

國外礦床地質

(原《國外地質參考資料》)

第 25 期

(稀土元素地球化學專輯)

地質礦產部礦床地質研究所

一九八三年六月



更 名 启 事

为突出本所专业特点，从本期起，原《国外地质参考资料》更名为《国外矿床地质》。连续使用过去期号。

地质矿产部矿床地质研究所情报室

目 录

痕量元素地球化学——地球火成岩岩石成因方面的应用·····	(1)
深熔作用时痕量元素的分离·····	(10)
花岗质岩石部分熔融时稀土元素的性状·····	(15)
葡萄牙北部年轻花岗岩中的稀土元素·····	(20)
A型花岗岩的性质和起源(以澳大利亚东南为例)·····	(30)
挪威西南、罗加兰海德拉岩块岩块型斜长岩——紫苏花岗岩中稀土元素地球 化学及铈同位素成分·····	(47)
东南澳大利亚西部变质带中花岗岩、片麻岩和混合岩的稀土元素地球化学·····	(64)
伊朗西北部萨瓦兰火山岩的地球化学·····	(76)
稀土元素等在一个风化剖面中的再分配和分馏·····	(83)
磁铁矿中稀土元素及其它痕量元素的分布·····	(97)
中子活化分析在矿物学和岩石学上的应用·····	(108)
[综合报导]	
苏联矿床地质研究工作动态·····	(123)

痕量元素地球化学— 地球火成岩岩石成因方面的应用

F. A. 弗 雷

前 言

痕量元素地球化学,像整个地球化学领域一样,可应用于许多地球科学问题。作为一个主要贡献,不可能把痕量元素地球化学近年来所有各方面的进展加以报导。因此,我的着重点放在地球火成岩的成因和演化方面的应用。由月球和陨石研究中发展起来的痕量元素地球化学的重要进展在陨石学和天体学一节中加以讨论。本文主要考察从1975年到1978年的进展,但1973—1974年的一些重要文章也包括在内。

虽然痕量元素地球化学是由早期的地球化学家,如戈尔德施密特、克拉克等人建立起来的,但这一学科对了解火成岩的岩石成因作出重要贡献,是近十年的事。特别是,这方面的显著进展是在1971年有关痕量元素问题提供国际大地测量学和地球物理学联合会(IUGG)的美国报告提来后作出的。作为痕量元素地球化学重要性增大指示,地球和天体科学通讯专著(1978, Vol 38, No 1)、火成岩的痕量元素——一个纪念P.W.加斯特的论文集发表,回顾了这方面近年来的进展。

痕量元素地球化学方面的大的进展,归因于分析技术(例如离子交换分离)和分析仪器(例如质谱和用于中子活化上的半导体探测器)的显著改善,由于分析技术和装备的改进,准确和精密的痕量元素丰度资料急剧增多。同时,对痕量元素模式的复杂性的了解进一步深入,实验测定作为压力、温度、成分的函数的痕量元素的分配系数在技术方面有了显著进展。因此,本文最好分三节来讨论,即有关理论和模式的发展,痕量元素分配系数的实验测定,最后是各类火成岩痕量元素应用的总结。

理论和模式的发展

在1975年,大多数火成岩的痕量元素资料都用简单的平衡模式,增量熔融或分离熔融,和(或)类似结晶作用的模式加以解释。阿尔特在一篇简短的一般性报导中总结了这些痕量元素模式。肖、阿列格芮和曼因斯特尔近来的文章讨论了那些在部分熔融和分离结晶的痕量元素模式方面经常容易被忽视的问题和复杂性。在了解玄武岩痕量元素丰度上一个重要而以前被忽略的问题是从单独的岩流研究多样的样品。哈斯金等人发现,一条单一岩流的样品中,成分的随机变化超过分析误差,同时指出这种变化在痕量元素丰度资料被用于狭窄

的限制熔融和结晶模式，或用以说明母源的不均一性以前必须先了解。林斯特 诺 姆 和 哈 斯 金 (1980) 指出，在未分异的熔岩流内这种成分的随机变化能由短距离内 (数厘米) 斑晶、残余液体、和平常就地结晶的矿物的不混合来解释。

在许多场合，简单的分离和熔融模式不能说明一个给定的火成岩岩套的痕量元素资料的多样性。对于熔融模式，这些缺点通常导致两种选择：假定好些成分上独特的母源或者发展更复杂的岩石成因模式。对沿雷克雅斯山脊—雷克雅斯半岛过渡带玄武岩中地球化学趋势的解释是前一个选择的例子。在这种模式中岩浆和地幔母源的混合可能很重要，兰穆尔等人透彻而全面地讨论过混合作用在痕量元素丰度上的效应。不平衡熔融是复杂模式的一个例子。这种熔融通常能在某一熔体内导致出现特殊的痕量元素丰度和同位素比值。奥赖昂等人曾提出不平衡熔融以说明中大西洋山脊 (MAR) 轴部和岛屿 (如冰岛) 玄武岩之间的地球化学差异。但这种模式由于不能充分说明这些玄武岩中同位素和痕量元素丰度变化的各方面，以致后来被放弃。扩散率的考虑也不同意不平衡熔融模式。但尽管如此，这种模式仍对一些学者所称道。

复杂熔融模式的另一个例子是“动力熔融”概念，它是由兰穆尔等人用以说明 37° 北纬附近中大西洋山脊玄武岩中的痕量元素丰度范围而发展起来的。在这一模式中各种具有确定痕量元素含量的液体体系来自于成分上均一的，向上涌起的地幔，并假定不同的熔融作用同时产生，但整个上升的地幔母源的熔融程度不同；例如，某一地区可能以一批平衡状态熔融，而另一地区，如存在着熔体从残余物中的分离不完全，则可能以分离熔融状态熔融。多阶段的增量熔融是动力熔融概念的一个重要方面，这样，产生晚阶段熔体的母源成分不同于早阶段熔体的母源成分。在这个熔融模式中，一个重要的但知道得很少的参数就是当熔体分离时被残余体捕获的熔体的量。对于各种痕量元素熔融模式一个同样重要的关键参数是熔体分离所要求的液体的数量

痕量元素模式研究的一个次要进展是把矩阵求逆技术用于定量模拟与分离结晶和部分熔融有关的岩石组合。此外对于封闭体系的分离模式和对于一个轮番反覆充填的岩浆室内的分离模式也是模拟结晶分离时痕量元素丰度的一个改进。

很明显，在一些包括混合作用，开放体系的分离，动力熔融和地幔不均一性的复杂成岩模式中不知道的参数的数目是很大的，能够使这些参数适合于准确模拟任何一组痕量元素丰度。正如对痕量元素地球化学的未来所展望的，选择合理的模式要求：(1) 仔细挑选用于详细研究的样品；(2) 获得大量和准确的具有不同地球化学特征的痕量元素丰度资料；

(3) 模式限制要有别于其他类型资料，诸如从稳定同位素和放射性同位素资料到野外地质，岩相学和岩石学的资料。

痕量元素分配系数的实验测定

火成岩体系的痕量元素模式常常要求具有痕量元素分配系数的知识。1975 年，几乎所有的痕量元素分配系数资料都来自于对天然物质的研究，比如共生矿物或斑晶—基质对。对这些天然体系的研究经常得出的结果，都指出晶体构造是控制痕量元素分配的主要因素。虽然，用于痕量元素模拟方面的大多数分配系数都是来自于对天然体系分配的研究，但明显的

是, 这些天然体系的资料不适合于了解有关痕量元素分配上的压力、温度和成分 (P, T, X) 效应。目前, 痕量元素模拟方面的主要障碍是我们有关作为 P、T、X 函数的痕量元素的分配系数的知识不足; 在模拟能够得到显著改善以前, 需要对痕量元素的分配进行研究。承认这个需要的一个确证是宇宙化学和地球化学特刊 (1978, Vol 42, №6a), 其中有好些在美国地球物理联合会 (AGU) 主办的会议上提出的有关实验测定痕量元素分配系数的文章。

各种各样的元素和相进行过实验研究, 一些重要的成分和温度效应也已确定, 例如, 像稀土元素之类的痕量元素的分配系数高度取决于硅酸盐液体的成分。然而, 没有一个痕量元素曾充分详细地研究以准确确定所有主矿物/液体分配系数对 P—T—X 的依赖关系。此外, 极少的学者能令人信服地证明他们的实验已达平衡。在分配系数实验研究的早期阶段很少有为大家一致同意的结果, 这不会使人感到惊异。此外, 有关适用亨利定律的浓度区域, 存在着明显不一致的意见。令人受到鼓舞的是, 早期实验结果在定性上与天然体系的研究一致, 因此, 利用天然分配资料作出的模式, 以及由此模式得出的成岩推论, 得到支持。但是, 在定量的痕量元素模拟方面一个新的成熟的研究水平达到以前, 必须作许多进一步的实验研究。理论上, 重要体系中一些关键痕量元素都应给以充分详细研究, 以得到痕量元素分配方面的热力学了解, 这样, 我们就能对作为 P、T、X 函数的其他痕量元素和其他相的分配作出准确的预测。

实验的痕量元素分配方面的另外一个应用来自于对像 Cr 和 Eu 之类的痕量元素的研究, 这些元素在火山岩岩石成因上常见的氧逸度条件下以好几种氧化状态出现。特别是 Eu, Eu 的分配曾被用以作为氧逸度的指示。

痕量元素地球化学在地球火成岩 岩石成因方面的应用

1. 超镁铁质岩

地壳中的许多超镁铁质岩都具有那种能说明上地幔压力和温度条件下达到平衡的共生矿物成分。这些岩石的痕量元素研究能够有助于了解上地幔的岩石形成过程, 可作为推论上地幔成分的根据。阿尔卑斯橄榄岩是地壳内出露的最大的超镁铁质岩体。一些学者发现, 阿尔卑斯橄榄岩内相容和不相容^①痕量元素的丰度趋势与主元素比值, 像 $Mg/Mg + Fe$ 等, 吻合得很好。一个直接的解释就是, 这些橄榄岩是产生玄武岩岩浆的部分熔融作用的残留物。

另外重要的来自上地幔的超镁铁质岩类型是玄武岩和金伯利岩中的超镁铁质岩捕虏体。来自玄武岩的二辉橄榄岩—斜方辉石橄榄岩捕虏体岩石组合证明相容痕量元素作为 $Mg/Mg + Fe$ 的函数而系统地变化, 但不相容痕量元素没有这种变化。有一些来自个别地区的捕虏

^① 相容元素是在固体-液体分配时优先和整个固体结合的元素, 而不相容元素是优先和液体结合的元素。在确定一个元素的相容还是不相容时固体矿物学很重要。

体岩石组合,在这些地区大多缺乏玄武岩组成(相对高的 MgO 和相对低的 CaO 和 Al_2O_3) 的样品,具有较高的不相容元素含量,像轻稀土元素、U 和 K。在主元素趋势和不相容元素丰度之间的这种不符合见于南非金伯利岩石榴石二辉橄榄岩捕虏体内。对于玄武岩和金伯利岩的超镁铁质岩包体这些资料曾导致提出复杂的适于二辉橄榄岩-斜方辉石橄榄岩捕虏体岩石组合的模式。一个最能引起人们兴趣的模式是包括富痕量元素流体在地幔内迁移的模式。近年来,矿物和 CO_2-H_2O 流体之间稀土元素分配的高压实验指出,大量稀土元素是进入流体相中;流体的活动性因此可能是一个上地幔成分不均一的重要原因。一些同位素资料也与地幔的“交代作用”一致,需要结合捕虏体矿物痕量元素和同位素的研究,以了解超镁铁质岩捕虏体的复杂的地球化学历史。不太清楚的是阿尔卑斯橄榄岩很少有这种“交代作用”的显示。阿尔卑斯橄榄岩和玄武岩、金伯利岩中超镁铁质岩捕虏体之间的这种区别一定反映不同的地幔历史;很可能,捕虏体成分反映了为碱性火山活动所不可少的地幔的交代作用。

2. 前寒武纪基性和超镁铁质火山岩

在最近四年间在痕量元素地球化学方面一个重要的引人注意的研究领域就是对科马提岩的研究。特别是具鬃刺构造的富 MgO 的科马提岩的痕量元素特征被假定是由于高度熔融所引起,在仔细观察了加拿大东部、南非和西澳大利亚下部前寒武纪地幔内的痕量元素丰度后就容易得到这种认识;因此,对这种岩石的研究能给某些关键问题提供必要的信息,比如上地幔的成分如何随时间而演化的问题等。对这些古老岩石地球化学资料的解释必须认识到,它们通常是蚀变的和变质的,然而,蚀变之际被确认为相对不活动的元素,比如 REE、它们的丰度被广泛地用于判断超镁铁质科马提岩流的母源缺乏不相容元素,这与近代中洋山脊玄武岩 (MORBs) (Mid-ocean ridge basalts) 的大洋地幔母源相类似。因为科马提岩的 Nd 同位素资料与一个具有球粒陨石 Nd/Sm 比值的母源的同位素资料一致,一些太古代科马提岩的母源区内低的 Nd/Sm 比值想必是在熔融之前不久建立起来的,或者可能是通过增量熔融(多阶段熔融)过程建立起来的。虽然如此,一个重要的观察是对 $\geq 3.5 \times 10^9$ 年前地幔产物的观察,它具有相对低的不相容元素丰度,类似于现代大洋地幔。

玄武质科马提岩和地理上共生的拉斑玄武岩,有一个广泛的痕量元素丰度范围,常可以之区别于那些共生的超镁铁质岩(比如,具有较高的 La/Sm)。这种广泛的丰度范围用蚀变效应或分离结晶不好解释,因此,由这些资料得出增量熔融模式和(或)太古代地幔成分不均一的认识。虽然太古代玄武岩痕量元素丰度水平介于现代大洋玄武岩范围之内,一些学者仍然认为,太古代地幔的成分与今天正常的中洋山脊玄武岩 (MORBs) 的地幔母源相比更富于不相容痕量元素。

3. 碱性玄武岩

因为橄榄岩的相容痕量元素含量较为固定,像 Ni 这样的元素的模拟在确定没有受到镁铁质相的分离结晶影响的原生玄武岩时是有用的。苏恩和汉生曾研究过原生碱性玄武岩的痕量元素和同位素特征,并断定这些玄武岩是产生于今天对流层以下的地幔内。此外,来自于不同地区许多碱性玄武岩内的类似而且系统的痕量元素的丰度对地幔分离以后留下来的地幔残留物的不同矿物的形成,无论是主要矿物或微量矿物,都起着限制和约束作用。例如,一些地区(夏威夷、亚利桑那拉瓦卓-霍皮标特区,怀俄明白榴石山)的碱性岩套的研究,一致认定这些玄武岩是由石榴石橄榄岩程度不大($< 15\%$)的熔融产生的。就熔融时金云母和磷

灰石的作用进行研究也得到重要的结论。例如,苏恩和汉生,以及弗雷等人断定,碱性玄武岩内几乎固定的 P_2O_5/Ce 比值排除了残余磷灰石存在的可能,但柏斯维克和卡米克尔持有相反的观点。

虽然多数原生碱性玄武岩的类似痕量元素特征意味着母源成分和后来的成岩作用有着一定的类似性,但关于这些玄武岩的地幔母源内痕量元素的浓度却没有一致的意见。例如,苏恩和汉生,以及曼因斯特尔和阿列格芮支持一个与球粒陨石相比相对富集轻稀土的母源,凯氏和加斯特,以及志水和阿尔库劳斯引用一个稀土相对丰度与球粒陨石类似的母源,而一些碱性岩套 Nd 同位素的研究又要求有一个与球粒陨石相比为长期 Nd/Sm 减少的母源。在进一步确定玄武岩的地幔母源的成分和矿物的努力中,弗雷等人讨论和估计了玄武岩的主元素成分和痕量元素成分,实验岩石学资料,以及玄武岩地幔母源的主元素成分和痕量元素成分之间的相互关系。

在碱性岩岩套中痕量元素仍然是评价和模拟分离结晶作用的灵敏的监测器。碱性玄武岩到响岩或粗面岩岩套的地球化学特征多数显然是受分离结晶作用控制;但是,分离结晶时痕量元素分配系数的变化对这些模式来说是重要而了解得很少的变数。

4. 大陆拉斑玄武岩

哥伦比亚河与蛇河岩套拉斑玄武岩的研究得出证据说明,这些玄武岩是来自于成分与大多数大洋底拉斑玄武岩明显不同的地幔母源。然而,大陆拉斑玄武岩具有明显的痕量元素丰度的不均一性。例如,美国东缘三叠纪辉绿岩在痕量元素含量方面从南向北作系统变化。分离结晶作用在大陆拉斑玄武岩演化时无疑很重要,但地幔成分的不均一和地壳成分的混染在引起痕量元素丰度变化上的作用却不清楚。然而,苏格兰第三纪拉斑玄武岩 Nd 和 Sr 的同位素研究指出,这些玄武岩中的一些岩石明显地为大陆壳所混染。

某些大陆拉斑玄武岩岩套内出现的大的地球化学变化(俄勒冈斯蒂恩斯山,蛇河平原)已用斑晶的广泛分离结晶作用作过模拟。斯喀盖德侵入体对模拟分离结晶作用仍然是一个经典的例子,但随着取样数目的增大和地球化学研究更成熟,这个例子变得愈来愈复杂。例如柏斯特尔等人指出所捕获的液体对确定斯喀盖德侵入体堆积辉长岩的痕量元素含量影响很大。

5. 大洋底和大洋岛屿拉斑玄武岩

大洋地幔的拉斑玄武岩由于以下几点原因近年来进行了广泛的研究;①重要的地球化学梯度(在痕量元素丰度和放射同位素比值方面看得最明显)在北大西洋广阔的山脊轴部的玄武岩中发现;②大洋底取样的数目戏剧性地增大,特别是古老洋壳的研究明显加深,这是从1968年开始1975年以后继续的作为国际海洋钻探时期的深海钻探计划(DSDP)所规定的。近来对大洋底玄武岩痕量元素研究的强调从大量的文献资料可明显看出。

凯氏和胡巴尔德曾探讨大洋底和大洋岛屿玄武岩的痕量元素特征,讨论了地幔随时间演化的意义。在大洋盆地内,玄武岩成分的大的地球化学差异从两个明显不同的地理比例尺(上百公里和数米到数公里)上即可看出。多数大洋岛屿拉斑玄武岩和离大洋岛屿较远的大洋底玄武岩相比,具有较高的不相容元素丰度。这种不相容元素丰度上的区别常伴随着放射同位素比值的不同,这些地球化学差异通常是用大范围的地幔垂直和水平成分的不均一性来说明。这种大范围(~400公里)不均一性得到论证的最好例子是雷克雅斯山脊—岛屿过渡带,但同样也很清楚的是,中央和北部(29—64°)中大西洋山脊轴部玄武岩的痕量元素丰

度和放射同位素比值，作为纬度的函数作有系统的变化。席林及其同事曾提出一种独特的地幔母源（岛屿拉斑玄武岩的地幔缕 mantle Plume 和雷克雅斯山脊拉斑玄武岩的低速带），并作过广泛的考察。然而，所得到的资料仅用二组分模式不容易得到说明，最近的证据令人设想在雷克雅斯半岛下面至少有两个独立的地幔母源存在（两个都不同于雷克雅斯山脊的母源）。为冰岛拉斑玄武岩岩石成因所拟出的详细但不同的模式是席林等人和琴德勒等人提出来的。

在了解其他岛屿，比如留尼旺岛和夏威夷的拉斑玄武岩套岩石成因方面，也作出了进展。没有证据支持石榴子石和冰岛拉斑玄武岩与大洋底拉斑玄武岩是平衡的，但石榴子石明显可看作是夏威夷和留尼旺拉斑玄武岩产生时的一种残余相（如果地幔母源被假定是亏损轻稀土或稀土相对丰度近似于球粒陨石）。对于夏威夷和留尼旺拉斑玄武岩，含石榴子石母源的设想与它们处于板块内部可能有较厚的岩石圈是一致的。每一个夏威夷拉斑玄武岩盾状物都有为自己特有的痕量元素丰度，这种丰度又密切地与不同的 Pb^{206}/Pb^{207} 相配。然而，由克拉格和弗雷对现代夏威夷拉斑玄武岩和最近在皇帝海底山打钻取得的拉斑玄武岩所作的初步对比得知，在夏威夷“热点”上，在最近的 65×10^6 百万年内形成的拉斑玄武岩内痕量元素丰度与年代之间没有什么依从关系存在。

在较小的规模上，沿中大西洋山脊一些局部地区（约 $37^\circ N$ ）、法罗群岛，以及冰岛，拉斑玄武岩在很近距离内（米到数公里）即有非常不同的不相容元素丰度，有时同位素比值也不同。这些不同的痕量元素丰度用不同程度的分离结晶或部分熔融都不容易说清楚。一些学者用小规模地幔不均一性来解释这种局部变化，认为甚至在一个580米的钻孔内就可见到一些独立的原始岩浆。然而，其他一些学者用更复杂的成岩模式来说明这些资料：如不平衡熔融；分离作用进行时不相容元素的挥发迁移；开放体系的分离结晶；动力熔融；混合作用等。

增多的取样和对大洋岩石圈的研究被用来考察这些极不相同的模式。最近四年来，深海钻探规划在各个大洋的好些地点找到了火成岩，特别是在大西洋内，一些地点钻孔打到基岩深达100—600米。这些岩芯的研究证实，绝大多数大洋底玄武岩是“正常的中洋山脊玄武岩”（MORBs）；即是说这类拉斑玄武岩与大陆拉斑玄武岩和岛屿拉斑玄武岩相比缺少不相容元素。但是，在这些“正常的中洋山脊玄武岩”内成分变化很大，若干打钻地点也找到相对富于不相容元素的拉斑玄武岩。此外，小规模的综合打捞—潜水计划，如费里斯计划（FAMOUS），为以前所不可能的详细取样和地质检验成为可能。无疑，进一步研究由这些计划找到的大洋底岩石对我们了解大洋拉斑玄武岩的岩石成因，必将有显著进展。

在研究痕量元素上一个相当新而且有望的领域是分别在中洋山脊玄武岩的淬火玻璃边缘和流体包裹体中测定挥发痕量元素的丰度。尽管有一些复杂，但这些研究能提供地幔挥发元素含量的情报。这些情报对各种地球化学问题的探讨与解决，从大气层的发展到地幔的交代作用，都很重要。

6. 蛇绿岩

凯氏和孙涅恰勒指出，蛇绿岩套的普遍存在的蚀变作用和变质作用给利用同位素资料和痕量元素丰度资料以推求蛇绿岩的构造位置，带来极大困难。因为在蛇绿岩（包括太古代绿岩和蚀变超镁铁质岩）痕量元素丰度能用以推论岩石成因以前必须了解影响痕量元素丰度的蚀变效应和变质效应，已有好些蚀变或变质程度局部不同的岩石中痕量元素丰度的研究。虽

然,在某些情况下可以说任何元素的丰度都不是固定不变,但一个共同的意见是像 Ti、Y、Zr、Hf、Nb、Ta 及重稀土元素构成一组相对不活动的元素组,它们的相对丰度在基性岩受到蚀变作用和变质作用时一般保持不变。结果,这些元素在蚀变和(或)变质基性岩中的丰度被用以推求先前玄武岩的岩石类型,并被尝试着用以推求蚀变和(或)变质玄武岩的原始构造位置。

大多数蛇绿岩套的辉绿岩和枕状熔岩具有类似于大洋底拉斑玄武岩的痕量元素丰度特征(如轻稀土相对亏损),蛇绿岩套的辉长岩具有类似于大洋底辉长岩的堆积岩的地球化学特征。然而,这些特征对于深洋岩套不是决定性的判别特征,因为近来中一大洋山脊、边缘盆地及岛弧玄武岩和蛇绿岩的研究得知在这些环境下见到的玄武岩,它们的成分变化明显地增大。事实上,在纽芬兰的贝特科夫蛇绿岩内,科席和褚尔其发现在一个没有构造破坏的火山堆中为皮尔逊和凯恩建立的 Ti—Zr 丰度标准,确认了上部玄武岩如同中洋山脊玄武岩(MORBs),中部玄武岩如同岛弧玄武岩,而下部玄武岩那一个都不像。

蛇绿岩套内超镁铁质岩与上覆火山岩的关系还不清楚。大多数二辉橄榄岩具有这样的 REE 丰度,这种丰度与因部分熔融而形成的上覆火山岩的 REE 含量相称,但被假定为熔融残余物的斜方辉石橄榄岩的 REE 丰度与模拟残余物的一致。那些主旨在于说明斜方辉石橄榄岩 REE 含量的简单模式,利用的是不可靠的尖晶石/液体的轻 REE 分配系数(>1)。因为蛇绿岩套中的大多数超镁铁质岩石大规模受到蚀变作用,蛇绿岩和大洋底超镁铁质岩中未蚀变矿物的痕量元素研究被用来了解超镁铁质岩与火山岩之间的关系,并用于直接说明大洋地幔样品。

7. 安山岩及其共生岩石

吉尔曾考察过痕量元素在确定安山岩岩石成因上的用处并作结论认为“对于造山安山岩的所有痕量元素特征,没有一个一般的安山岩成岩模式能给以证明……”。因为大多数安山岩多半遭到分离结晶作用,而且有好几个可能的母体岩浆和产生这些母体岩浆的岩浆源区,因而难以模拟安山岩的痕量元素特征。此外,许多痕量元素分配系数在安山岩成岩中可能有大的变化。有可能指出,消减洋壳的单阶段熔融在榴辉岩矿物学方面与多数安山岩的痕量元素丰度不一致。然而,双阶段模式(来自于消减板块的低百分比分异熔体的上升和反作用形成一种变化的地幔橄榄岩,这种地幔橄榄岩熔融形成造山玄武岩和安山岩)能够成功地说明造山玄武岩中的大多数痕量元素丰度。

尽管没有搞出令人满意的模式,为安山岩岩套提供的新资料进一步说明,不相容元素的丰度随着离板块边缘垂直距离的增大而增大。此外,在某些顺板块边缘走向复杂消减的地区(例如安第斯山)痕量元素丰度发生变化,在这里它们与消减参数(如贝尼奥夫带的倾斜)的变化有关。相反,沿次要的安第列斯轴从北到南(从拉斑玄武岩到碱性玄武岩)成分上大的变化与消减环境没有关系。吉尔指出了安山岩成岩作用中可能重要的作用过程的多种多样,他强调指出,为了发展可靠的模式,将来痕量元素研究必须结合着充分的取样、野外调查、岩石工作和同位素研究。的确,对于利用痕量元素地球化学以推求任何火成岩岩套的岩石成因,这样做都是重要而必须的。

8. 花岗岩类

汉生全面地回顾了痕量元素化学在花岗岩类岩石成因方面的应用。与痕量元素地球化学

在玄武岩岩石成因方面的贡献相比，它们在花崗岩类岩石成因方面的应用成就较小。困难部分在于可能的母源岩石数目较多，部分在于挥发分的可能作用，迅速改变的作为成分和温度函数的分配系数，以及部分在于副矿物相（如锆石、榍石、磷灰石）的作用较大。在一篇重要的理论性文章中，麦喀瑟和海斯特认为花崗岩类岩石不能代表液体成分，但它们可部分地代表堆积岩。这一模式与怀特和查佩尔的解释不大一样，后者认为许多花崗岩类岩石含有在熔融时未分离的残余物质。在这两种模式中花崗岩类岩石都被确认为液体—固体混合物，这一复杂性在痕量元素模拟方面极为重要

大多数近年来进行的痕量元素研究都着眼于前寒武纪岩石。许多前寒武纪花崗岩类岩石都用下地壳硅酸盐岩石的部分熔融，接着又是不同量的分离结晶来模拟。相反，阿尔特和汉生对北东明尼苏达早前寒武纪绿岩—花崗岩杂岩体提出的模式利用石英榴辉岩的部分熔融以说明奥长花崗岩—英安岩岩套内非常低的重稀土丰度。然而，奥长花崗岩后来的研究发现，作为一个分离矿物或残余矿物的角闪石在决定硅质熔体重稀土丰度上起重要作用，因此，REE 资料不要求有一个榴辉岩母源。

年轻花崗岩岩套的痕量元素丰度也和下地壳硅质岩石的部分熔融大致符合。某些极有意义的痕量元素研究结果是美国西部大面积岩基内得出的。特别是，赛拉内华达山脉和彭林苏拉山脉岩基具有明显的与地理位置（分别南东—北西向和东—西向）协调的地球化学梯度。这些成分上的梯度被解释为由母源成分系统变化所引起，但是，赛拉内华达山脉岩基内的图奥卢米侵入岩系显示出许多类似的痕量元素丰度的系统变化，只是在小得多的地区内而已（约 1000 平方公里）。对这些岩基岩石要求作更多地球化学研究去分清是母源成分对痕量元素丰度的影响，还是由于熔融程度不同和后来的作用过程不同（如分离结晶作用和同化作用等）引起的变化。

希尔杜什对教区凝灰岩的研究得出一个认识，即在硅质岩浆室中痕量元素的行为可能很复杂。他发现痕量元素丰度大而系统的变化（某些元素超过 10 倍）不能用固体—液体分配来解释，他认为痕量元素丰度变化是由于成分上呈带状的流纹岩岩浆所引起，这种岩浆在一种主要为全液体（all—Liquid）状态中由对流—驱动的热重扩散作用分异而成。

斜长岩痕量元素含量方面的兴趣由于早期地壳发展与月球高地类似而重新增大。地球斜长岩的痕量元素丰度清楚地确立了它们的堆积岩成因，痕量元素模式被用以确定原始母液和分离结晶作用在产生诸如花崗岩类岩石上的作用。然而，关于原始岩浆没有一致的意见。西蒙斯和汉生研究过北美东北部的斜长岩并作出结论认为，这些斜长岩是从富长石组分（ SiO_2 50—54% 重量百分比， $\text{Al}_2\text{O}_3 > 20\%$ ）的基性岩熔体产生的堆积岩。它们是拉斑玄武岩在 15—20 千巴压力下由部分熔融而得。相反，亨德逊等人得出结论认为，西格陵兰的费斯肯纳特杂岩中的斜长岩是由含石榴子石的母源的部分熔体经堆积而成。此外，杜切斯涅和德迈夫在考察岩块型斜长岩的痕量元素资料和仔细研究挪威南部斜长岩后得出结论认为，对不同的斜长岩要求有不同的原始液体，除非大量中长石类型的岩块从 Jotunite 岩浆（富 Ti 低 Si 安山岩， Al_2O_3 低 12—14%）形成。现在，对于斜长岩要求有各种各样原始液体的结论，可能有道理，但重要的是要指出，所推导的原始液体的地球化学特征正是模式所需要，而且需以新资料加以改进和完善，特别是结合着更成熟的模拟流程的矿物的痕量元素资料。

未来展望

由于岩石中的大多数元素是痕量元素，而且痕量元素的丰度范围大引起大的信噪比，因此，痕量元素地球化学，对任何类型火成岩的成岩模式，都具有或将不断提供明显的影响或限制。继续取得准确的痕量元素丰度资料，特别是结合着同位素、岩石学和野外资料，将成为未来主要的工作内容，因为在火成岩岩石成因上存在许多问题，而现有的痕量元素资料不充分和不能用。然而，明显的是要在各种地质的、岩石学的和地球化学的资料中找出岩石成因的限制，用以区别开是复杂的成岩作用过程引起的痕量元素丰度变化，还是从成分上不均一的母源区继承下来的痕量元素丰度的不同。虽然同位素研究在别处讨论，但同位素资料和痕量元素丰度资料的结合对岩石成因模式提供了特别强烈的限制和影响。一个相当新的同位素研究领域是Nd同位素的研究，这方面已早有令人称赞的成果。测定Nd同位素比值并结合RBE丰度的确定是火成岩岩石成因研究的一个有力手段，因为(Sm—Nd)母子体系的地球化学行为类似，而且已经了解清楚。一个特别使人感兴趣的结果是一些轻稀土相对富集(与球粒陨石比)的玄武岩来自于具有长期轻稀土亏损的地幔母源。

在最近的将来，对于改造岩石成因模式需要在一些痕量元素地球化学研究领域内有所进展。

首先就是要实验测定一些痕量元素的分配系数，这些分配系数是在一个相当少的经过仔细选择的实验体系内压力、温度和成分的函数。这些结果须继之以发展各种成分体系内痕量元素分配的预期模式。这些模式要求矿物构造各种配位位置间元素分配知识和硅酸盐液体构造的知识。此外，过去痕量元素地球化学在岩石成因问题上的利用基本上是与矿物和液体间的分配有关，还须进一步给予CO₂和富H₂O流体的作用以充分注意。初步实验指出，在高压下(>20千巴)，在确定富碱玄武岩、金伯利岩和某些花岗岩类岩石的痕量元素含量方面流体相可能很重要。肖提出和发展了模拟这些体系的方程。

由于新的分析技术的发展，如质子和离子探针，痕量元素地球化学也将有显著的进展。根据痕量元素在相内的不均一性的定义，这些资料能提供有关痕量元素分配上动力和扩散的作用的重要信息，进一步，这些资料又将导致发展更可靠的火成岩岩石成因模式。

引用文献说明

文章引用了主要从1975年以来发表的文献431篇，均从略(译者)。

袁忠信译自 *Reviews of Geophysics and space physics* Vol17. No4 1979

白鹤校

深熔作用时痕量元素的分离

D. M. 肖

摘要 P.W. 加斯特 (1968) 一文提出的有关痕量元素分离的理论根据, 可推导出一个更灵活的代数形式, 本文即给予论述和介绍。

P.W. 加斯特最近的 (1968) 以更定量的根据解释地幔—地壳岩浆痕量元素趋势的文章是最震动和具有挑战性的。我及我的同事们对该文详细研究后已指出某些可以代数形式分析的改进。首要的争论点是他的有关多相固体分离熔融的总体分配系数表达式的推导。

使用加斯特的符号 (p1062), 但略去关于元素 a 的后缀。一个由于质量分别为 X^a, X^b 等等部分构成的原始集合体中的元素的总浓度为 C_0^T :

$$C_0^T = C_0^a X_0^a + C_0^b X_0^b + C_0^c X_0^c + \dots \text{此处 } \sum X^i = 1$$

于是可改写为:

$$C_0^T = C_0^a \left[X_0^a + \frac{X_0^b}{K^{a/\beta}} + \frac{X_0^c}{K^{a/\gamma}} + \dots \right]$$

此即加斯特的等式 5。

现设形成一小重量部分 (由熔融每一相的一小量 X^a, X^b 等等形成) ΔX^i 。设该元素在液体中的浓度为 C^i , 在已平衡的剩余固体中的浓度为 C^T , 于是

$$(1 - \Delta X^i) C^T = C_0^T - \Delta X^i \cdot C^i$$

同样

$$\begin{aligned} C^T &= C^a (X_0^a - X^a) + C^b (X_0^b - X^b) + \dots \\ &= C^a \left[(X_0^a - X^a) + \frac{X_0^b - X^b}{K^{a/\beta}} + \frac{X_0^c - X^c}{K^{a/\gamma}} + \dots \right] \\ &= C^i \left[\frac{X_0^a - X^a}{K^{i/a}} + \frac{X_0^b - X^b}{K^{i/a} K^{a/\beta}} + \frac{X_0^c - X^c}{K^{i/a} K^{a/\gamma}} + \dots \right] \end{aligned}$$

定义总体能斯特分配系数为 $D^{T/i} = C^T / C^i$ 于是

$$D^{T/i} = \left[\frac{X_0^a - X^a}{K^{i/a}} + \frac{X_0^b - X^b}{K^{i/a} K^{a/\beta}} + \dots \right] \quad (1)$$

此式不同于加斯特的等式 (7)*。他的表达式将 $D^{T/i}$ 定义为该元素在整个体系中的浓度与在任一给定的液体中的浓度之比, 就是 C_0^T / C^i 。

加斯特的等式 (7) 是如何用于以后的机器计算的, 以上下文来看是不太清楚的。不管如何, 用于介绍等式 (7) 的数字例子看来是错误的。

* 加斯特的等式 (7) 为:

$$C^T / C^i \equiv D^{T/i} = \Delta X^i + \frac{(X^a - X^a)}{K^{i/a}} + \frac{(X^b - X^b)}{K^{i/a} K^{a/\beta}} + \dots \quad (\text{译者})$$

例如,用加斯特 1968 年 p.1063 的例子。此处 $X^a = X^b = 0.5$, $\chi^a = \chi^b = 0.003$, $K^{1/a} = 10$, $K^{a/b} = 1$ 。于是由加斯特的式(7)计算的 $D^{1/r}$ 为 9.5, 而不是 12.3。使用我们的公式(1)计算得 10.1。加斯特的第二个例子(文章的同一段), 用其公式(7)计算 $D^{1/r} = 5.4$, 然而文中给出的却为 3.6; 我们的公式(1)计算值为 5.6。

然而, 本文的要点是对缘由于各种分离熔融模式的痕量元素活动性的较满意的表达式的推导。席林和温切斯特(1967)及加斯特(1968)的等式(8) — (13)因受不连续熔融的限制而不必要地复杂化了, 它们可以容易地由连续的变量代替。

我们假定一初始质量 W_o 的固体, 包含了每一相 i 的质量 W_{oi} :

$$W_o = W_o^a + W_o^b + \dots$$

重量的份额是 X_i 此处

$$1 = X_o^a + X_o^b + \dots$$

所讨论的元素包括了初始固体的 W_o , 具初始浓度 $C_o = \omega_o/W_o$ 。在分离熔融时假定每一相提供一液体份超 P^i , 共计达 L_e 。此处

$$1 = p^a + p^b + \dots$$

液体比例为 $F = L/W_o$ 。同时, 如果该元素在液体中的浓度在此点时是 C^i , 则

$$C^i = C^* / D^{1/i} \quad (2)$$

此处 C_e 是该元素在残留固体中的浓度, $D^{1/i}$ 为总体分配系数, D 的简单意义如上。于是

$$C^* = \omega^i / W^i = \frac{\omega_o - \omega^i}{W_o - L} \quad (3)$$

此处 ω^i 是该元素在此点形成的液体 L_e 中的总计重量。于是

$$C^i = \frac{1}{D} \frac{\omega_o - \omega^i}{W_o - L} \quad (4)$$

同时, 由于瞬时形成的液体物质是 dL_e , 包含了 $d\omega^i$ 的该元素, 则

$$C^i = \frac{d\omega^i}{dL}$$

及

$$\frac{d\omega^i}{dL} = \frac{1}{D} \cdot \frac{\omega_o - \omega^i}{W_o - L} \quad (5)$$

又由于已知 $C^* = C^a X^a + C^b X^b + \dots$

$$= C^a \left[X^a + \frac{X^b}{K^{a/b}} + \dots \right] \text{ 此处 } K^{a/b} = C^a / C^b \text{ 等等,}$$

$$= \frac{C^i}{K^{1/a}} \left[X^a + \frac{X^b}{K^{a/b}} + \dots \right]$$

于是

$$D = \frac{X^a}{K^{1/a}} + \frac{X^b}{K^{1/a} K^{a/b}} + \dots \quad (6)$$

联合(5)、(6)二式得

$$\frac{d\omega^i}{dL} = \frac{\omega_0 - \omega^i}{W_0 - L} / \left(\frac{X^s}{K^{1/D_0}} + \frac{X^l}{K^{1/D_0} K^{1/D_0}} + \dots \right) \quad (7)$$

等式(7)是基本式,在其能被积分之前需有附加假定。

第一种情况是岩石各部分相在何处熔融生产,就是说 $p^s = X_0^s$ 等等。这样 D 是个常数 (D_0), 液体中浓度的变化 C^l 由下式给出:

$$\frac{C^l}{C_0} = \frac{1}{D_0} (1 - F)^{\left(\frac{1}{D_0} - 1\right)} \quad (8)$$

同样

$$\frac{C^s}{C_0} = (1 - F)^{\left(\frac{1}{D_0} - 1\right)} \quad (9)$$

式(8)假定液体的每一部分都连续地从先前的液体中分离出来。液体聚集体的成分为 C^{-l} 由下式给出:

$$\frac{C^{-l}}{C_0} = \frac{1}{F} \left[1 - (1 - F)^{1/D_0} \right] \quad (10)$$

如果相反,液体时时与遗留固体保持平衡,可得到如下不同的表达式, C^L 是其浓度:

$$\frac{C^L}{C_0} = \frac{1}{D_0 + F(1 - D_0)} \quad (11)$$

式(9)、(10)、(11)示于图1,为假设的情况,此处 $D_0 = 4$ 。

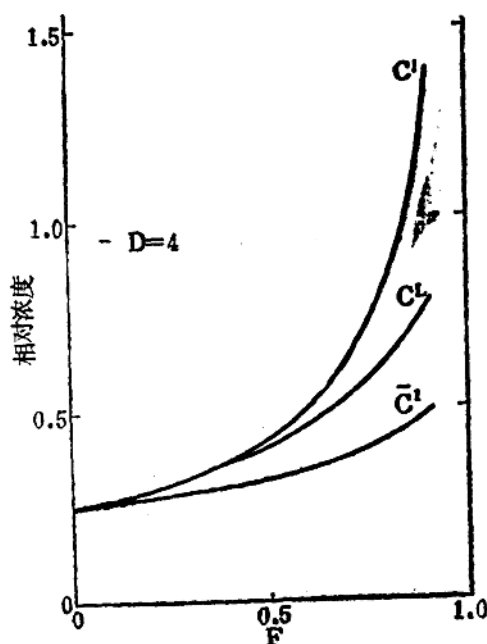


图1 一痕量元素在由一多相固体的不同程度分离熔融 (F) 所产生的液体中的相对浓度, 此处固体中的相部分在整个熔融中不变。 C^l 是与遗留固体瞬时平衡但此后分离的一液体的浓度; C^{-l} 是由 C^l 描述的分馏物部分聚集体的浓度; C^L 是当液体在整个期间与遗留固体保持平衡时的浓度, D 是总体分配系数。

如前所述, 如果不同的相熔成 p^s 、 p^l 等等各部分, 那么 D 即是 F 的函数。同时式(6)

当 (7) 需要更改。因为 D 的初始值是 D_0 ，此处 $X^* = X_0^*$ 等等，那么可容易地表示成；

$$D^{1/2} = D = \frac{W_0 D_0 - LP}{W_0 - L} = \frac{D_0 - PF}{1 - F} \quad (12)$$

此处

$$P = \frac{p^*}{K^{1/\alpha}} + \frac{p^*}{K^{1/\beta} K^{1/\beta}} + \dots$$

将式 (12) 代入 (5) 并积分，即可得有关 C^I 的如下表达式，类似于式 (8)，此处液体是连续分离出的。

$$\frac{C^I}{C_0} = \frac{1}{D_0} \left(1 - \frac{PF}{D_0} \right)^{(1/\alpha - 1)} \quad (13)$$

此表达式类似于 C^{-I} 和 C^L ：

$$\frac{C^{-I}}{C_0} = \frac{1}{F} \left[1 - \left(1 - \frac{PF}{D_0} \right)^{1/\alpha} \right] \quad (14)$$

和

$$\frac{C^L}{C_0} = \frac{1}{D_0 + F(1 - P)} \quad (15)$$

同样

$$\frac{C^S}{C_0} = D \cdot \frac{C^I}{C_0} = \frac{1}{1 - F} \left(1 - \frac{PF}{D_0} \right)^{1/\alpha} \quad (16)$$

为介绍这些原理，重新计算了加斯特 1968 年文中的两个例子。第一个是与 K、Rb 和 K/Rb 在两性电解质熔融的趋势有关的，使用加斯特的图 10 和表 1 的数据（假设在缺少其它任何数据时 $K^{1/\alpha}, \dots$ 都是无穷大）。结果标于图 2，其中符号 l 、 $\bar{l}$ 、 L 、 S 指的是由式 (13) — (16) 给出的相对浓度。

由式 (13)、(14)、(15) 给出的液体趋势，本质上都相似，特别此处 D_0 与总体情况无多少区别，如 K 的情况。然而，至于 Rb 的情况，其分离程度大大取决于所选取的模式，这必然也是 K/Rb 的情况。

本文论述的有价值的一点是当熔融量增加时 K/Rb 比值增加的趋势仅适用于产生的液体，也适用于遗留的固体。此状态部分是用于此例的数字的函数，但可现实地很好地用于自然界。

第二个例子使用了金云母二辉橄榄岩，也在加斯特 (1968) 图 10 中予以介绍，并在文中给出附加参数。用于图 3a 的计算假设

两性电解质非模式熔融

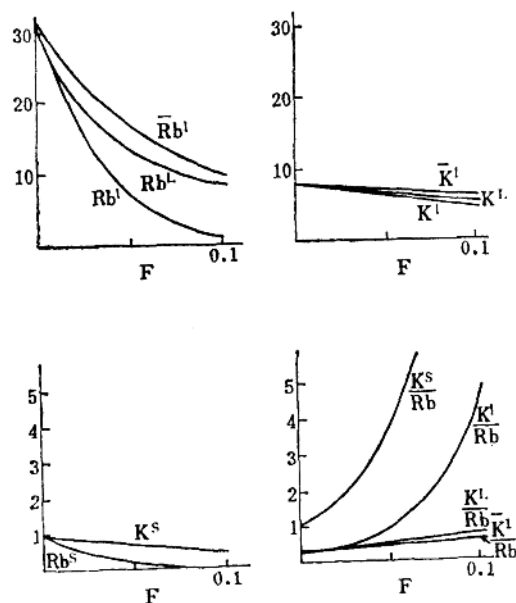


图 2 K、Rb 和 K/Rb 比值在两性电解质的各种假设的熔融模式中的趋势（参见加斯特 1968 年文图 10）。

了二辉橄榄岩的矿物已在其原始组成（部分）中 熔 化（等式 8—11），而在图 3b 中使用的
是加斯特选取的熔融部分。可以确认，二辉橄榄岩的相对熔融部分决定了 K/Rb 比值是增加
还是减少。

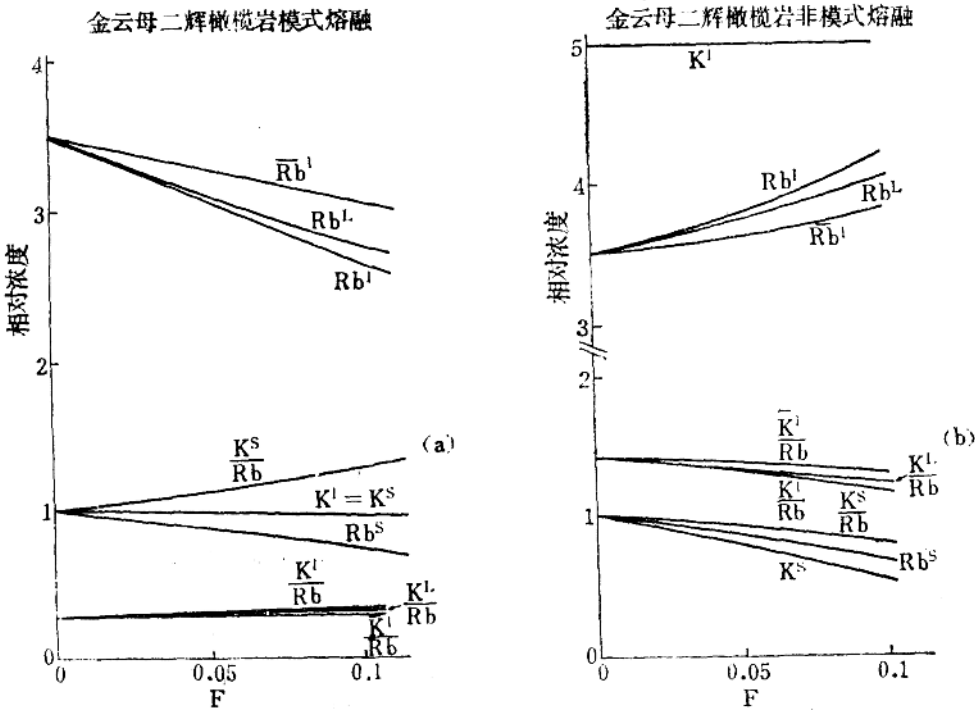


图 3 K、Rb 和 K/Rb 比值在各种假设的金云母二辉橄榄岩熔融模式中的趋势
(参看加斯特 1968 年文图 10.) 图 3a 为模式熔融 (即 D 为常数), 而图
3b 为非模式熔融。

最后, 假设上面提到的加斯特的计算没有错误的话, 他的主要论点不必修改。

李双保译自《Geochim, Cosmochim, Acta 1970
Vol. 34》pp 237—243。
袁忠信校