸ Pa 和 0.5 × 10⁸ Pa) 和 P₂O₅ (含 0.3%、1.9%、4.5% 和 7.9% P₂O₅) 下的熔体-流体作用体系的实验研究表明, 12 个 REE 元素 (La、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu) 在流体/熔体相间的分配系数 (D_{REE}) 在 0.000004 ~ 0.003 之间, D_{Y} 在 0.00001 ~ 0.001 范

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40273030); 中国科学院知识创新重要方向项目 (KZCX3-SW-124)

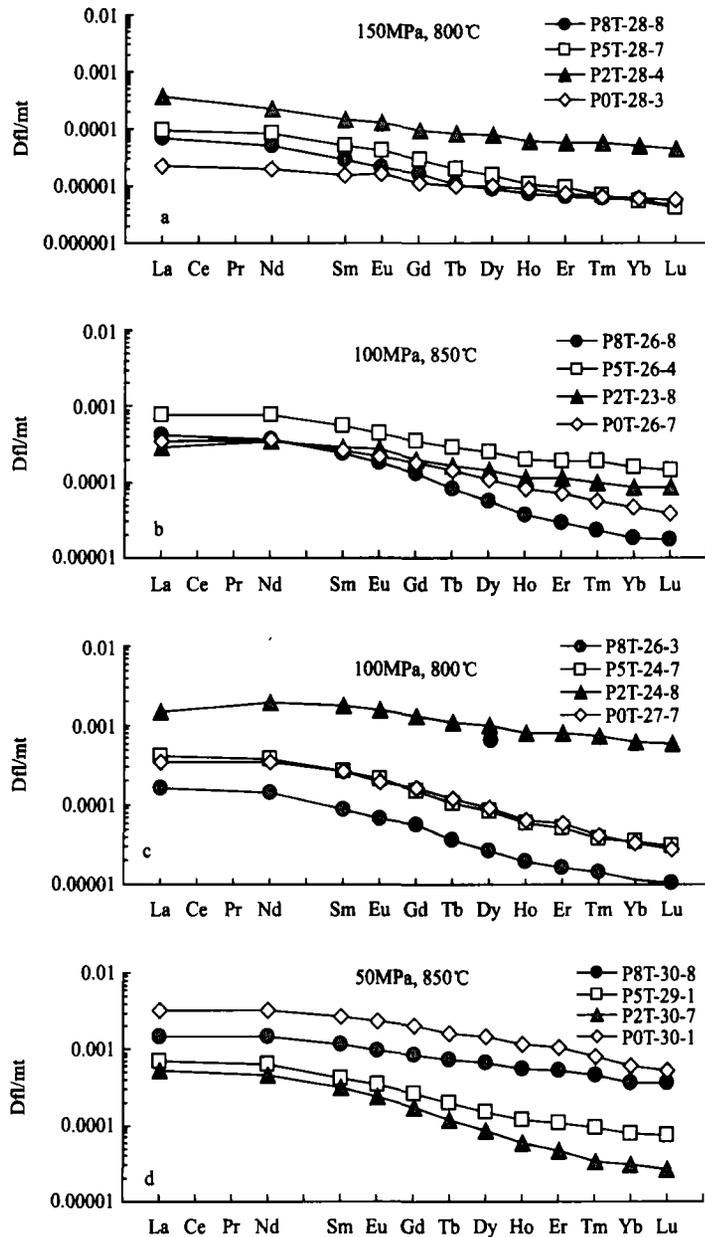


图1 不同实验条件下 REE 在流体/熔体相间分配系数 (D_{REE}) 配分模式

围。在 800°C 、 $1.5 \times 10^8 \text{ Pa}$ 和 $1 \times 10^8 \text{ Pa}$ 条件下，含有 1.9% P_2O_5 的体系具有值最大的 D_{REE} ；而在 850°C 、 $1 \times 10^8 \text{ Pa}$ 下，含有 4.5% P_2O_5 的体系具有值最大的 D_{REE} 。与此相反，在 850°C 、 $0.5 \times 10^8 \text{ Pa}$ 条件下，含有 1.9% P_2O_5 的体系具有最低的 D_{REE} 值。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，即 $D_{\text{LREE}} > D_{\text{MREE}} > D_{\text{HREE}}$ (图 1)。REE 在流体/熔体相间的分配显示具有压力相关性，随压力降低而线性增大。在含有 1.9% ~ 4.5% P_2O_5 的体系中，较高的压力 ($1.5 \times 10^8 \text{ Pa}$ 和 $1 \times 10^8 \text{ Pa}$) 更有利于 REE 分配进入流体相，而低磷体系

(0.3% P_2O_5) 中，较低的压力 ($0.5 \times 10^8 \text{ Pa}$) 则促进 REE 具有较大的流体/熔体间分配系数。

在所有的实验体系中，Y 与 Ho 在流体/熔体相间分配系数的比值 ($D_{\text{Y}}/D_{\text{Ho}}$) 约为 1，不受体系 T 、 p 和 P_2O_5 含量变化的影响 (图 2)。这一结果显示，富磷过铝质量岩浆演化至岩浆-热液过渡阶段，熔体-流体作用不会导致 Y 与 Ho 之间的分异。

阿尔泰 3 号伟晶岩脉各结构带磷灰石矿物存在明显的稀土“四重效应”，而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^[2]。由于 3 号伟晶岩脉中独居石、磷钇矿含量极低，仅在 I~IV 带极微量分布，这些矿物的结晶不可能是产生伟晶岩矿物稀土“四重

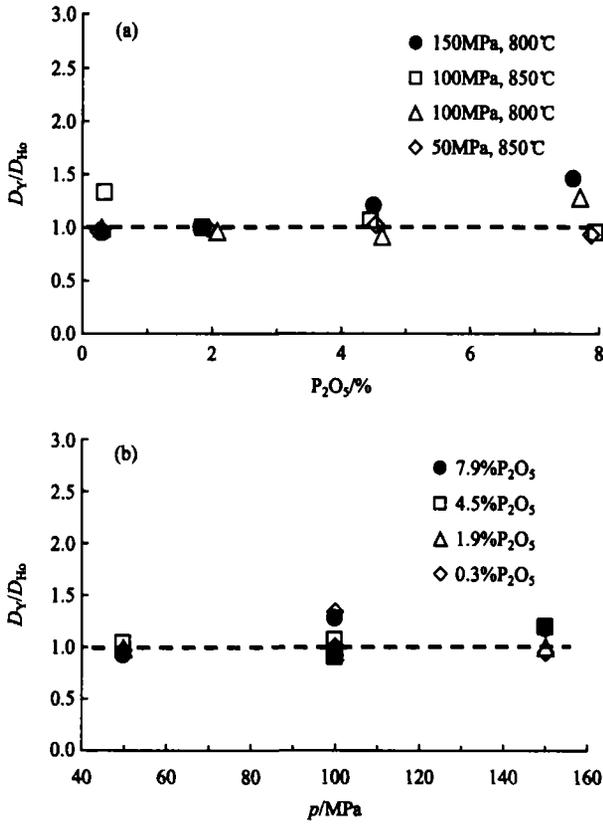


图2 D_Y/D_{Ho} 与体系中 P_2O_5 含量和压力 p 的相关性

效应”的原因，由此我们提出稀土“四重效应”是形成 LCT 型伟晶岩熔体的一个基本特征，其机制应与伟晶岩岩浆起源有关。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Bau M. Controls on the fractionation of isoivalent 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.
- [4] Bau M. The lanthanide tetrad effect in highly evolved felsic igneous rock: a reply to the comment by Y. Pan[J]. Contrib Mineral Petrol, 1997, 128: 409-412.
- [5] 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: D 辑, 1999, 29: 331-338.
- [6] 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 suit[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63: 489-508.