

221-233 稀有金属花岗岩的稀土元素四分组效应

赵振华

(中国科学院地球化学研究所广州分部, 广州 510640)

增田彰正 M. B. 夏巴尼

(日本东京大学理学部化学教室)

P588-121

内容提要 本文系统总结了稀有金属花岗岩的稀土元素四分组效应的特点, 根据大量分析数据和实验地球化学资料, 指出花岗岩的稀土元素四分组效应在熔体-流体共存体系中形成, 花岗质熔体的高程度分离结晶(含稀土副矿物相)和与富挥发分(F、Cl)流体的相互作用是形成稀土四分组效应的重要控制因素。据此, 本文提出了稀有金属花岗岩的高程度分离结晶-富挥发分流体交代复合成因模型, 进行了模型定量计算, 并指出, 稀土元素四分组效应可作为识别矿化花岗岩的重要标志之一。

主题词 稀有金属花岗岩 稀土元素 四分组效应

稀土元素的“四分组效应”(tetrad effect)是 Peppard 等(1969)在实验室进行稀土元素在不同溶剂的液-液萃取体系中的分配实验时发现的。他们发现, 稀土元素在两液相之间的分配系数与原子序数之间的关系构成明显四分组效应, 即以 Nd、Gd、Er 为分界元素, 每四个稀土元素为一组 (La, Ce, Pr, Nd), (Pm, Sm, Eu, Gd), (Gd, Tb, Dy, Ho), (Er, Tm, Yb, Lu), 构成四条曲线。随后, 许多研究发现稀土元素的某些性质, 如单位晶胞大小、离子半径、配合物生成自由能等与原子序数关系都构成四分组效应。增田彰正 (1979)先后在自然界海相环境, 如海相生物、藻类、珊瑚、贝壳、石灰岩等发现了稀土四分组效应。Masuda(1987)和赵振华(1988)在华南稀有金属花岗岩中发现了稀土四分组效应, 并作了初步研究。在实验体系和天然样品中稀土元素四分组效应的发现表明, 由于镧系收缩而产生的稀土元素的各种特性, 在某些特定环境中不是其原子序数的线性函数, 但这种变化不是任意的, 而是呈现四分组效应。这是对稀土元素地球化学最重要理论依据——增田-科里尔 (Masuda-Coryell) 规则的重要修正和补充。

对稀有金属花岗岩(本文指富 Ta、W、Sn、重稀土、Nb 的花岗岩)的成因一直存在岩浆成因及岩浆期后热液成因之争。作者多年的研究表明, 稀有金属花岗岩具有明显不同于普通黑云母花岗岩的稀土元素组成, 不同稀有金属矿化的花岗岩均具有典型的稀土四分组效应。本文系统总结了稀有金属花岗岩稀土组成特点, 探讨了其稀土四分组效应的形成机理, 据此提出了稀有金属花岗岩成因的岩浆分离结晶-富挥发分流体交代复合成因模型。

第一作者简介: 赵振华 男 50岁 研究员 微量元素地球化学

表 1 稀有金属花岗岩及部分造岩矿物的稀土元素组成 (ppm)

岩石名称	产地	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb ¹	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Σ	(La/Yb) _N	δEu	备注
白云母钠长石花岗岩	(香花铺)	15.3	74.0	4.8	13.7	3.8	0.10	3.0	0.7	4.2	0.7	2.2	0.4	2.2	0.4	11.4	136.9	4.68	0.09	本文
铁锂云母钠长石花岗岩	(香花铺)	16.7	56.8	4.3	11.3	2.9	0.10	2.2	0.6	3.6	0.6	2.0	0.4	3.1	0.4	5.7	110.7	3.63	0.12	本文
黑鳞云母花岗岩	(香花铺)	17.5	101.0	13.7	46.2	15.1	0.90	16.9	3.7	23.3	4.6	17.8	3.7	21.5	3.7	136.2	455.8	1.48	0.17	本文
黑云母钠长花岗岩	(姜坑里)	14.90	36.83	5.22	11.54	3.45	—	3.01	0.43	5.54	0.72	2.76	0.52	5.31	0.79	13.91	104.92	1.89	—	本文
黑云母钠长花岗岩	(姜坑里)	4.01	11.60	1.72	3.45	1.11	0.04	0.68	0.23	1.02	0.22	0.76	0.18	1.61	0.24	3.07	29.92	1.68	0.15	本文
黄钠长石花岗岩	(姜坑里)	2.60	8.72	1.33	2.62	0.94	0.02	0.55	0.20	0.96	0.19	0.70	0.17	1.54	0.22	2.87	23.63	1.13	0.09	本文
铁锂云母钠长花岗岩	(姜坑里)	4.38	14.83	1.96	4.25	0.94	0.02	0.39	0.11	0.50	0.10	0.33	0.08	0.66	0.09	1.40	30.02	4.50	0.08	本文
铁锂云母钠长花岗岩	(姜坑里)	1.74	6.17	0.98	1.99	0.63	0.01	0.43	0.18	0.70	0.15	0.52	0.16	1.37	0.21	1.86	17.09	0.85	0.08	本文
锂云母钠长石花岗岩	(宜春)	0.095	0.72	0.020	0.076	0.062	0.0013	0.105	0.046	0.149	0.013	0.028	0.005	0.044	0.0062			1.04	0.03	本文
钠长石花岗岩	(水溪铺)		0.37	0.023	0.068	0.031	0.0009	0.030	0.044	0.052	0.009	0.030	0.007	0.081	0.013			1.39	0.10	本文
黑云母花岗岩	(栗木)	4.83	12.80	1.43	5.84	1.99	0.12	2.29	0.51	3.45	0.55	1.59	0.25	1.56	0.23	18.38	55.67		0.03	1)
弱钾化弱钠化花岗岩	(栗木)	3.53	10.02	1.22	4.50	1.92	0.13	2.14	0.51	2.77	0.45	1.27	0.26	1.40	0.22	14.86	46.04		0.04	1)
中粒黑云母花岗岩	(香花岭)	66.55	151.27	18.24	62.41	18.19	0.14	16.03	4.06	27.52	5.62	18.46	3.38	25.31	3.60	144.80	565.58	1.77	0.02	本文
细粒变黑云母花岗岩	(香花岭)	34.40	84.03	9.59	37.30	10.40	0.07	10.11	2.26	14.54	2.92	10.30	2.04	13.22	2.22	80.42	313.45		0.02	1)
细粒斑状黑云母花岗岩(大厂)	(大厂)	34.17	72.54	8.93	29.93	6.6	0.63	5.15	0.93	3.91	0.71	1.88	0.33	1.79	0.25	18.68	186.42	12.86	0.32	本文
细粒电气石花岗岩(大厂)	(大厂)	9.56	19.33	2.60	8.27	2.18	0.11	1.94	0.42	2.05	0.38	1.12	0.22	1.43	0.21	10.92	60.74	4.5	0.16	本文
黑云母花岗岩(大厂)	(大厂)	16.79	34.94	4.84	14.31	3.82	0.30	3.48	0.97	3.36	0.63	1.55	0.34	1.34	0.19		86.86	8.4	0.25	本文
二云母碱长花岗岩(个旧)	(个旧)	9.30	23.40	3.50	10.70	4.30	0.15	4.50	0.28	5.20	1.20	3.50	0.66	6.80	1.0	39.40	113.89	0.92	0.10	2)
二云母碱长花岗岩		20.34	42.47	5.31	16.26	6.65	0.34	8.51	1.59	10.21	2.58	6.37	1.25	7.69	1.78	63.51	194.86	1.78	0.13	本文
二云母碱长花岗岩		13.21	33.22	5.27	17.81	9.07	0.22	10.31	1.95	12.01	3.02	7.33	1.14	8.25	1.30	68.36	192.47	1.07	0.06	本文
二云母碱长花岗岩		24.20	54.10	7.30	21.90	7.20	0.54	7.50	1.40	7.10	1.50	3.80	0.62	4.90	0.69	40.40	183.15	3.32	0.22	附杰(1987)

黑云母花岗岩	(西华山)	7.65	24.00	3.42	15.56	9.52	—	15.97	3.67	27.80	6.03	20.12	3.06	24.34	3.55	195.66	360.35	0.21	—	本文	
黑云母花岗岩	(西华山)	3.40	10.20	1.69	8.37	6.04	0.16	10.15	2.33	17.36	3.73	11.32	1.63	11.09	1.38	131.39	220.24	0.20	0.06	本文	
二云母花岗岩	(西华山)	6.67	20.34	2.40	9.76	5.11	0.08	7.85	1.85	12.66	2.69	7.93	1.38	9.31	1.24	96.37	185.65	0.48	0.03	本文	
花岗岩	(西华山)	18.07	38.59	6.35	24.81	7.98	0.63	9.79	1.82	11.71	2.51	7.38	1.28	8.17	1.15	72.87	213.11	1.49	0.21	本文	
斑状黑云母花岗岩	(西华山)	13.82	36.72	4.16	16.68	5.53	0.39	7.50	1.50	10.44	2.34	6.99	1.01	7.84	1.07	69.27	185.26	1.18	0.18	本文	
白云母花岗岩	(祁阳)	10.33	25.26	3.90	14.47	6.29	0.19	6.74	1.21	6.05	0.96	2.44	0.53	2.28	0.35	32.58	113.46	1.14	0.08	2)	
斑状黑云母花岗岩	(东坡)	56.63	109.32	13.22	40.57	8.82	0.78	7.72	1.54	8.45	1.72	5.47	0.97	6.88	1.06	55.91	319.06	5.54	0.28	本文	
中细粒黑云母花岗岩	(东坡)	20.78	59.36	8.78	32.47	14.66	0.13	17.30	3.87	24.82	4.78	15.19	2.67	19.24	2.77	156.13	382.95	0.72	0.02	本文	
细粒斑状黑云母花岗岩(东坡)		19.80	43.90	5.82	20.20	6.13	0.24	6.89	1.48	9.84	2.20	7.17	1.27	9.28	1.43	65.70	201.35	1.43	0.11	3)	
中粗粒黑云母花岗岩(东坡)		14.50	53.90	5.11	16.70	6.86	0.13	9.55	2.24	15.20	3.33	10.60	1.71	11.60	1.64	95.40	248.47	0.84	0.04	3)	
细粒黑云母花岗岩(东坡)		23.20	62.65	9.11	36.35	16.95	0.11	21.75	4.70	29.40	—	18.55	3.29	24.10	3.55	185.00	444.56	0.64	0.01	3)	
细粒似斑状花岗岩	(瑶岗仙)	10.64	24.89	3.85	15.23	7.15	0.17	9.98	2.25	14.58	2.99	9.49	1.64	11.35	1.72	102.20	218.11	0.63	0.06	本文	
细粒花岗岩	(瑶岗仙)	6.08	17.87	3.33	15.06	10.23	0.08	15.00	3.39	21.28	4.02	12.13	2.13	15.23	2.11	158.60	286.52	0.26	0.01	本文	
中粒黑云母花岗岩	(宝山)	26.45	62.41	8.20	29.91	9.42	0.21	10.29	2.27	15.31	3.18	10.12	1.74	12.83	1.82	96.20	290.36	1.38	0.06	本文	
钾长花岗岩	(川口)	11.26	26.73	3.76	10.94	3.22	0.23	2.85	0.66	4.23	0.84	2.70	0.49	3.49	0.51	24.88	96.79	2.17	0.23	4)	
钾长花岗岩	(川口)	10.19	22.19	3.17	9.30	2.60	0.29	2.24	0.51	3.08	0.60	1.89	0.35	2.42	0.35	17.44	76.22	2.83	0.36	4)	
钾长花岗岩	(川口)	6.59	15.67	2.43	6.82	2.35	0.10	1.97	0.49	3.26	0.60	1.93	0.39	3.17	0.45	18.56	64.58	1.40	0.14	4)	
钾长花岗岩	(川口)	4.23	10.06	1.88	4.84	1.93	0.07	1.73	0.45	2.77	0.49	1.56	0.33	2.72	0.41	16.02	49.49	1.04	0.11	4)	
二云母花岗岩	(大吉山)	15.99	49.88	7.21	26.92	7.84	0.26	6.85	1.47	10.15	2.20	6.53	1.26	7.32	0.86	79.12	223.86	1.47	0.10	本文	
二云母花岗岩	(大吉山)	23.35	62.20	7.48	26.06	6.33	0.78	6.81	1.12	6.94	1.31	4.24	0.77	4.92	0.67	42.38	195.36	3.19	0.36	本文	
白云母花岗岩	(大吉山)	2.60	10.31	1.27	4.82	4.72	0.02	4.82	0.70	1.90	0.03	0.05	0.01	0.02	—	8.62	39.89	87.64	0.01	本文	
白云母花岗岩	(大吉山)	2.13	9.59	1.24	4.63	4.82	0.05	4.40	0.59	1.47	0.07	0.07	0.03	0.03	—	6.70	35.80	47.86	0.03	本文	
钠长花岗岩	(麻地)	7.11	23.68	3.10	12.33	5.60	0.015	2.56	0.58	1.56	0.12	0.18	0.02	0.15	0.019	—	—	14.45	37.62	0.01	本文
白云母花岗岩	(牛岭湖)	15.30	50.20	7.18	25.38	10.88	0.06	12.32	2.81	17.05	2.66	7.45	1.21	8.06	0.99	156.79	318.34	1.27	0.01	本文	
白云母花岗岩	(牛岭湖)	14.68	34.64	6.45	24.53	11.50	0.38	14.53	2.92	18.01	3.25	8.69	1.29	10.00	1.40	172.55	324.82	0.98	0.08	本文	

续表 1

岩石名称	产地	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Σ	$(La/Yb)_N$	δ_{Eu}	备注
黑云母花岗岩	(足洞)	11.13	28.54	5.29	23.78	14.35	0.26	21.87	4.88	30.74	6.28	18.05	2.77	18.61	2.56	174.43	363.54	0.40	0.04	本文
黑云母花岗岩	(足洞)	22.24	54.46	6.52	25.11	8.11	0.57	11.20	2.06	12.80	2.62	7.97	1.19	9.43	1.38	97.66	263.32	1.59	0.18	本文
黑云母花岗岩	(足洞)	5.77	19.56	3.27	15.49	10.74	0.23	16.89	3.50	22.04	4.79	13.94	2.21	16.79	2.62	125.64	263.48	0.23	0.05	本文
锂云母	(宜春)	0.31	0.72	0.081	0.296	0.137	0.01	0.089	0.026	0.091	0.014	0.022	0.0035	0.018	0.0021		1.82	11.39	0.29	本文
钾长石	(香花铺)	5.79	10.34	1.16	3.88	1.47	<0.06	2.03	0.65	6.28	1.62	4.09	0.76	4.53	0.68	39.94	83.28	0.84	0.12	陈德潜 (1990)
钾长石	(香花铺)	6.32	15.75	1.67	4.64	1.41	<0.06	1.03	<0.3	1.83	0.4	1.13	0.26	1.94	0.24	5.94	42.92	2.15	0.15	陈德潜 (1990)
钾长石	(足洞)	2.15	4.15		1.57	0.70	0.07		0.26					1.33	0.20			1.06	0.22	袁志信等 (1992)
斜长石	(香花铺)	9.41	18.32	1.96	6.68	2.46	<0.12	2.42	0.86	4.79	1.11	3.07	0.67	4.72	0.72	21.08	76.39	1.03	0.17	陈德潜 (1990)
斜长石	(香花铺)	1.40	3.10	<0.3	1.30	0.20	0.013	0.12	<0.03	0.20	0.012	0.13	0.023	0.42	<0.1	0.66	8.01	2.20	0.29	陈德潜 (1990)
斜长石	(足洞)	2.29	3.64		2.92	0.84	0.07		0.30					1.55	0.25			0.97	0.18	
锡花岗岩平均	(17)	20.17	43.29	5.69	17.64	5.42	0.29	5.37	1.13	6.13	1.37	3.67	0.69	4.68	0.77	35.93	147.9	2.90	0.20	本文
钨花岗岩平均	(48)	19.58	45.79	6.02	21.62	7.52	0.25	9.03	1.83	12.5	3.13	8.44	1.39	10.46	1.58	87.93	236.9	1.94	0.11	本文
富铀稀土花岗岩平均	(39)	17.86	42.16	5.85	22.02	9.47	0.47	12.61	2.64	16.97	3.50	10.44	1.76	11.52	1.68	121.14	276.9	1.05	0.14	本文
钼花岗岩平均	(27)	9.03	22.95	2.71	8.77	3.19	0.08	3.88	0.81	4.96	1.05	3.45	0.65	4.44	0.60	10.35	75.69	1.37	0.17	本文
翁戈岩		9.5	22		18	10	0.04	19		24	3.5			9.8				0.65	0.01	Kova- lenko (1983)
黄云流纹岩	(3)	34.63	84.2		39.0	10.09	0.05		2.04					11.37	1.93			1.96	0.03	5)

1) 朱金初(1984), 华南某些含锡花岗岩的稀土配分及其成因意义, 南京大学学报总第四期。
 2) 徐七进(1986), 华南锡、钨(稀土、铌)花岗岩的稀土元素地球化学特征及岩石成因研究(博士论文)。
 3) 王昌烈(1984), 桐庐式云英岩—夕卡岩复合式 W、Mo、Bi、Sn 多金属矿床(研究报告)。
 4) 沈纪利(1984) (内部通信)。
 5) Christiansen (1981), Geology and geochemistry of topazhyolites from the western United States, Unpub. Ph. D.

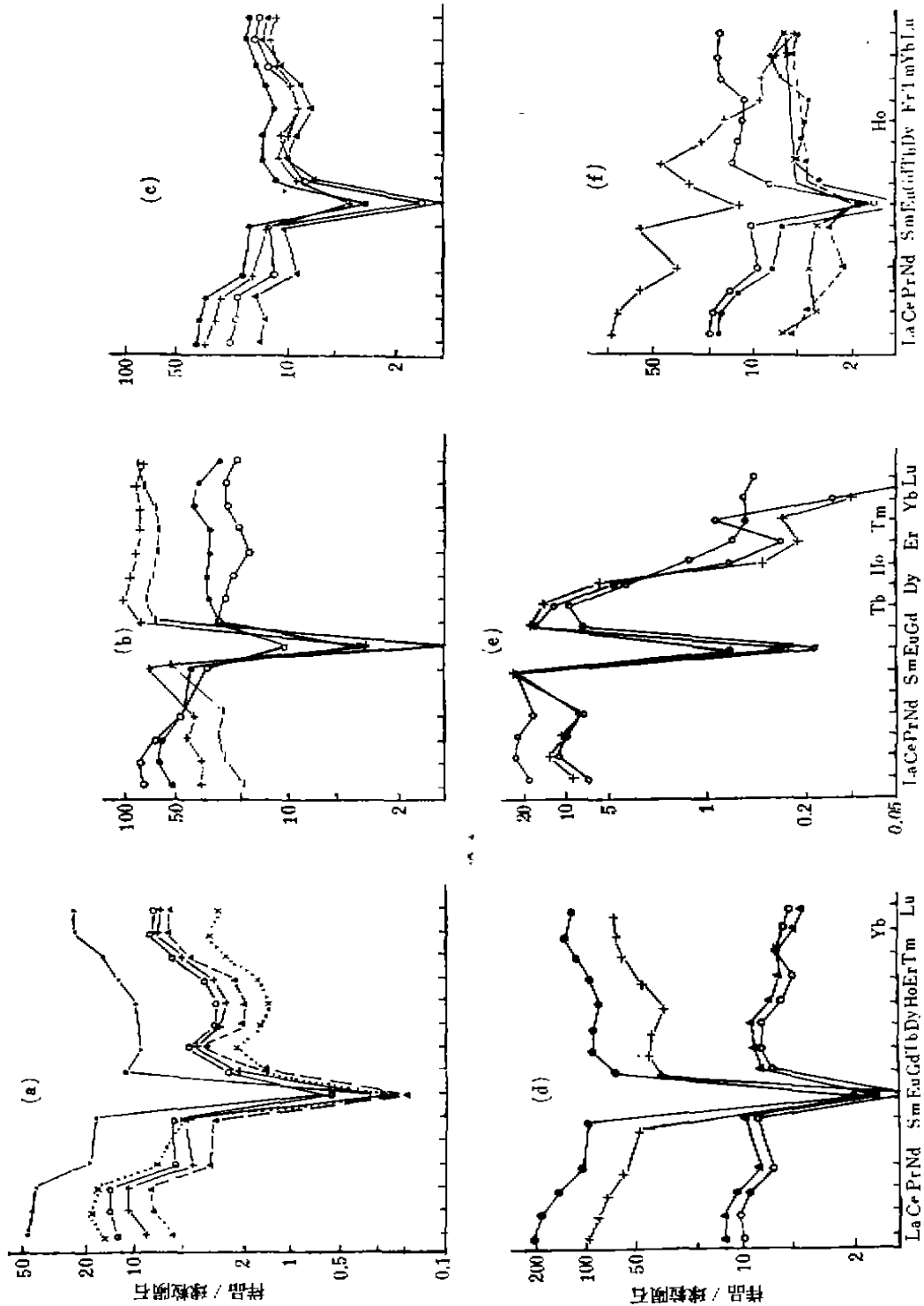


图 1 具有四分组效应的稀有金属花岗岩稀土元素组成

a. Ta 花岗岩 姜坑里 b. W, Be 多金属花岗岩 大吉山 c. W 花岗岩 足洞 d. Ta 花岗岩 香花铺, 栗木 e. 麻地 Nb 花岗岩 大吉山 Ta, W 白云母花岗岩 f. 矿体中造岩矿物: 1. 钽云母 2, 3. 斜长石 4, 5. 钾长石

一、分析方法

对稀土含量在 100ppm 以上的样品用等离子体光谱法 (ICP-AES) 测定, 稀土含量在 100—10ppm 的样品用等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定。少数稀土元素含量在 10 ppm 以下的样品需进行预富集: 样品用 HF + HClO₄ 分解后用二-2-乙基己基磷酸 (P₂₀₄) 萃取, 其有机相用辛醇和庚烷反萃取, 用 HNO₃ 洗涤, 水相用于等离子体质谱测定。分析结果表明, 等离子体质谱法与同位素稀释法相比较, 多数元素的相对误差在 5% ±, 其中, Nd、Sm、Eu、Gd、Tm、Yb 相对误差低于 5%, La、Ce、Er 为 5—10%, Lu 10% ±。

二、稀有金属花岗岩稀土组成的四分组效应

1983 年, 作者¹⁾较系统总结了稀有金属花岗岩的稀土组成特征, 指出它们具有明显不同于一般黑云母花岗岩的稀土组成。随后对一批稀土元素含量很低的稀有金属花岗岩样品进行了系统分析研究, 确定了稀土元素四分组效应的存在。综合 200 个左右样品的分析资料, 具有稀土四分组效应的稀有金属花岗岩的稀土组成明显不同于普通黑云母花岗岩(表 1): 稀土元素含量一般较低, 变化范围大; Eu 强烈亏损, 相对富重稀土。稀有金属花岗岩的上述稀土组成构成了典型的“M”型四分组效应, 即 (La, Ce, Pr, Nd) (Pm, Sm, Eu, Gd)(Gd, Tb, Dy, Ho)(Er, Tm, Yb, Lu) 构成四条上凸曲线, 许多情况下 Ce、Sm、Dy、Yb 分别为四条曲线的最高点, 其中 Eu 由于强烈亏损而偏离曲线(图 1)。不同矿化类型, 或同一岩体不同矿化程度的部位, 稀土四分组的型式呈现一定的差异:

a) 对称型“M”四分组: 四个稀土分组所构成的四条上凸曲线, 以通过 Gd 的垂线为对称轴呈对称分布(Eu 由于亏损而不予考虑), 绝大多数稀有金属花岗岩属此类型(图 2a—d, f)。

b) 非对称型(右倾斜型)“M”四分组: 这种型式出现在重稀土相对亏损的岩石, 如麻地 Nb 花岗岩、大吉山白云母花岗岩(Ta、Nb、W、Be 矿化)。(图 1e)。

同一矿化岩体随矿化强度增加稀土四分组效应愈加显著, 其中以第一、二分组变化明显。

三、花岗岩稀土元素四分组效应的形成机理探讨

稀土四分组效应首先是在实验体系中发现的, 因此, 对纯化学体系稀土四分组形成机理的认识, 无疑是探讨稀有金属花岗岩稀土四分组形成机理的重要依据。Peppard 等(1969)的实验体系为有机相 (n-C₈H₁₇)₂PO(OH), (Cl, CH₂)PO(C₆H₁₂ · C₂H₅)₂ 和水相 (HCl, LiBr, HBr)。增田彰正的实验则均为水相, 即饱和的 CaSO₄ 溶液。这些实验表

1) 赵振华(1983), 稀有金属花岗岩的稀土组成——兼论稀有金属矿化的定量模型, 第三届全国矿床学会议论文摘要。

明,在一定条件下,稀有元素在液-液相间相互作用过程中形成四分组效应。

Nugent (1970) 从量子力学研究发现,稀土在液-液相之间平衡分配所产生的四分组效应与稀土离子的电子构型有关,4f 层电子的 1/4,1/2,3/4 充填(即 Nd 与 Pm 之间;Gd; HO 与 Er 之间)恰恰是四分组的分界点(图 2a)。此外,在溶液中稀土离子的 4f 层电子排斥能 Hr 与原子序数之间构成四分组效应。在稀土配合物体系中,如 RE(TTA)₃·2H₂O,

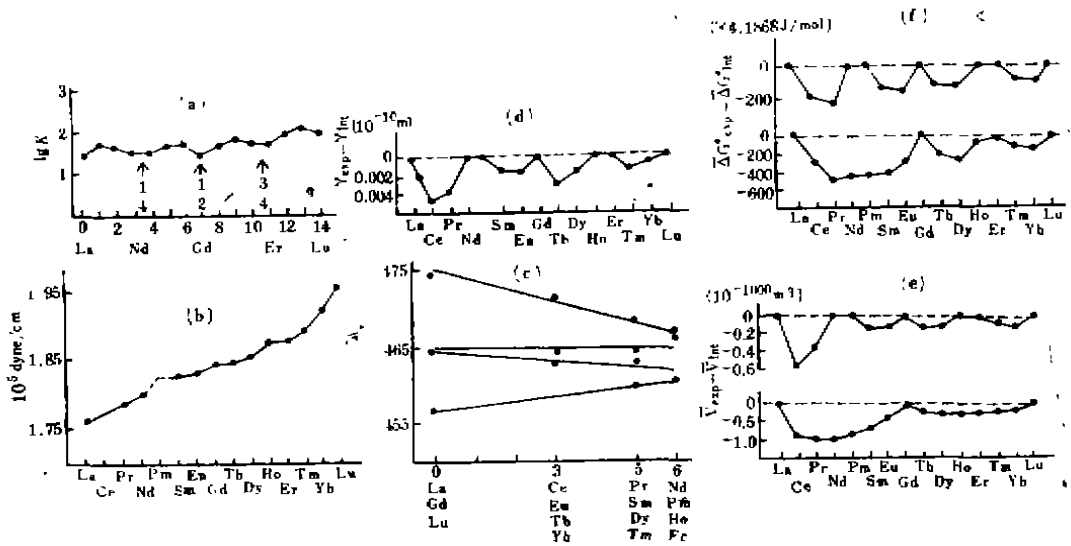


图 2 稀土元素某些物理、化学性质的四分组效应

a. 在 0.6FDEH[CIMP](苯)与 11.4FLiBr + 0.5F HBr 体系中稀土分配系数 K 与电子构型 q 的关系(Nugent, 1970) b. RE-O 力常数 K 与原子序数的变化关系(施肅等,1984) c. V_s(RE-O) 与总轨道角动量 L 的变化关系(施肅等,1984) d. 稀土元素半径差异 (r_{exp} - r_{int}) 与原子系数的关系 (Siekierski, 1971) e. 稀土元素化合物单位晶胞差异 (V_{exp} - V_{int}) 与原子系数的关系(Siekierski, 1971) f. 稀土元素配合物形成自由能差异(ΔG_{exp}⁰ - ΔG_{int}⁰) 与原子系数的关系 (Siekierski, 1971)

RE-O 力常数 K 以及镧系总轨道角动量与原子序数之间均构成四分组效应(施肅等, 1984)(图 2b,c)。稀土元素配合物的单位晶胞体积,半径以及生成自由能等均不是原子序数的线性函数。当将镧系配合物单位晶胞体积(V)、半径(r)及生成自由能(ΔG⁰)实验测定值(exp)与假定这些参数与原子序数为线性关系而由内插法计算的相应数值(Int)之差,如 V_{exp} - V_{int}, r_{exp} - r_{int}, ΔG_{exp}⁰ - ΔG_{int}⁰, 分别对原子序数作图,均出现四分组效应,其中尤以配合物生成自由能最为明显(Siekierski, 1971)(图 2,d,e, f)。

综合上述资料可以清楚看出,形成稀土四分组效应的重要控制因素是:不同性质的液相共存;稀土元素形成配合物。稀有金属花岗岩的岩石学、地球化学特征及实验地球化学资料均表明,上述条件在稀有金属花岗岩形成过程中是充分具备的。

稀有金属花岗岩所呈现的稀土元素四分组效应表明其形成过程中液-液相的存在。实验岩石学资料表明,水在硅酸盐熔体中的溶解度首先决定于碱的含量,当熔体富碱而且 Al 含量不高时,水可连续不断地溶于熔体中,使岩浆连续向热水溶液转变。ГЛУК(1980)进行了花岗岩-H₂O-MeF 体系 (1 × 10⁸Pa, 550—820℃) 的实验,表明钾长石-钠长石-

黄玉-石英-锂云母等在一定条件下可以共生,这是稀有金属花岗岩的典型矿物组合,其中黄玉是传统所认为的典型气成-热液矿物,这些实验资料提供了花岗岩形成过程中熔体-流体共存的依据。

我国华南稀有金属花岗岩中相继发现熔融包裹体(夏卫华, 1984; 欧阳焯¹⁾)。卢焕章等(1985 内部通信)在稀有金属花岗岩中发现熔融体、流体和气体共存的包裹体; 夏卫华等(1989)还发现稀有金属花岗岩的石英中的熔融包体与铌钽铁矿(或锡石)共生。在自然界还发现了成分与稀有金属花岗岩相近的翁戈岩(黄玉石英角斑岩)、黄玉流纹岩,它们同样具有稀土四分组效应的特点(表 1)。这些资料提供了稀有金属花岗岩形成于熔体-流体共存体系的直接证据。

稀有金属花岗岩的重熔温度明显低于普通黑云母花岗岩,如宜春富 Ta 花岗岩熔融温度为 576—630℃, 熔融包体开始熔融温度为 540—650℃, 完全均一温度 700—900℃; 岩体多以小岩株、岩盖、岩瘤等形态产出,面积一般在 10km² 以下,多分布在大岩体(岩基、岩株)的顶部或边部;在化学成分上,稀有金属花岗岩富碱(K, Na)、亲湿岩浆元素 Ta、Nb、W、Sn、Be、Rb 等及挥发分 F、Cl, F 含量超过普通花岗岩两倍,黄玉、萤石等挥发分矿物很常见,包裹体成分(夏卫华, 1989)为高盐度(46.4NaCl 重量%, 栗木)到中等盐度(17.6NaCl 重量%, 博罗);实验资料表明(Webster et al., 1988),在过铝花岗质熔体中 Cl 的最高含量可达 2500±100ppm; 与稀有金属花岗岩成分相近的黄玉流纹岩 Cl 含量为 1400ppm。这些资料说明在稀有金属花岗岩形成过程中 Cl 含量也是较高的,但由于在熔体-流体共存体系中 Cl 的分配系数 $D^{**/**}$ 较大(10—100), 而 F 较小(0.08—0.18), 因此, Cl 在岩浆分异过程中大量进入流体相,而 F 则大量保留于熔体中。此外,稀有金属花岗岩相对富重稀土、Eu 强烈亏损,尤其是在一般情况下强烈富集 Eu 的长石也呈现 Eu 强烈亏损(图 1f)。

上述特点表明,稀有金属花岗岩是在富碱、挥发分和稀有金属的熔体-流体共存的低温体系中形成。F、Cl 等挥发分的大量存在为稀有金属的运移提供了有利条件,也是熔体-流体相互作用的重要控制因素。

稀土元素及 Nb、Ta、W、Sn 等成矿元素在熔体及溶液体系中呈配合物形式迁移已被大量实验资料所证实,在岩浆条件下,稀土元素可与 Cl 形成配合物运移(Flynn and Burnham, 1978)。

在岩浆条件下, F 同样也与稀土形成配合物。如前述,由于 F、Cl 流体-熔体分配系数的明显差异, Cl 强烈地富集于流体中,而 F 则大量保留在熔体中,因此,在流体相中 Cl 对稀土的作用更重要。有限的分配系数资料表明,稀土元素与 F 形成的配合物在流体-熔体之间的分配系数无明显差异,即稀土在分配过程中不发生分异,但对含 Cl 流体,不同稀土元素分配系数有一定差异(表 2),这可能是在流体-熔体相互作用过程中形成稀土四分组效应的一种原因。稀土及稀有金属在熔体-流体相互作用中的变化可由通式表示:



A_{**} 表示熔体中的稀土及成矿元素(W、Sn、Ta、Nb 等), X_{**} 为流体中形成配合物的阴离子

1) 欧阳焯(1985), 苏州、葛源花岗岩的地球化学特征及其形成演化过程的探讨(硕士论文)。

子(如 F, Cl), n 为摩尔数, AX_n 为成矿元素配合物。这种熔体-流体共存体系和 F、Cl 等的配合物形成作用产生了稀土四分组效应, 同时也控制了稀有金属在流体-熔体间的运移、分配。实验资料表明, Nb、Ta、W、Sn 等的流体-熔体分配系数较低, 例如, W 为 $0.0n-3$ (绝大多数小于 1), Sn 为 $0.00n-0.47$ 。因此, 由高度分离结晶作用所产生的富稀有金属的残余花岗质熔体, 在适当条件下 (T 、 P 、 f_{O_2} 和 pH 的改变), 使稀有金属配合物破坏而形成花岗岩型稀有金属矿床。

表 2 复合模型计算中所采用的分配系数

矿物或体系	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	备注
褐帘石	2494	1840	977	100	130*	150	37	Mahood and Hildreth (1983)
独居石	3397	3152	2735	1290	1859	770	1020	本文
	3413	3926	2859	228	2144	1429	273	Yurimoto <i>et al.</i> (1990)
斜长石	0.27	0.21	0.13	2.15	0.097	0.064	0.049	Arth (1976)
钾长石	0.044	0.025	0.018	1.13	0.011	0.006	0.012	Arth (1976)
黑云母	0.32	0.29	0.26	0.24	0.28	0.29	0.44	Arth (1976)
角闪石	1.52	4.26	7.77	5.14	10.0	13.0	8.38	Arth (1976)
磷灰石	34.7	57.1	62.8	30.4	56.3	50.7	23.9	Arth (1976)
石英	0.0062		0.0069	0.0265	0.008		0.0035	
含 F 流体 流体-熔体	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	Flynn and Burnham (1978)
含 Cl 流体 流体-熔体	0.033	0.032	0.030	0.07	0.025	0.023	0.022	Flynn and Burnham (1978)

四、稀有金属花岗岩的成因模型

稀土元素四分组效应表明稀有金属花岗岩是在流体-熔体共存体系中形成, 属岩浆晚期一岩浆期后的过渡型矿床。

由上述稀土及微量元素组成特点和花岗岩-挥发分实验资料, 本文提出用高度分离结晶-富挥发分流体交代作用复合模型模拟稀有金属花岗岩形成过程。

根据瑞利分馏定律, 微量元素分离结晶作用表达式为:

$$C_L = C_0^i F^{D^i-1} \quad (2)$$

微量元素在两液相间相互作用的表达式为:

$$C_n^i = C_L^i \left(1 - \frac{X_f}{X_m} K_b^i\right)^n \quad (3) \quad (\text{Vidal et al., 1982})$$

由(1)和(2)式可得出稀有金属花岗岩的分离结晶-交代作用复合模型表达式为:

$$C_n^i = C_0^i \cdot F^{D^i-1} \cdot \left(1 - \frac{X_f}{X_m} K_b^i\right)^n \quad (4)$$

式中 C_0^i , C_L^i , C_n^i 分别为微量元素 i 在初始熔体、高度分离结晶后的残留熔体以及 n 次流体-熔体相互作用后的熔体中的浓度; F 为分离结晶后残留熔体的比例; X_f , X_m 分别为流体与熔体的分数 ($X_f + X_m = 1$); D^i 和 K_b^i 分别为微量元素 i 在分离结晶相的矿物-

熔体和流体-熔体之间的总分配系数, n 为流体-熔体相互作用次数。

稀土元素的矿物-熔体分配系数明显受体系成分的控制。花岗质岩浆的分离结晶, SiO_2 含量增加, 熔体结构紧密, 聚合度增高, 使稀土元素, 特别是半径较大的轻稀土元素, 不易保持在熔体中而以独居石、褐帘石等副矿物形成晶出。这时稀土元素由不相容元素转变为相容元素(分配系数 > 1)(表 3), 造成分离结晶后残余熔体的稀土含量降低, 这是形成稀有金属花岗岩岩浆不同于普通花岗岩的特点之一。因此, 在稀有金属花岗岩成因模型计算中, 必须考虑稀土元素的副矿物, 如褐帘石、独居石等。目前, 有关褐帘石和独居石分配系数资料很少, 数据之间差别也较大。考虑到稀土高浓度时亨利定律的限制, 可先从母岩浆的稀土含量中扣除稀土副矿物所分配的稀土含量, 而后用瑞利分离结晶公式进行模型计算; 也可采用已发表的褐帘石、独居石稀土分配系数, 直接用瑞利分离结晶公式进行计算, 一些实验资料表明, 在分离结晶作用过程中稀土副矿物含量及其稀土元素的分配系数之乘积基本保持为常数, 因此, 仍可应用瑞利公式。本文计算时所采用的分配系数列于表 2, 独居石分配系数由矿物/全岩稀土浓度值法计算得出: 独居石稀土含量取华南 16 个岩体独居石全分析平均值, 母岩浆稀土元素含量取自华南 43 个普通壳型黑云母花岗岩平均值¹⁾。其他矿物的稀土元素分配系数取自流纹岩体系平均值 (Arth, 1976)。稀土元素的流体-熔体分配系数取自 Flynn 和 Burnham(1978) 实验值。如前述, Cl 的流

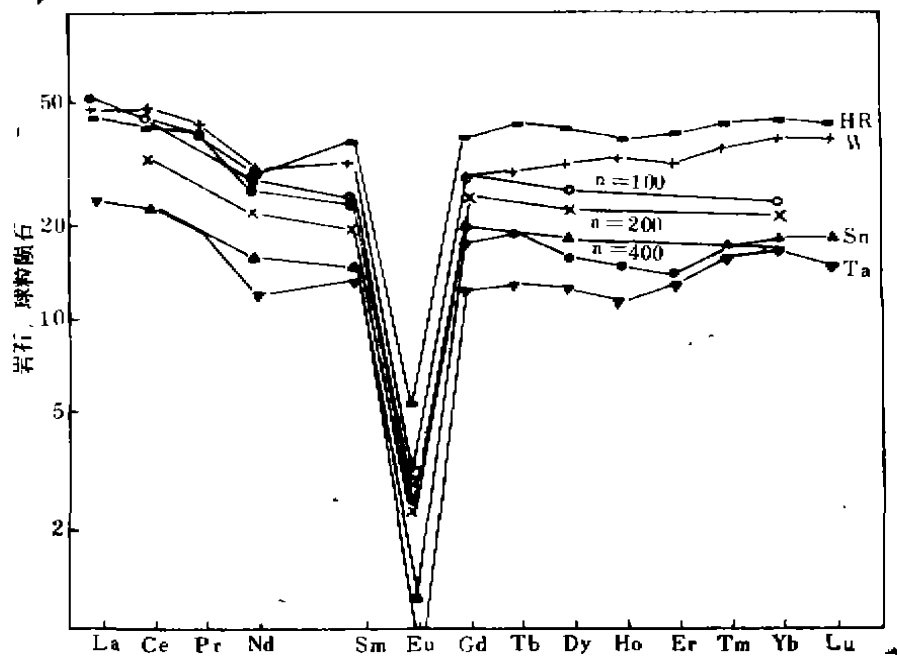


图 3 稀有金属花岗岩成因模型计算

HR, 重稀土花岗岩 W.W 花岗岩 Sn.Sn 花岗岩 Ta.Ta 花岗岩 粗黑线·模型计算值 其他·
曲线为实测值

1) 赵振华(1985), 我国不同类型花岗岩的稀土元素组成特征。

体-熔体分配系数明显大于 F , 因此, 在流体-熔体相互作用过程中 Cl 对稀土的影响大. 分离结晶相矿物组成为: 石英 0.25; 斜长石 0.35; 钾长石 0.30; 黑云母 0.08; 角闪石 0.02; 独居石 0.0002; 褐帘石 0.0001; 磷灰石 0.0001, 分离结晶程度 $F = 0.20$. 流体-熔体比为 5/95 $n = 100; 200; 400$. 计算结果列于表 3, 模型计算值与实测值比较如图 3。

由表 3 和图 3 可见, 采用高程度分离结晶-富挥发分流体交代复合模型, 计算结果与实测数据基本一致, 表明稀有金属花岗岩的形成可以用高程度分离结晶和富挥发分的流体交代复合作用模拟. 由模型计算中的 n 值可以看出, 不同类型的稀有金属花岗岩形成机理有一定差异, W 、 Sn 和富重稀土花岗岩形成过程中富挥发分流体的作用 ($n = 100$) 比富 Ta 花岗岩 ($n = 400$) 弱。

应该指出的是, 模型计算过程中的母岩浆稀土元素初始浓度、结晶相矿物组成均是根

表 3 稀有金属花岗岩的分离结晶-富挥发分流体交代成因模型计算

元 素	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
母岩浆浓度(ppm)	80.89	31.91	6.58	0.93	6.13	5.53	2.94
总分配系数	1.35	1.19	0.98	1.50	0.66	0.53	0.45
残余熔体浓度 (ppm)	46.05	23.50	6.80	0.42	10.60	11.78	7.12
富 F 流体分配系数	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
富 Cl 流体分配系数	0.033	0.032	0.03	0.07	0.025	0.023	0.022
$n = 100$ 模式浓度(ppm)	38.70	19.85	5.81	0.32	9.29	10.44	6.34
$n = 200$ 模式浓度(ppm)	32.53	16.77	4.95	0.22	8.15	23.71	5.65
$n = 400$ 模式浓度(ppm)	22.97	11.97	3.61	0.11	6.26	4.48	7.26
钨花岗岩实测浓度*(ppm)	45.79	21.62	7.52	0.25	9.03	12.5	10.46
锡花岗岩实测浓度*(ppm)	43.29	17.64	5.42	0.29	5.37	6.13	4.68
富重稀土花岗岩实测浓度*(ppm)	42.16	22.02	9.47	0.47	12.61	16.97	11.52
钽花岗岩实测浓度*(ppm)	22.95	8.77	3.19	0.08	3.88	4.96	4.44

* 平均浓度

据具体矿床的岩石学、地球化学资料的统计平均值, 因此上述模型计算中的具体参数, 如 F 值、矿物组成、流体/熔体比例、 n 值等, 对于每一个具体的矿体均有一定差异。

本文提出的高程度分离结晶-富挥发分流体交代复合模型较成功地模拟了稀土四分组效应的基本轮廓, 但未能给出四分组效应的细微结构. 这是由于: 目前缺乏足够的稀土元素在酸性岩浆体系的矿物-熔体和流体-熔体分配系数资料和精确的富含稀土元素的副矿物的矿物-熔体分配系数; 实际的分离结晶作用以及流体-熔体相互作用过程是复杂的, 流体中 F 、 Cl 等挥发分是同时作用于熔体中的微量元素, 但模型中一次计算只能考虑一种挥发分; 分离结晶作用过程中流体/熔体比例是变化的, 矿物的分配系数与体系成分、温度、压力有密切关系, 但计算过程中这些数值均取恒定值。

五、结 论

1. 稀有金属花岗岩 (W 、 Sn 、 Ta 、重稀土和部分 Nb 花岗岩) 具有与黑云母花岗岩明

显不同的稀土组成,不同类型的稀有金属花岗岩构成了天然样品中最典型的稀土四分组效应。强烈的 Eu 亏损、相对富重稀土和稀土含量较大的变化范围等特点,形成了形态多样的稀土四分组曲线(近对称的(水平的)和非对称的(右倾斜或左倾斜))。

2. 稀土元素四分组效应表明,稀有金属花岗岩是在液-液相(流体-熔体相)相互作用的体系中形成,高程度分离结晶(有富稀土的副矿物晶出)与富挥发分(Cl, F)流体交代(稀土配合物形成和破坏)复合模型可以较成功地模拟稀有金属花岗岩的形成。这种成因特点表明,稀有金属花岗岩属于岩浆晚期-岩浆期后过渡的矿床成因类型。

3. 稀土元素四分组效应可作为识别矿化花岗岩的重要标志之一。

花岗岩中稀土元素四分组效应的研究是很初步的,对稀有金属花岗岩中矿物的稀土元素组成和氢、氧同位素组成的深入研究,以及稀土元素的熔体-流体分配的地球化学实验研究,将为探讨稀土元素四分组效应的形成机理提供重要资料,从而深化对花岗岩类成岩成矿过程的认识,丰富稀土元素地球化学和稀土元素化学的理论内容。

王一先副研究员参加了部分工作,王三学协助进行稀土数据的计算机处理,在此一并致谢。

参 考 文 献

- 陈德潜,陈刚(1990),实用稀土元素地球化学,冶金工业出版社,103—104页。
- 陆杰(1987),个旧花岗岩的微量元素和稀土元素地球化学演化特征,地球化学,3期,249—259页。
- 施薰等(1984),稀噻吩甲酰三氟丙酮络合物的傅里叶红外光谱,应用化学,1卷,2期,52—53页。
- 夏卫华等(1989),南岭花岗岩型稀有金属矿床地质,中国地质大学出版社,97—98页。
- 袁忠信等(1992),南岭地区花岗岩类的微量元素分配特征,地球化学,待刊。
- 赵振华(1988),花岗岩中发现稀土元素四重分布效应的初步报道,地质地球化学,1期,71—72页。
- 赵振华(1988),稀土元素的四重分布——水(流体)与岩石(熔体)相互作用的重要地球化学标志,全国第三届矿物岩石地球化学学术交流会论文摘要汇编,中国科学技术文献出版社重庆分社,47—49页。
- Arth, J. G. (1976), Behaviour of trace elements during magmatic processes—a summary of theoretical models and their applications, *J. Res. USGS*, Vol. 4, No. 1, pp. 41—47.
- Flynn, R. T. and Burnham, C. W. (1978), An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapor phase and silicate melts, *Geochim Cosmochim. Acta*, Vol. 42, pp. 685—701.
- Mahood, G. and Hildreth, W. (1983), Large partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 47, pp. 11—30.
- Masuda, A. and Ikeuchi, Y. (1979), Lanthanide tetrad effect observed in marine environment, *Geochemical Journal*, Vol. 13, pp. 19—22.
- Masuda, A. et al. (1987), Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types, W and M, *Geochemical Journal*, Vol. 21, pp. 119—124.
- Nugent, L. J. (1970), Theory of the tetrad effect in the Lanthanide (III) and Actinide (III) series, *J. Inorg. Nucl. Chem.* Vol. 32, pp. 3485—3491.
- Peppard, D. F. et al. (1969), Atetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides (III), *J. inorg. Nucl. Chem.* Vol. 31, pp. 2271—2272.
- Siekierski, S. (1971), The shape of the Lanthanide contraction as reflected in the changes of the unit cell volumes, lanthanide radius and the free energy of complex formation, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 33, pp. 377—380.
- Vidal, P. et al. (1982), Geochemical investigations of the origin of the Manaslu leucogranite (Himalaya, Nepal), *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 46, pp. 2279—2292.
- Webster, J. D. and Holway, J. R. (1988), 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, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 52, No. 8, pp. 2091—2105.
- Yutimoto, H. et al. (1990), Arc discontinuous chondrite-normalized REE patterns in pegmatitic granite systems the

- results of monazite fractionation?, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 54, pp. 2141—2144.
- Глюк Д. С. и др. 1980, фазовые отношения в системе гранит H_2O-LiF при давлении 100кг/см., *геохимия*, № 9, стр. 1327—1340.
- Ковалечко В. И. и др. 1983 К Геохимии редкоземельных элементов в интрузивных породах известково-щёлочной серий, *Геохимия*, № 2, стр. 172—188.

TETRAD EFFECTS OF RARE-EARTH ELEMENTS IN RARE-METAL GRANITES

Zhao Zhenhua

(*Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510640*)

Akimasa Masuda M. B. Shabani

(*Chemistry Department, Faculty of Sciences, Toyo University, Japan*)

Abstract

Described in this paper are the characteristics of tetrad effects of REE in rare-metal granites. Based on the analytical data and experimentally geochemical data available, it is pointed out that the tetrad effects of REE in the granites are produced in the melt-fluid system. Intense fractional crystallization of granitic melt (containing REE accessories) and its interaction with volatile-rich (F, Cl) fluid are the major factors leading to the tetrad effects of REE. From this, the present paper presents a composite genetic model for high-degree fractional crystallization-volatile-rich fluid metasomatism of rare-metal granites. With the model, quantitative calculations have been made. Meanwhile, it is pointed out that the tetrad effects of REE can be used as an important indicator to distinguish mineralized granites from barren ones.