

800 MPa 下泥质岩部分熔融实验研究：残留相及熔体相 REE 地球化学特征

张锦煦^{1,2}, 张 辉^{1*}, 管申进^{1,2}, 唐 勇¹, 吕正航^{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)

摘要: 利用 JL-3600t 压机实验研究了 800 MPa、不同温度条件下泥质岩部分熔融过程, 利用 EMPA 和 LA-ICPMS 分别测定了熔体相和残留相中主要化学组成以及微量元素(包括 REE)组成。实验结果表明, 泥质岩低程度部分熔融(< 25%)形成的熔体中 REE 含量分布于 308.8 ~ 3565 $\mu\text{g/g}$ 较大范围内, 显示较大的不均匀性, 其 REE 球粒陨石标准化分布模式显示弱的 M 型 REE“四分组效应”, 而残留相矿物石榴子石中 REE 含量变化于 167.5 ~ 1008 $\mu\text{g/g}$ 范围, 也显示有明显的均匀性, 其 REE 球粒陨石标准化分布模式显示明显的 W 型 REE“四分组效应”, 尤以第一段 La-Nd 最为显著; 随着部分熔融程度的增加(> 30%), 其形成的熔体中 REE 集中在 523.2 ~ 1130 $\mu\text{g/g}$ 范围, 残留相石榴子石中 REE 集中在 288.6 ~ 512.7 $\mu\text{g/g}$ 范围, 均显示相对均匀; 熔体相和残留相石榴子石矿物的 REE 球粒陨石标准化分布模式不发育 REE“四分组效应”。实验前后 Cl 质量平衡计算的结果表明该实验过程中并没有产生岩浆挥发分相。上述特征表明 S 型花岗岩中的 REE“四分组效应”现象很可能与泥质岩低程度部分熔融具有成因联系。

关键词: REE“四分组效应”; 熔体相; 残留相石榴子石; 泥质岩; 部分熔融

中图分类号: P599; P595

文献标识码: A

文章编号: 0379-1726(2010)02-0171-13

Partial melting experimental study of pelite at 800 MPa: REE geochemical characteristics of melts and residual phase

ZHANG Jin-xu^{1,2}, ZHANG Hui^{1*}, GUAN Shen-jin^{1,2}, TANG Yong¹ and LÜ Zheng-hang^{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 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Partial melting experiments of pelite were conducted at 800 MPa and different temperatures by JL-3600t pressure vessel. The main chemical compositions and trace element (including REE) concentrations of the quenched melts and residual minerals were determined using EMPA and LA-ICPMS. It shows that REE contents in melt, formed at low degree of partial melting (< 25%), range from 308.8 to 3565 $\mu\text{g/g}$, indicating REE is significantly heterogeneously distributed in the melt. The REE chondrite-normalized pattern shows slight M-type “tetrad effect”. In the residual garnets, REE contents vary from 167.5 to 1008 $\mu\text{g/g}$, also showing heterogeneous distribution of REE. It's characterized by obvious W-type REE “tetrad effect” as normalized to chondrite, especially in the first segment from La to Nd. At more than 30% of partial melting, REE is relatively homogeneously distributed in the melt and residual garnets, ranged from 523.2 to 1130 $\mu\text{g/g}$ and 288.6 to 512.7 $\mu\text{g/g}$, respectively. In the chondrite-normalized patterns, REE “tetrad effect” is not shown either in the melt or in the residual garnets. According to the mass balance calculation of chlorine before and after experiments, it indicates that the exsolution of magmatic volatile phase didn't occur during the experiments. Therefore, we deduce that the origin of REE “tetrad effect” in the S-type granite may be associated with the low degree of partial melting of pelite.

Key words: REE “tetrad effect”; melt phase; residual garnet; pelite; partial melting

收稿日期(Received): 2009-05-17; 改回日期(Revised): 2009-09-17; 接受日期(Accepted): 2009-11-24

基金项目: 国家自然科学基金(40673052); 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开放课题(2008012)

作者简介: 张锦煦(1982-), 男, 硕士研究生, 实验地球化学专业。E-mail: zhangjt@126.com

* 通讯作者(Corresponding author): ZHANG Hui, E-mail: zhanghui65@hotmail.com, Tel: +86-851-5891494

0 引言

S型花岗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,经部分熔融形成岩浆的过程是导致元素原始富集、分异的最重要因素之一。近年来,大量报道了富挥发分的过铝质岩浆岩、矿物以及某些热液成因的岩石其全岩和单矿物的REE“四分组效应”。高度演化的过铝质岩浆岩,包括LCT型伟晶岩和Li-F花岗岩,不仅存在显著的REE“四分组效应”,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^[1-6]。关于产生REE“四分组效应”的机制,目前普遍认为是过铝质岩浆演化晚期存在富挥发分的流体与熔体相互作用的结果^[1-3,7,8]。但著名的阿尔泰可可托海3号伟晶岩脉系统的矿物学研究并不支持这一推论。在流体相出溶之前的岩浆阶段结晶的磷灰石及与之共生的锰铝榴石、碱性长石、绿柱石、锂辉石和电气石等矿物均显示显著的REE“四分组效应”,表明岩浆-热液过渡阶段不是引起过铝质岩浆体系存在REE“四分组效应”的根本原因^[5]。不仅如此,这一结论也得到了不同温压条件下花岗岩+P₂O₅-H₂O体系中REE在流体-熔体相间的分配实验证实^[9]。考虑到S型花岗岩中的磷灰石具有微弱的REE“四分组效应”,而I型花岗岩中磷灰石的REE分布模式则为上凸的近平滑曲线。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REE分布模式通常反映全岩的REE分布特征^[10],显然,来自S型花岗岩的磷灰石的REE分布模式明显不同于I型花岗岩,暗示过铝质岩浆岩中的REE“四分组效应”很可能与泥质岩部分熔融形成S型花岗岩的过程有关。

本文拟用庐山双桥山群泥质板岩开展800 MPa条件下部分熔融实验研究,以期揭示S型花岗岩成岩作用过程中REE在形成的岩浆熔体与残留相矿物间的分配特征,探索过铝质岩浆体系中存在REE“四分组效应”的真实机制。

1 实验和分析方法

1.1 实验初始物

本次部分熔融的实验初始物选择庐山双桥山群

泥质岩(LS-26),由石英(12%)、伊利石+(绢)白云母(65%)、绿泥石(16%)、斜长石(4%)、钛铁矿(<1%)和蒙脱石(<1%)等矿物组成,其主要化学组成:SiO₂ 63.31%, Al₂O₃ 17.89%, FeO 7.00%, CaO 0.60%, MgO 1.50%, Na₂O 1.60%, K₂O 2.85%, P₂O₅ 0.10%, LOI 4.28%。该泥质岩样品REE含量为192.3 μg/g,REE分布模式为右倾直线型,仅存在微弱的Eu负异常(δEu=0.77)^[11-12]。为了确保部分熔融产物——熔体相和残留相中REE含量能满足LA-ICPMS分析精度要求,初始物中外加一定量的REE和Y、Nb、Ta、Zr、Hf、Sr等不相容元素。考虑到利用天平称量法分别外加14种稀土氧化物,称量误差容易造成其REE球粒陨石标准化分布模式不规则变化而难以对实验产物的REE分布模式进行合理解释。来自内蒙古三道沟的透辉岩中磷灰石(SDG-2,北京大学地球科学系曾贻善教授提供)具有很高的REE含量(3.89%),其REE分布模式显示右倾直线型(表1,图1),能完全满足本次实验的要求。取10 g泥质岩样品(<200目),分别加

表1 实验初始物(磷灰石/泥质岩)中REE含量
(μg/g, ICP-MS分析)

Table 1 The concentrations (μg/g) of REE of pelite and apatite, determined by ICP-MS

样号	LS-26	SDG-2	样号	LS-26	SDG-2
La	37.74	8606	Dy	4.49	146.4
Ce	60.33	18232	Ho	0.82	23.55
Pr	9.01	2044	Er	2.56	50.79
Nd	36.20	7605	Tm	0.33	6.26
Sm	6.92	915.8	Yb	2.68	36.64
Eu	1.53	193.7	Lu	0.44	5.03
Gd	6.63	413.2	Y	21.94	628.3
Tb	0.70	37.58	ΣREE	192.3	38946

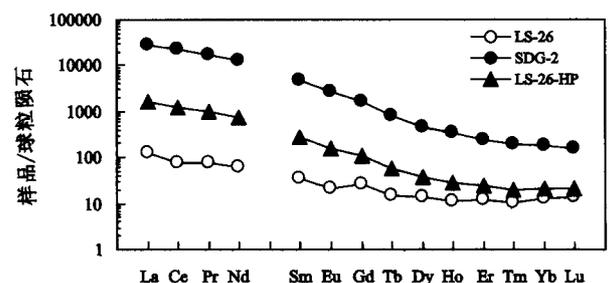


图1 实验初始物庐山双桥山群泥质岩(LS-26)、内蒙古三道沟透辉岩中的磷灰石(SDG-2)及其混合物(LS-26-HP)REE球粒陨石标准化分布模式

Fig. 1 The chondrite-normalized REE patterns of pelite (LS-26, from Shuangqiaoshan Group, Lushan), apatite (SDG-2, from diopside, Sandaogou, Inner Mongolia), and its mixture (LS-26-HP)

入 570.15 mg 镜下挑纯 (纯度达 99%) 的 SDG-2 磷灰石的粉末 (过 200 目筛), 混合后在玛瑙研钵中反复研磨 6 h, 使其充分混合均匀。图 1 显示了泥质岩与磷灰石矿物混合前后的 REE 分布模式, 其混合样 LS-26-HP 显示出 LREE 富集的右倾直线型分布模式。

此外, 考虑到少量 Cl 对岩浆挥发分相 (MVPs, 包括蒸气相、卤水、流体相) 从长英质熔体相中出溶有着重要的影响^[13], 本次实验在实验初始物中加入一定量的 Cl (以 NaCl 的形式加入, 使实验体系中分别含有 0.5% 和 1% 的 Cl)。

1.2 实验过程

部分熔融实验在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 JL-3600t 压机上完成。实验样品的组装方式及各部件尺寸如图 2 所示。其中传压介质是 32.5 mm³ 叶蜡石立方块, 其经过 350 °C、500 °C 和 700 °C 三个温度段的煅烧以使其充分脱水。石墨加热炉, 外径 12 mm, 内径 9 mm。温度采用热电偶 Pt-Pt₉₀Rh₁₀ 测量, 绝缘保护套管为密度不小于 2.2 g/cm³ 的热压六方氮化硼细管, 测量温度误差为 ±1 °C。恒温过程中, 温度波动误差小于 ±3 °C。

需要指出的是, 实验过程中温度越高, 温度梯度越大^[14-15]。在 800 MPa 下, 我们分别测定了 750 °C 和 870 °C 两个温度点的样品腔内温度分布曲线, 本次实验过程中所有样品腔温度误差为 ±10 °C。利用油压标定样品所受压力 (根据压机压力与油压标定

曲线获得 800 MPa 时的油压为 14 MPa), 其油压系统误差为 ±0.1 MPa。实验过程中没有控制氧逸度, 但在本实验的压力条件下, 根据泥质岩残留相矿物钛铁矿的存在推断其氧逸度在 QFM-QFM-2 (Q - 石英, F - 铁橄榄石, M - 磁铁矿) 之间^[16], 且原则上本次所有实验应该具有一致的氧逸度。

实验过程中先将压力升至预定压力 14 MPa, 稳定约 10 min, 以 1 °C/s 的升温速率升温至实验目标温度 (分别为 750 °C、800 °C 和 850 °C, 约 15 min), 然后恒温 72 h。实验结束时, 切断电流, 自然冷却至室温, 卸压, 取出铂金囊, 回收实验产物磨制成光玻片, 用于镜下观察及相关的分析测试。

1.3 分析测试方法

实验产物残留相、熔体相主要化学组成分析在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室的 JXA-8100 型电子探针和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 EMPA-1600 型电子探针上完成。残留相矿物的电子探针测试条件: 利用 JXA-8100 型电子探针测试时, 加速电压 15 kV, 电流 20 nA, 束径 1 μm; 利用 EMPA-1600 型电子探针测试时, 加速电压 25 kV, 电流 10 nA, 束径 3 μm。由于玻璃相中碱质元素, 尤其是 Na, 在电子轰击下易于逃逸, 导致 Na、K 含量显著偏低, Si、Al 含量增大, 因此, 选择小电流、大束斑分析玻璃中 Na、K、Al、Si 的含量, 即选择加速电压 20 kV、电流 2 nA、束径 20 μm、计时 30 s^[17]。玻璃中的 SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、K₂O 采用 Oklahoma 大学 Morgan 博士所赠送

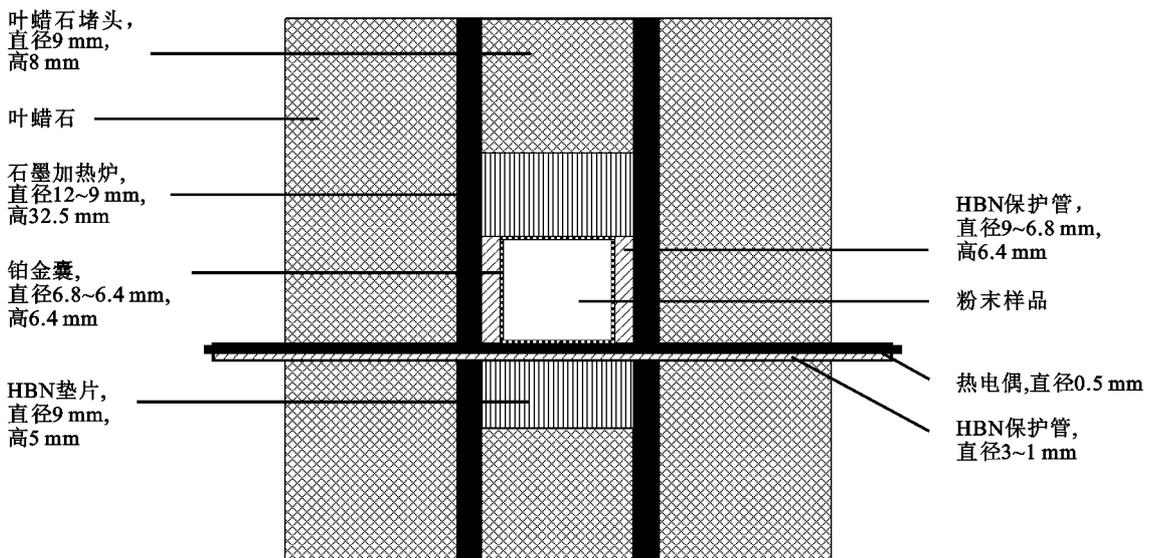


图 2 实验样品装置图

Fig. 2 The sample assembly for partial melting experiments

的无水玻璃标样进行测试, F、Cl 选用人工合成的磷酸钡标样进行测试, 其余成分采用角闪石 (Hornblende Kakanui) 标样进行测试。残留相矿物和熔体相的微量元素组成分析在中国地质大学 (武汉) 地质过程与矿产资源国家重点实验室的 LA-ICPMS 上完成, 采用的激光剥蚀孔径为 16 mm, 激光脉冲为 8 Hz, 能量为 60 mJ, 测试方法及条件详见文献[18]。

2 实验结果

2.1 部分熔融程度的确定

对实验产物进行了详细的镜下观察、照相。通过对不同视域照片中熔体边界的圈定, 可较精确估算视域中熔体面积百分比; 根据多个视域熔体含量的统计, 可计算出熔体面积百分比平均值, 以此代表该温度下泥质岩的部分熔融程度(表 2)。800 MPa 不同温度条件下实验产物的背散射电子显微照片显示, 实验样品的边部比中心熔融程度大(图 3a 至图 3j), 这可能与实验过程中样品腔中的温度梯度分布有关。由表 2 可见, 在 Cl 含量相同的条件下, 随着实验温度增大, 熔融程度显著增大, 如在外加 1% Cl 的泥质岩体系中, 随着实验温度由 750 °C 增至 850 °C, 熔体比例由 13% 迅速增至 77%; 在实验温度相同的条件下, 随着 Cl 含量的增大, 熔融程度增大, 如在 800 °C 时, 随着泥质岩体系中 Cl 含量由 0.5% 增至 1.0%, 其熔融程度由 25% 增至 35%。

2.2 残留相矿物组合

实验产物的镜下鉴定以及利用 EMPA 进行的能谱分析表明, 泥质岩经小于 25% 的低程度部分熔融后的残留相矿物组合为黑云母 + 石榴子石 + 磷灰石 + 钛铁矿(图 3a 至图 3f); 部分熔融程度由 9% 增至 25%, 残留相矿物如石榴子石、磷灰石颗粒由 5 ~

6 μm 增至约 20 μm (图 3c 至图 3d)。当熔融程度为 35% 时, 残留相矿物组合为黑云母 + 石榴子石 + 磷灰石 + 独居石 + 钛铁矿(图 3g 至图 3h), 独居石矿物围绕磷灰石四周分布(图 4), 可能预示独居石是磷灰石的出溶产物; 随着熔融程度进一步增大, 黑云母、石榴子石和钛铁矿消失, 出现磷灰石 + 金红石 + 独居石的矿物组合(图 3i 至图 3j)。

2.3 残留相主要化学组成

利用电子探针对 800 MPa、750 ~ 850 °C 条件下的泥质岩部分熔融形成的熔体及残留相矿物进行了主要化学组成分析, 分析结果见表 3。从表中可以看出, 泥质岩经不同程度部分熔融后, 其残留相中黑云母矿物以高的 SiO₂ (> 39.96%)、Al₂O₃ (> 18.10%) 含量为特征, (K₂O + Na₂O) 含量在 6.46% ~ 8.46% 之间, Mg/Fe(原子比值) 在 1.30 ~ 1.62 之间; 残留相中石榴子石矿物为铝质石榴子石, 具有高含量的 Fe、Al, 并含有一定量的 Mg 以及少量的 Mn、Ca, 表明该石榴子石主要属于铁铝榴石, 同时也代表铁铝榴石 - 镁铝榴石之间的连续固溶体; 残留相中磷灰石矿物以低的 CaO、高的 P₂O₅ 和 FeO 含量以及含有较高的 F、Cl 为特征, 而明显区别于实验初始物中加入的内蒙古三道沟透辉岩中的磷灰石 (SDG-2, 为氟磷灰石), 表明加入的氟磷灰石在不同程度部分熔融实验中已溶解, 而残留相中的磷灰石为新形成的磷灰石。在 850 °C 下含 1% Cl 的泥质岩部分熔融的残留相中, 沿磷灰石周围分布着大小为 1 ~ 4 μm 的极高突起的矿物(图 4), 因以不含 Si、Al、Na、K, 低的 Fe、Mg、Ca 含量, 高的 La₂O₃ (平均值为 11.64%)、Ce₂O₃ (平均值为 23.65%)、P₂O₅ (平均值为 23.50%) 含量为特征, 应是稀土磷酸盐矿物(表 3)。尽管其分析总量在 64.44% ~ 69.89% 范围内, 由于 EMPA 分析时缺少 Nd、Th 氧化物的标样, 无法定量分析矿物中的 Nd₂O₃、ThO₂ 含量, 但根据 EMPA 的能谱分析, 应是独居石矿物。

表 2 800 MPa 下泥质岩部分熔融形成的熔体比例及残留相矿物组合

Table 2 The degree of partial melting and mineral associations of residual phase by the partial melting of pelite at 800 MPa

实验编号	LS-26-004	LS-26-005	LS-26-006	LS-26-007	LS-26-008
温度(°C)	750	800	750	800	850
外加 Cl (%)	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0
熔体比例(体积比, %)	9	25	13	35	77
残留相组合	Gl、Gar、Apa、 Ilm、Bio	Gl、Gar、Apa、 Ilm、Bio	Gl、Gar、Apa、 Ilm、Bio、Mon	Gl、Gar、Apa、 Rut、Bio、Mon	Gl、Apa、Mon、Rut

注: Gl - 玻璃; Gar - 石榴子石; Apa - 磷灰石; Ilm - 钛铁矿; Bio - 黑云母; Mon - 独居石; Rut - 金红石。

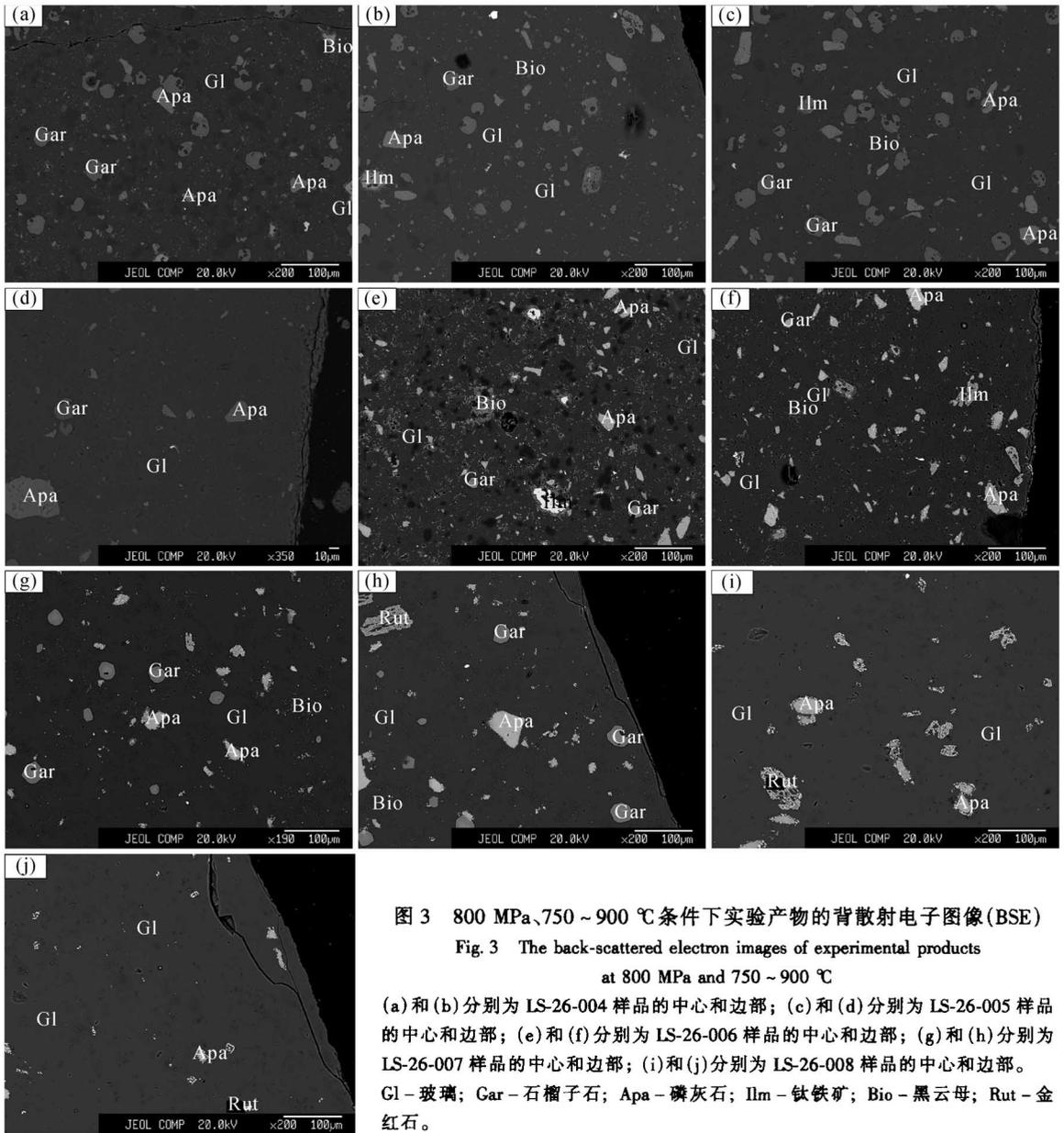


图 3 800 MPa、750 ~ 900 °C 条件下实验产物的背散射电子图像(BSE)

Fig. 3 The back-scattered electron images of experimental products at 800 MPa and 750 ~ 900 °C

(a) 和 (b) 分别为 LS-26-004 样品的中心和边部；(c) 和 (d) 分别为 LS-26-005 样品的中心和边部；(e) 和 (f) 分别为 LS-26-006 样品的中心和边部；(g) 和 (h) 分别为 LS-26-007 样品的中心和边部；(i) 和 (j) 分别为 LS-26-008 样品的中心和边部。Gl - 玻璃；Gar - 石榴子石；Apa - 磷灰石；Ilm - 钛铁矿；Bio - 黑云母；Rut - 金红石。

2.4 熔体相主要化学组成

由表 4 可知，泥质岩部分熔融形成的熔体相中 SiO₂ 分布于 66.26% ~ 69.92% 范围，Al₂O₃ 分布于 14.81% ~ 16.26% 范围，碱质含量 (K₂O + Na₂O) 变化于 4.91% ~ 6.34% 之间，总体显示 K₂O > Na₂O 特征；不同温度下实验产物熔体相的 ASI (铝饱和指数) 均大于 1.20，变化于 1.25 ~ 1.89 之间，A/NK (碱质指数) 均大于 1.70，主要分布于 1.72 ~ 2.47 范围。在 A/NK-ASI 图解中，不难看出，不同温度下由泥质板岩部分熔融形成的熔体相均属过铝质，并显示 ASI 与 A/NK 之间存在线性相关关系 (图 5)。

2.5 残留相石榴子石 REE 组成特征

由表 5 可知，在 750 °C、外加 0.5% Cl 的泥质岩实验体系中，残留相石榴子石中 REE 含量分布于 167.5 ~ 641.6 μg/g 较大范围，其中 La/Sm 为 0.19 ~ 3.15，La/Yb 为 0.21 ~ 8.27，Gd/Yb 为 1.68 ~ 3.74，Eu/Eu* 分布于 0.32 ~ 0.71 范围，显示较大的不均匀性；在 800 °C 下，石榴子石中 REE 含量分布于 198.9 ~ 483.0 μg/g 范围，La/Sm、La/Yb、Gd/Yb、Eu/Eu* 分别分布于 0.02 ~ 0.81、0.02 ~ 0.42、0.82 ~ 1.88 和 0.21 ~ 0.32 范围，同样指示 REE 在形成的残留相石榴子石中分布的不均匀

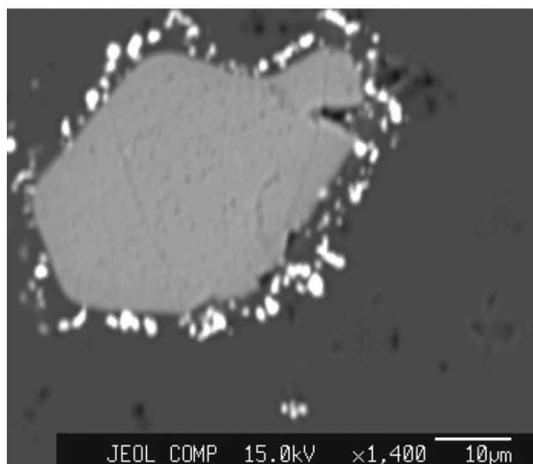


图 4 独居石的出溶结构的背散射电子图像 (BSE) (LS-26-008)

Fig. 4 The back-scattered electron image showing exsolution structure of monazite (LS-26-008)

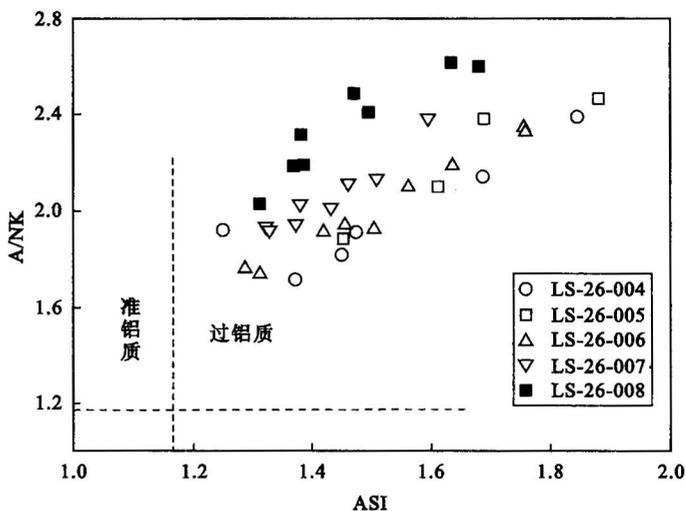


图 5 泥质岩部分熔融形成熔体的 A/NK-ASI 图解

Fig. 5 The diagram of A/NK vs. ASI for melts originated by partial melting of pelite

表 5 泥质岩 (LS-26) 经部分熔融所形成的残留相中石榴子石的 REE 含量 (µg/g)

Table 5 REE concentrations (µg/g) of garnet in residue produced by partial melting of pelite (LS-26)

实验编号	LS-26-004		LS-26-005		LS-26-006		LS-26-007	
测点数	7		5		5		5	
项目	代表性值	范围	代表性值	范围	代表性值	范围	代表性值	范围
La	21.69	8.61 ~ 34.72	23.95	0.48 ~ 23.95	107.18	31.29 ~ 107.18	1.16	0.42 ~ 2.87
Ce	43.39	22.72 ~ 83.09	51.88	4.19 ~ 51.88	196.52	63.73 ~ 196.52	6.34	1.91 ~ 17.52
Pr	6.82	5.23 ~ 13.87	7.92	1.94 ~ 7.92	22.76	7.57 ~ 22.76	1.89	0.86 ~ 4.42
Nd	43.86	28.57 ~ 93.97	45.65	14.55 ~ 45.65	95.25	30.22 ~ 95.25	21.44	10.22 ~ 41.68
Sm	28.93	8.78 ~ 69.93	29.49	19.38 ~ 38.41	31.16	7.07 ~ 31.16	19.45	11.37 ~ 27.64
Eu	5.21	2.43 ~ 12.07	2.80	2.42 ~ 3.28	3.61	2.85 ~ 3.73	2.53	1.07 ~ 3.73
Gd	50.49	12.52 ~ 96.62	46.44	27.19 ~ 51.28	60.83	9.83 ~ 60.83	42.19	29.95 ~ 49.79
Tb	7.34	1.62 ~ 14.10	9.83	5.22 ~ 9.83	13.45	2.07 ~ 13.45	10.45	7.92 ~ 11.86
Dy	53.42	10.61 ~ 96.38	88.33	41.81 ~ 88.33	119.73	19.16 ~ 119.73	86.50	62.56 ~ 99.23
Ho	10.42	2.06 ~ 19.07	20.52	9.04 ~ 20.52	34.07	5.45 ~ 34.07	24.44	18.40 ~ 28.46
Er	30.17	4.73 ~ 52.10	77.01	30.66 ~ 77.01	140.78	21.80 ~ 140.78	83.81	59.08 ~ 102.1
Tm	4.16	0.68 ~ 6.15	11.01	4.28 ~ 11.01	24.71	3.88 ~ 24.71	14.54	9.84 ~ 20.11
Yb	26.02	3.34 ~ 42.77	56.73	20.39 ~ 56.73	130.87	19.98 ~ 130.87	104.80	65.38 ~ 137.8
Lu	4.65	0.58 ~ 7.15	11.45	4.38 ~ 11.45	27.09	3.35 ~ 27.09	15.36	20.30
Y	3993	467.5 ~ 11550	3340	2491 ~ 5422	9955	1433 ~ 9955	7416	4124 ~ 9276
ΣREE	336.5	167.5 ~ 641.6	483.0	198.9 ~ 483.0	1008	243.4 ~ 1008	434.9	288.6 ~ 512.7
La/Sm	0.75	0.19 ~ 3.15	0.81	0.02 ~ 0.81	3.44	1.24 ~ 5.08	0.05	0.02 ~ 0.10
La/Yb	0.83	0.21 ~ 8.27	0.42	0.02 ~ 0.42	0.82	0.32 ~ 1.80	0.01	0.00 ~ 0.03
Gd/Yb	1.94	1.68 ~ 3.74	0.82	0.82 ~ 1.88	0.46	0.46 ~ 0.66	0.43	0.30 ~ 0.61
Eu/Eu*	0.42	0.32 ~ 0.71	0.23	0.21 ~ 0.32	0.25	0.25 ~ 1.09	0.27	0.18 ~ 0.34

注：代表性值表示代表性测点的 REE 分析数据。

性。REE 球粒陨石标准化分布模式显示残留相中石榴子石具有明显的 W 型 REE “四分组效应”，尤以第一段 La-Nd 最为显著，其次为第四段 Er-Lu (图 6a 至图 6b)；其 $TE_{1,4}$ 值主要分布于 0.79 ~ 0.83 和 0.77 ~ 0.84 范围 (表 6)。

在 750 °C、外加 1% Cl 的泥质岩实验体系中，

石榴子石中 REE 含量分布于 243.4 ~ 1008 µg/g 范围，其中 La/Sm 分布于 1.24 ~ 5.08 范围，La/Yb 分布于 0.32 ~ 1.80 范围，Gd/Yb 分布于 0.46 ~ 0.66 范围，Eu/Eu* 分布于 0.25 ~ 1.09 范围，也显示较大的不均匀性。石榴子石的 REE 球粒陨石标准化分布模式显示较为明显的 W 型 REE “四分组效应”，

表6 实验产物玻璃和残留石榴子石矿物中稀土“四分组效应”程度量化参数

Table 6 The quantitative parameters degree of REE “tetrad effects” between experimental products glass and residual phase garnet

参数	LS-26-004		LS-26-005		LS-26-006		LS-26-007		LS-26-008
	Gl	Gar	Gl	Gar	Gl	Gar	Gl	Gar	Gl
t1	1.05~1.09	0.70~0.82	1.03~1.24	0.76~0.86	1.04~1.08	0.88~1.00	0.98~1.02	0.96~1.11	0.98~1.03
t4	1.34~1.62	0.83~0.94	1.14~2.11	0.72~0.83	1.01~1.10	0.91~0.97	0.93~0.96	1.00~1.07	0.94~1.04
TE _{1,4}	1.19~1.31	0.79~0.83	1.13~1.61	0.77~0.84	1.02~1.07	0.91~0.98	0.97~1.03	1.01~1.06	0.97~1.05

注: t1 = ((Ce × Pr)_{CN} / (La × Nd)_{CN})^{0.5}; t4 = ((Tm × Yb)_{CN} / (Er × Lu)_{CN})^{0.5}; TE_{1,4} = (t1 × t4)^{0.5}; 下标 CN 代表球粒陨石标准化数值; Gl - 玻璃; Gar - 石榴子石。

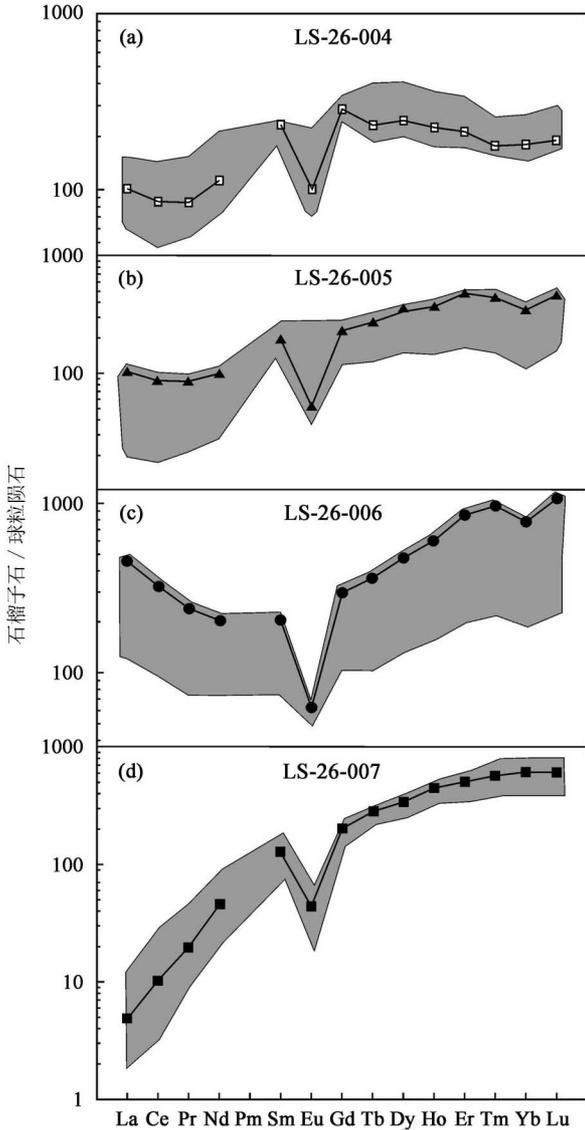


图6 实验产物残留石榴子石的REE球粒陨石标准化分布模式

Fig. 6 The chondrite-normalized REE patterns of garnets originated by partial melting of pelite (LS-26)

以第一段 La-Nd 明显 (图 6c); 其 TE_{1,4} 值主要分布于 0.91~0.98 范围 (表 6)。在 800 °C 下, 石榴子石中 REE 含量分布于 288.6~512.7 μg/g 范围, La/

Sm、La/Yb、Gd/Yb 和 Eu/Eu* 分别分布于 0.02~0.10、0.00~0.03、0.30~0.61 和 0.18~0.34 之间, 显示 REE 在形成的残留石榴子石中分布相对均匀。石榴子石的 REE 球粒陨石标准化分布模式显示左倾上凸型, 不发育 REE “四分组效应” (图 6d)。

2.6 残留相磷灰石 REE 组成特征

由表 7 可知, 在 750 °C、外加 0.5% Cl 的泥质岩实验体系中, 残留相磷灰石中 REE 含量为 48947 μg/g (平均值), 其中 La/Sm、La/Yb、Gd/Yb 和 Eu/Eu* 分别分布于 10.73~11.72、233.3~281.2、12.27~14.23 和 0.80~0.83 范围; 在 800 °C 下, 磷灰石中 REE 含量为 44423 μg/g (平均值), La/Sm、La/Yb、Gd/Yb 和 Eu/Eu* 分别分布于 9.60~11.17、227.3~243.4、12.69~16.16 和 0.81~0.84 范围。两者均指示 REE 在形成的残留相磷灰石中分布的均匀性。REE 球粒陨石标准化分布模式图显示残留相中磷灰石为富集 LREE 的右倾直线型 (图 7)。

在 750 °C、外加 1% Cl 的泥质岩实验体系中, 磷灰石中 REE 含量为 42277 μg/g (平均值), 其中 La/Sm、La/Yb、Gd/Yb、Eu/Eu* 分别分布于 10.33~10.91、34.35~37.50、12.72~13.91 和 0.86~0.90 范围; 在 800 °C 下, 磷灰石中 REE 含量为 54762 μg/g (平均值), 其中 La/Sm、La/Yb、Gd/Yb 和 Eu/Eu* 分别分布于 9.72~11.53、244.3~270.3、11.00~12.85 和 0.81~0.87 范围; 在 850 °C 下, 磷灰石中 REE 含量为 50077 μg/g (平均值), 其中 La/Sm、La/Yb、Gd/Yb 和 Eu/Eu* 分别分布于 9.71~10.63、233.0~255.4、11.62~14.02 和 0.76~0.89 范围; 三者均显示 REE 在形成的残留相磷灰石中分布相对均匀。REE 球粒陨石标准化分布模式图显示残留相中磷灰石为富集 LREE 的右倾直线型 (图 7)。

表 7 泥质岩 (LS-26) 经部分熔融所形成的残留相中磷灰石的 REE 含量 ($\mu\text{g/g}$)

Table 7 REE concentrations ($\mu\text{g/g}$) of apatite in residue produced by partial melting of pelite (LS-26)

实验编号	LS-26-004	LS-26-005	LS-26-006	LS-26-007	LS-26-008
测点数	5	5	5	5	5
La	11632	10154	9728	12757	10972
Ce	22792	20959	20381	26176	24642
Pr	2670	2408	2198	2908	2684
Nd	9612	8780	8068	10456	9511
Sm	1034	986.0	923.4	1180	1077.
Eu	213.7	203.2	192.7	240.4	216.5
Gd	615.2	577.7	478.9	633.9	601.1
Tb	42.28	39.32	35.77	45.85	40.79
Dy	179.5	167.5	142.6	191.6	174.3
Ho	27.28	25.96	22.51	28.78	27.88
Er	67.31	65.36	57.41	75.42	68.04
Tm	7.67	7.27	5.79	8.70	7.56
Yb	45.82	41.28	35.74	52.07	46.80
Lu	6.73	5.96	5.63	7.34	6.05
Y	822.6	771.1	678.5	1033	1096
Σ REE	48947	44423	42277	54762	50077
La/Sm	10.73 ~ 11.72	9.60 ~ 11.17	10.33 ~ 10.91	9.72 ~ 11.53	9.71 ~ 10.63
La/Yb	233.3 ~ 281.2	227.3 ~ 243.4	34.35 ~ 37.50	244.3 ~ 270.3	233.0 ~ 255.4
Gd/Yb	12.27 ~ 14.23	12.69 ~ 16.16	12.72 ~ 13.91	11.00 ~ 12.85	11.62 ~ 14.02
Eu/Eu*	0.80 ~ 0.83	0.81 ~ 0.84	0.86 ~ 0.90	0.81 ~ 0.87	0.76 ~ 0.89

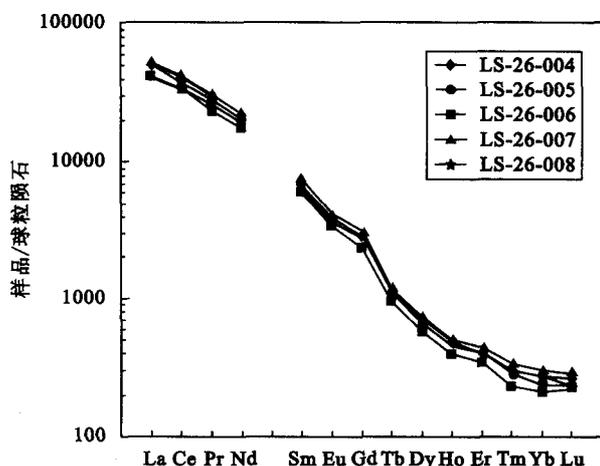


图 7 实验产物残留相磷灰石的 REE 球粒陨石标准化分布模式

Fig. 7 The chondrite-normalized REE patterns of apatite originated by partial melting of pelite (LS-26)

2.7 熔体相 REE 组成特征

由表 8 可知,在 750 $^{\circ}\text{C}$ 、外加 0.5% Cl 的泥质岩实验体系中,熔体相中 REE 含量分布于 426.7 ~ 1303 $\mu\text{g/g}$ 的较大范围,其中 La/Sm、La/Yb、Gd/Yb、Eu/Eu* 分别分布于 7.81 ~ 10.32、64.98 ~ 571.10、3.92 ~ 18.23 和 1.12 ~ 2.43 较大范围,指

示 REE 在泥质岩部分熔融形成的熔体相中分布极不均匀。在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下,熔体相中 REE 分布于 308.8 ~ 2977 $\mu\text{g/g}$ 之间,La/Sm、La/Yb、Gd/Yb 和 Eu/Eu* 分别分布于 3.70 ~ 8.68、60.64 ~ 955.68、2.36 ~ 31.98 和 0.77 ~ 3.45 范围,同样显示出 REE 在熔体相中分布的不均匀性。熔体相的 REE 球粒陨石标准化分布模式显示明显的 M 型 REE“四分组效应”现象,尤其以第四段 Er-Lu 较为明显 (图 8a 至图 8b); 其 $\text{TE}_{1,4}$ 值主要分布于 1.19 ~ 1.31 和 1.13 ~ 1.61 范围 (表 6)。

在 750 $^{\circ}\text{C}$ 、外加 1% Cl 的泥质岩实验体系中,熔体中 REE 含量分布于 356.4 ~ 3565 $\mu\text{g/g}$ 范围,其中 La/Sm、La/Yb、Gd/Yb 和 Eu/Eu* 分别分布于 6.63 ~ 10.43、40.62 ~ 422.3、2.58 ~ 21.49 和 0.76 ~ 3.28 范围,明显显示出熔体相中 REE 分布的不均匀性,REE 球粒陨石标准化分布模式显示右倾型,并具有弱的 M 型 REE“四分组效应” (图 8c); 其 $\text{TE}_{1,4}$ 值主要分布于 1.02 ~ 1.07 范围 (表 6)。

在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下,熔体相中 REE 含量分布于 523.2 ~ 609.3 $\mu\text{g/g}$ 范围,其中 La/Sm、La/Yb、Gd/Yb 和 Eu/Eu* 分别变化于 7.16 ~ 9.18、38.79 ~ 236.32、2.41 ~ 14.62 和 1.77 ~ 2.83 范围,显示出熔体相中 REE 分布的相对均匀性,其 REE 球粒陨

表8 泥质岩(LS-26)经部分熔融所形成的熔体相 REE 含量($\mu\text{g/g}$)Table 8 REE concentrations ($\mu\text{g/g}$) of glasses produced by partial melting of pelite (LS-26)

实验编号	LS-26-004		LS-26-005		LS-26-006		LS-26-007		LS-26-008	
测点数	10		12		9		10		10	
项目	代表性值	范围								
La	239.7	95.58 ~ 319.7	97.87	67.84 ~ 649.3	568.6	69.94 ~ 842.8	129.5	123.3 ~ 143.5	229.4	181.1 ~ 256.0
Ce	501.2	196.3 ~ 591.9	214.3	138.6 ~ 1333	1168	144.9 ~ 1675	257.7	237.5 ~ 282.8	463.1	368.7 ~ 517.6
Pr	55.19	23.34 ~ 69.56	23.77	15.39 ~ 151.6	120.3	15.80 ~ 179.8	27.55	25.65 ~ 29.96	48.93	38.04 ~ 55.60
Nd	185.6	76.97 ~ 257.5	79.60	55.51 ~ 671.4	437.9	52.10 ~ 651.4	101.3	91.73 ~ 109.8	187.8	141.0 ~ 213.1
Sm	23.24	12.20 ~ 36.13	15.98	9.37 ~ 99.57	60.27	9.47 ~ 84.55	15.72	13.47 ~ 18.75	27.81	23.21 ~ 30.69
Eu	8.02	5.97 ~ 10.26	7.78	6.66 ~ 16.72	12.80	5.89 ~ 14.95	8.69	7.46 ~ 9.67	10.66	9.93 ~ 11.16
Gd	7.65	5.23 ~ 22.41	3.81	3.81 ~ 38.72	26.21	4.12 ~ 42.89	8.11	6.86 ~ 9.74	15.80	12.00 ~ 20.36
Tb	0.67	0.43 ~ 1.55	0.45	0.39 ~ 3.04	2.50	0.52 ~ 3.65	1.00	0.44 ~ 1.29	1.84	1.39 ~ 2.04
Dy	2.49	2.33 ~ 6.43	1.77	1.77 ~ 14.48	11.43	3.34 ~ 16.74	4.46	3.74 ~ 5.41	9.85	9.32 ~ 10.85
Ho	0.42	0.23 ~ 0.99	0.27	0.10 ~ 2.35	1.68	0.57 ~ 2.50	0.76	0.46 ~ 1.24	1.79	1.42 ~ 1.99
Er	0.44	0.44 ~ 2.76	0.70	0.18 ~ 6.54	3.85	2.30 ~ 5.87	1.86	1.27 ~ 3.41	4.86	3.91 ~ 5.54
Tm	0.11	0.04 ~ 0.41	0.20	0.07 ~ 0.75	0.59	0.17 ~ 0.90	0.21	0.14 ~ 0.52	0.70	0.46 ~ 0.87
Yb	0.42	0.42 ~ 4.12	1.61	0.35 ~ 3.40	2.97	0.93 ~ 3.63	1.28	0.60 ~ 3.20	5.13	4.13 ~ 6.36
Lu	0.13	0.13 ~ 0.81	0.34	0.14 ~ 0.96	0.37	0.14 ~ 0.73	0.15	0.05 ~ 0.38	0.73	0.56 ~ 0.86
Y	100.2	69.04 ~ 235.2	51.71	48.65 ~ 421.9	505.6	171.2 ~ 638.6	183.9	158.8 ~ 280.9	410.0	86.39 ~ 455.6
Σ REE	1025	426.7 ~ 1303	448.5	308.8 ~ 2977	2455	356.4 ~ 3565	558.4	523.2 ~ 609.3	1008	796.6 ~ 1130
La/Sm	10.32	7.81 ~ 10.32	6.12	3.70 ~ 8.68	9.43	6.63 ~ 10.43	8.24	7.16 ~ 9.18	8.25	7.80 ~ 8.66
La/Yb	571.1	64.98 ~ 571.1	60.64	60.64 ~ 955.7	191.3	40.62 ~ 422.3	100.8	38.79 ~ 236.3	44.92	35.62 ~ 50.61
Gd/Yb	18.23	3.92 ~ 18.23	2.36	2.36 ~ 31.98	8.82	2.58 ~ 21.49	6.32	2.41 ~ 14.62	3.09	2.39 ~ 4.05
Eu/Eu*	1.84	1.12 ~ 2.43	3.05	0.77 ~ 3.45	0.98	0.76 ~ 3.28	2.35	1.77 ~ 2.83	1.54	1.23 ~ 1.76

注: 代表性值为代表性测点的 REE 分析数据。

石标准化分布模式显示右倾直线型, 与实验初始物(LS-26)的 REE 分布模式很相似, 不存在 REE“四分组效应”现象(图 8d); 在 850 °C 下, 熔体中 REE 含量分布于 796.6 ~ 1130 $\mu\text{g/g}$ 范围, 其中 La/Sm、La/Yb、Gd/Yb 和 Eu/Eu* 分别变化于 7.80 ~ 8.66、35.62 ~ 50.61、2.39 ~ 4.05 和 1.23 ~ 1.76 较小的范围, 显示出熔体相中 REE 分布更加均匀, 其 REE 球粒陨石标准化分布模式也显示右倾直线型, 不存在 REE“四分组效应”现象(图 8e)。

3 讨论

3.1 实验体系中 Cl 的质量平衡计算

本次泥质岩实验体系中由于含有较高的 Cl (LS-26-004 和 LS-26-005 实验体系含有 9450 $\mu\text{g/g}$ Cl, 而 LS-26-006、LS-26-007 和 LS-26-008 体系含有 14760 $\mu\text{g/g}$ Cl), 因此实验前后有关 Cl 的质量平衡计算对确定实验过程中是否存在岩浆挥发分相是至关重要的。

由于实验初始物双桥山群泥质岩(LS-26)、内蒙古三道沟的透辉岩中磷灰石(SDG-2)含有一定量的 Cl 以及本次实验中外加一定量的 NaCl 粉末, 因此实验体系中总 Cl 可表达为:

$$\text{Cl}_Q = m_{\text{Pelite}} \times C_1 + m_{\text{Apatite}} \times C_2 + m_{\text{NaCl}} \times C_3 \quad (1)$$

式中: Cl_Q 表示实验前 Cl 总质量, m_{Pelite} 、 m_{Apatite} 和 m_{NaCl} 分别是泥质岩、磷灰石和 NaCl 的质量, 而 C_1 、 C_2 和 C_3 分别是 Cl 在泥质岩、磷灰石和 NaCl 中的含量。

对于实验产物, 含 Cl 主要相包括所形成熔体相以及残留相中的黑云母、磷灰石矿物, 可表达为:

$$\text{Cl}_H = V_{\text{Gla}} \times \rho_{\text{Gla}} \times C_4 + V_{\text{Bio}} \times \rho_{\text{Bio}} \times C_5 + V_{\text{Apa}} \times \rho_{\text{Apa}} \times C_6 \quad (2)$$

式中: Cl_H 为实验后产物中 Cl 总质量; V_{Gla} 、 V_{Bio} 、 V_{Apa} 分别为实验产物中熔体、黑云母、磷灰石的体积; ρ_{Gla} 、 ρ_{Bio} 、 ρ_{Apa} 分别为熔体、黑云母、磷灰石端元矿物的密度; C_4 、 C_5 、 C_6 分别为 Cl 在熔体、黑云母、磷灰石中的含量。

根据上述计算公式(1)和(2), LS-26-004 实验前后 Cl 的质量平衡计算结果见表 9。由表 9 可知,

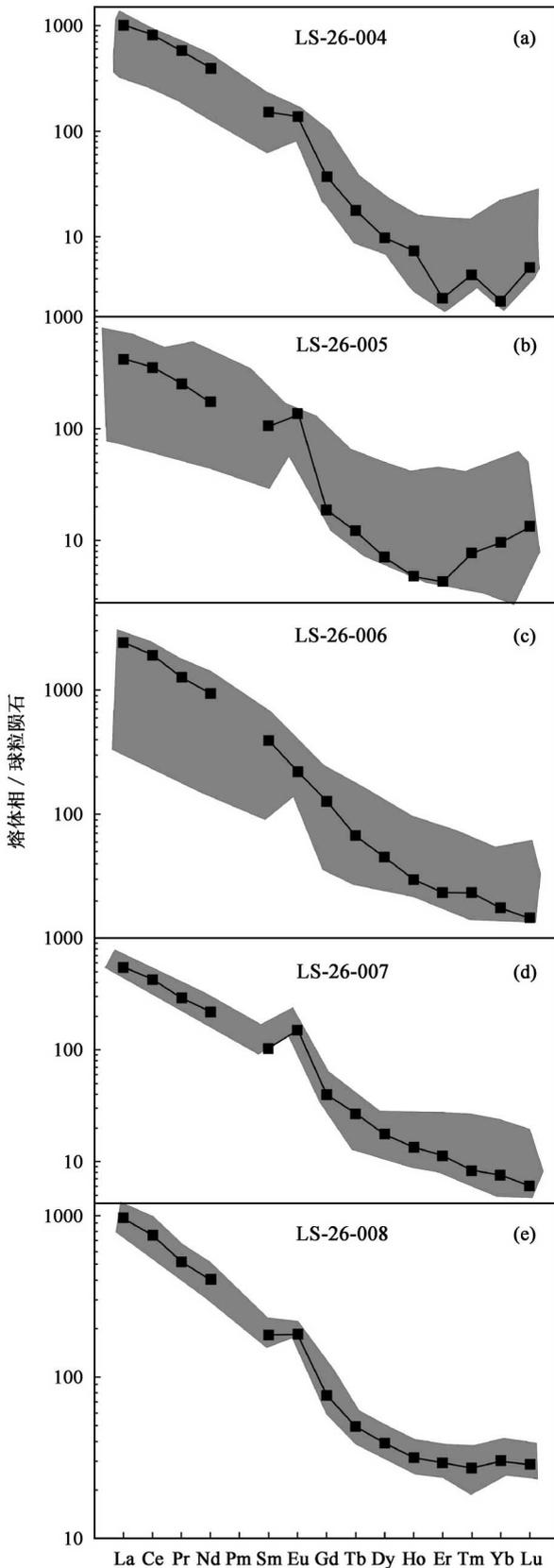


图 8 泥质岩 (LS-26) 经部分熔融形成的熔体相 REE 球粒陨石标准化分布模式

Fig. 8 The chondrite-normalized REE patterns of melts originated by partial melting of pelite (LS-26)

表 9 LS-26-004 部分熔融实验前后 Cl 的质量平衡计算
Table 9 Cl mass balance calculation before and after the partial melting of LS-26-004

m_{NaCl}	m_{Pelite}	$m_{Apatite}$	C_1	C_2	C_3	Cl_Q
1.70	206.53	11.77	0.27%	0.48%	60.68%	2.05
V_{Bio}	V_{Cla}	V_{Ape}	C_4	C_5	C_6	Cl_H
11.34	14.58	25.92	0.50%	0.75%	1.93%	2.04

注：质量单位 mg，体积单位 mm³。

LS-26-004 实验前后 Cl 的质量相差 0.01 mg，因此认为在该体系中实验前后 Cl 的质量是相等的，即没有岩浆挥发分相出现。由于本次泥质岩部分熔融实验装置是相同的，原则上本次泥质岩部分熔融实验过程中具有一致性，即所有泥质岩部分熔融实验前后 Cl 的质量都是相等的。

3.2 过铝质岩浆体系 REE“四分组效应”的可能机制

REE 被称为成岩成矿的“指纹”或“示踪剂”，因此其地球化学行为历来都是地球化学家研究的重点^[19]。REE 的球粒陨石标准化对原子序数作图 (增田 - 科尔图解) 的分布形式，为成岩成矿作用乃至地球行星演化提供了大量的信息。20 世纪 70 年代末，增田彰正等在海洋生物贝壳中发现了一种特殊的 REE 分布形式——REE“四分组效应”，即每 4 个 REE 为 1 组：La-Ce-Pr-Nd、Pm-Sm-Eu-Gd、Gd-Tb-Dy-Ho、Er-Tm-Yb-Lu，构成 4 条下凹曲线 (W 型)。随后在稀有金属花岗岩中也发现有 M 型“四分组效应”^[20-22]。近十年来，富挥发分的过铝质岩浆以及某些热液成因的岩石，其全岩和单矿物存在 REE“四分组效应”的报道越来越多^[1-8, 23-28]。对于这一地质现象的成因机制，目前普遍认为是高度演化的过铝质岩浆体系与富挥发分 (F、Cl) 流体相互作用的结果^[1-3, 7, 8]。但 Liu *et al.*^[5]对新疆阿尔泰 3 号伟晶岩系统矿物学、地球化学的研究发现，REE“四分组效应”在岩浆 - 热液过渡阶段之前已存在，与熔体 - 流体相互作用无直接联系，并推测形成伟晶岩的初始岩浆的 REE 地球化学特征可能继承于其母岩浆。最近，张辉等^[9]实验研究了 REE 在富磷过铝质熔体 / 流体相间的分配，提出了过铝质岩浆演化晚期的熔体 - 流体相互作用过程不可能是产生 REE“四分组效应”的根本机制。

磷灰石矿物对 REE 的选择性较弱，其 REE 球粒陨石标准化分布模式通常反映出全岩的 REE 分布模式^[10]。对比 S 型和 I 型花岗岩中磷灰石 REE 组成特征^[10, 29]，可以发现 S 型花岗岩中的磷灰石具有微弱的 REE“四分组效应”，而 I 型花岗岩中的磷灰

石的 REE 分布模式则为上凸的近平滑曲线。这表明 S 型和 I 型花岗岩的成岩过程存在差异。因此,张辉等^[9]提出富含 F、Cl 的沉积物部分熔融过程中(或在岩浆房中最初的演化阶段),REE 在岩浆挥发分相与熔体相间的分异可能是过铝质岩浆产生 REE“四分组效应”的机制。

本次实验研究表明,泥质岩小比例(<30%)部分熔融(LS-26-004、LS-26-005、LS-26-006)形成的熔体相中主元素和微量元素均显示明显的不均匀性,其 REE 分布模式显示弱的 M 型 REE“四分组效应”(图 7a 至图 7c);与之对应,残留相石榴子石 REE 球粒陨石标准化分布模式显示有明显的 W 型 REE“四分组效应”(图 6a 至图 6c)。当熔融程度大于 30% (LS-26-007 和 LS-26-008) 时,其主元素和微量元素随着温度的升高逐渐显示相对的均匀性,如在熔融比例达到 77% (LS-26-008) 时,熔体相的 REE 球粒陨石标准化分布模式显示右倾直线型,与实验初始物(LS-26)的 REE 分布模式很相似,不存在 REE“四分组效应”现象(图 7d 至图 7e);而与之相对应,残留相中石榴子石的 REE 球粒陨石标准化分布模式显示左倾上凸型,不发育 REE“四分组效应”(图 6d)。

因此,我们认为 S 型花岗岩中的 REE“四分组效应”现象很可能与泥质岩小比例部分熔融具有成因联系。由于 Cl 的质量平衡计算不支持泥质岩部分熔融形成过铝质花岗岩过程中存在岩浆挥发分相,据此我们初步认为 REE“四分组效应”是沉积物在部分熔融形成熔体的过程中,因实验体系的不平衡致使 REE 在残留相石榴子石及熔体相中不均匀分配造成的,这一特征很可能是过铝质岩浆体系产生 REE“四分组效应”的机制。

4 结 论

(1) 实验结果表明,在 800 MPa 条件下,泥质岩经不同程度部分熔融所形成的熔体为过铝质,其 ASI > 1.2(主要分布于 1.25 ~ 1.89 范围),随着实验温度增大,熔融程度显著增大;在相同的温度下,随着 Cl 含量的增大,熔融程度增大。泥质岩经小于 25% 的低程度部分熔融后的残留相矿物组合为黑云母 + 石榴子石 + 磷灰石 + 钛铁矿。当熔融程度为 35% 时,残留相矿物组合为黑云母 + 石榴子石 + 磷灰石 + 独居石 + 钛铁矿,独居石矿物围绕磷灰石分布,可能预示独居石是磷灰石的出溶产物。随着熔

融程度进一步增大(77%),出现磷灰石 + 金红石 + 独居石的矿物组合。泥质岩经高程度部分熔融所形成的花岗质熔体不显示 REE“四分组效应”现象,残留相石榴子石也不显示 REE“四分组效应”;泥质岩经由低程度的部分熔融(<25%),其形成的花岗质熔体显示弱的 M 型 REE“四分组效应”现象,而残留相石榴子石显示显著的 W 型 REE“四分组效应”现象。从实验前后 Cl 的质量平衡计算结果可知,本次实验并没有岩浆挥发分相的产生。由此,推断 S 型花岗岩中的 REE“四分组效应”现象很可能与泥质岩低程度部分熔融具有成因联系。

(2) 泥质岩低程度部分熔融(<25%)形成的熔体中 REE 含量分布于 308.8 ~ 3565 $\mu\text{g/g}$ 较大范围,显示较大的不均匀性,而残留相矿物石榴子石中 REE 含量变化于 167.5 ~ 1008 $\mu\text{g/g}$ 范围,也显示有明显的均匀性。据此我们初步认为沉积物在低程度部分熔融形成熔体的过程中,因体系的不平衡导致 REE 在残留相/熔体相中异常分配,这一特征很可能是过铝质岩浆产生 REE“四分组效应”的机制。

参考文献(References):

- [1] 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(3): 323 - 333.
- [2] 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(4): 409 - 412.
- [3] 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 suites [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(3/4): 489 - 508.
- [4] 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(1 - 4): 207 - 218.
- [5] Liu Cong-qiang, Zhang Hui. 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(1/2): 61 - 77.
- [6] 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.
Zhang Hui, Liu Cong-qiang. Tetrad effect of REE in apatites from pegmatite No.3, Altay, Xinjiang and its implications [J]. *Geochimica*, 2001, 30(4): 323 - 334 (in Chinese with English abstract).
- [7] Jahn Bor-ming, Wu Fuyuan, Capdevila R, Martineau F, Zhao Zhenhua, Wang Yixian. 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(4): 171 - 198.
- [8] Wu Fu-yuan, Sun De-you, Jahn Bor-ming, Wilde S. A Jurassic garnet-bearing granitic pluton from NE China showing tetrad REE patterns [J]. *J Asian Earth Sci*, 2004, 23(5): 731 - 744.
- [9] 张辉, 唐勇, 刘丛强, 陈剑锋. 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 [J]. *地学前缘*, 2009, 16(1): 114 - 124.
- Zhang Hui, Tang Yong, Liu Cong-qiang, Chen Jian-feng. An experimental study of REE partitioning between phosphorus-rich peraluminous melt and coexisting aqueous fluid at 1 kbar and 800 °C [J]. *Earth Sci Front*, 2009, 16(1): 114 - 124 (in Chinese with English abstract).
- [10] Sha Lian-kun, 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(22): 3861 - 3881.
- [11] 唐红峰, 刘丛强, 谢国刚. 区域变质作用中岩石的质量迁移和元素活动——以庐山双桥山群变泥质岩系为例 [J]. *地质论评*, 2000, 46(3): 245 - 254.
- Tang Hong-feng, Liu Cong-qiang, Xie Guo-gang. Mass Transfer and element mobility of rocks during regional metamorphism—A case study of metamorphosed pelites from the Shuangqiaoshan Group in Lushan [J]. *Geol Rev*, 2000, 46(3): 245 - 254 (in Chinese with English abstract).
- [12] 李营. 高温高压条件下泥质岩变质脱水作用的实验研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2006.
- Li Ying. Experimental study on dehydration of pelites under high-pressure and high-temperature conditions [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2006 (in Chinese with English abstract).
- [13] 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(5): 1017 - 1029.
- [14] 谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 69 - 70.
- Xie Hong-sen. Introduction to Material Science of the Earth Interior [M]. Beijing: Science Press, 1997: 69 - 70 (in Chinese).
- [15] 刘巍, 杜建国, 于泳, 白利平, 王传远. 六面顶压机高温高压弹性波速测量装置样品室温度梯度的校正 [J]. *高压物理学报*, 2003, 17(2): 95 - 100.
- Liu Wei, Du Jian-guo, Yu Yong, Bai Li-ping, Wang Chuan-yuan. Correction of temperature gradient in sample cell of pulse transmission experimental setup on multi-anvil high pressure apparatus [J]. *Chinese J High Press Phys*, 2003, 17(2): 95 - 100 (in Chinese with English abstract).
- [16] Patiño Douce A E, Beard J S. Dehydration-melting of biotite gneiss and quartz amphibolite from 3 to 15 kbar [J]. *J Petrol*, 1995, 36(3): 707 - 738.
- [17] Morgan G B VI, London D. Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses [J]. *Am Mineral*, 2005, 90(7): 1131 - 1138.
- [18] Liu Yongsheng, Hu Zhaochu, Gao Shan, Günther D, Xu Juan, Gao Changgui, Chen Haihong. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. *Chem Geol*, 2008, 257(1/2): 34 - 43.
- [19] 张本仁, 傅家谟. 地球化学进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 234 - 239.
- Zhang Ben-ren, Fu Jia-mo. Progress of Geochemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 234 - 239 (in Chinese).
- [20] 赵振华, 增田彰正, 夏巴尼 M B. 稀有金属花岗岩的稀土元素四分组效应 [J]. *地球化学*, 1992, 23(3): 221 - 233.
- Zhao Zhen-hua, Masuda A, Shabani M B. Tetrad effects of rare-earth elements in rare-metal granites [J]. *Geochimica*, 1992, 23(3): 221 - 233 (in Chinese with English abstract).
- [21] 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——以千里山和巴尔哲花岗岩为例 [J]. *中国科学(D 辑)*, 1999, 29(4): 331 - 338.
- Zhao Zhenhua, Xiong Xiaolin, Han Xiaodong. A discussion on the lanthanide tetrad effect of granite: Evidence from the Qianlishan and Baerze granites, China [J]. *Sci China (D)*, 1999, 29(4): 331 - 338 (in Chinese).
- [22] Masuda A, Kawakami O, Dohmoto Y, Takenaka T. Lanthanide tetrad effects in nature: Two mutually opposite types, W and M [J]. *Geochem J*, 1987, 21(3): 119 - 124.
- [23] 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(12): 2899 - 2905.
- [24] Akagi T, Nakai S, Shimizu H, Masuda A. Constraint 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(3): 139 - 148.
- [25] Liu Cong-qiang, Masuda A, Okada A, Yabuki S, Zhang Jing, Fan Zi-li. A geochemical study of loess and desert sand in northern China: Implications for continental crust weathering and composition [J]. *Chem Geol*, 1993, 106(3/4): 359 - 374.
- [26] Lee S-G, Masuda A, Kim H-S. An early Proterozoic leuco-granitic gneiss with the REE tetrad phenomenon [J]. *Chem Geol*, 1994, 114(1/2): 59 - 67.
- [27] 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(4): 213 - 230.
- [28] Irber W, Förster H J, Hecht L, Möller P, Morteani G. Experimental, geochemical, mineralogical and O-isotope constraints on the late-magmatic history of the Fichtelgebirge granites (Germany) [J]. *Geol Rundsch*, 2004, 86(suppl): 110 - 124.
- [29] 张绍立, 王联魁, 朱为方, 杨文金. 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, 16(1): 45 - 57.
- Zhang Shao-li, Wang Lian-kui, Zhu Wei-fang, Yang Wen-jin. Use of REE in apatites to distinguish the petrogeno-mineralization series of granitic rocks [J]. *Geochimica*, 1985, 16(1): 45 - 57 (in Chinese with English abstract).