

文章编号: 0379-1726(2001)04-0323-12

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

张辉, 刘丛强

(中国科学院地球化学研究所 矿床开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002)

**摘要:** 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(REE)和其他微量元素的ICP-MS分析结果表明, Y/Ho、Zr/Hf和Nb/Ta明显偏离球粒陨石中对应的比值, 并存在显著的REE“四分组效应”。REE“四分组效应”量化特征参数 $TE_{3,4}$ 主要与Y/Ho、Nb/Ta分异程度有关, 与 $\delta E_{II}$ 负异常演化程度相一致。锰铝榴石也呈现REE“四分组效应”和Y/Ho、Nb/Ta显著分异, 指示REE“四分组效应”是形成伟晶岩熔体的一个基本特征, 并不是由富LREE矿物(如独居石)和富HREE矿物(如石榴子石)结晶引起的残余熔体REE含量的异常变化, 其机制可能是富F、B和P的过铝质熔体与含水流体间相互作用。REE在流体相/熔体相的分配受温度、压力和流体相组成复合控制的综合结果。

**关键词:** REE“四分组效应”; 伟晶岩; 磷灰石; 元素分异; 新疆维吾尔自治区

**中图分类号:** P595

**文献标识码:** A

## 0 引言

近年来, 有关地质样品中存在稀土元素(REE)“四分组效应”的报道日益增多<sup>[1-13]</sup>。尽管McLennan<sup>[14]</sup>、Byrne *et al.*<sup>[15]</sup>对自然界存在REE“四分组效应”提出异议, 但越来越多的研究表明, 高度演化的过铝质岩浆和某些热液成因的岩石, 其全岩和单矿物均存在REE“四分组效应”, 并不是样品化学处理和分析误差以及采用不同物质标准化所引起的假象。对于产生REE“四分组效应”的机制, 有人认为是含REE副矿物, 如独居石<sup>[19, 16, 17]</sup>、磷灰石<sup>[14, 18]</sup>、石榴子石<sup>[17, 19]</sup>和磷钇矿<sup>[20]</sup>等的早期结晶导致残余熔体出现这种异常的REE分布模式。但Bau<sup>[9]</sup>和Irber<sup>[10]</sup>等则认为上述矿物结晶虽能获得REE分布模式在Nd、Gd和Ho-Er处不连续的现象, 但缺乏REE“四分组效应”曲线的最基本特征, 并且也无法解释矿物和岩石中均存在REE“四分组效应”这一情形, 由此提出高度演化过铝质岩浆体系中REE“四分组效应”的存在是熔体与含挥发分流

体相之间相互作用的结果<sup>[15]</sup>。

花岗伟晶岩是由花岗岩分异演化的残余岩浆固结形成的, 其主要特征是过铝质, 富含F、P、B和H<sub>2</sub>O等挥发分。已有的研究揭示, F、P、B和H<sub>2</sub>O等挥发分对伟晶岩岩浆演化<sup>[21, 22]</sup>、液相线和固相线温度<sup>[23]</sup>、硅酸盐熔体的粘度<sup>[24]</sup>、矿物结晶顺序<sup>[25]</sup>以及微量元素地球化学行为<sup>[26-28]</sup>起着重要的作用。研究典型伟晶岩样品, 不仅可以了解岩浆-热液过渡阶段一些基本的物理化学性质, 而且可以揭示熔体/流体相互作用中大离子亲石元素和高场强元素的分配特征。磷灰石是伟晶岩中普遍存在的REE寄主的副矿物, 由于其稳定的物理化学性质, 在水/岩相互作用过程中几乎不溶解<sup>[29]</sup>, 因此研究磷灰石矿物, 可提供原始岩浆的微量元素和REE组成以及熔体演化过程中元素演化和分异特征等重要的信息。

本文主要研究我国分异最完美的新疆阿尔泰可可托海3号伟晶岩脉中普遍存在的磷灰石矿物的REE分布特征和微量元素对Y/Ho、Zr/Hf和Nb/Ta比值, 其目的是证实REE“四分组效应”现象是否是稀有元素伟晶岩(过铝质富挥发分残余熔体)的一

收稿日期: 2000-10-16; 接受日期: 2001-03-07

基金项目: 国家杰出青年科学基金(49625304); 国家攀登计划项目(95-预-39); 国家自然科学基金(49903002)

作者简介: 张辉(1965-), 男, 副研究员, 稀土元素地球化学专业。

个最基本的特征以及揭示岩浆-热液过渡阶段的 REE 地球化学行为及其可能的控制因素。

## 1 样品描述和分析方法

### 1.1 岩体地质特征

新疆阿尔泰 3 号伟晶岩脉位于片麻状黑云母花岗岩体中的正变质岩——斜长角闪岩体内, 形成时代为华力西晚期<sup>[30]</sup>(2.2~2.65 亿 a)。3 号脉由岩钟状体和缓倾斜两部分组成, 其中缓倾斜部分在地表没有出露, 呈北窄南宽向南西倾斜的扇形体, 走向 300°, 南北长 2.16 km, 东西最宽 1.6 km; 岩钟状体部分整体向东北倾斜, 倾角 75°~90°, 南北长达 250 m, 东南最宽约 150 m, 具典型同心环带状构造。3 号伟晶岩脉从外向内可分为 9 个结构带: 文象变文象伟晶岩带(I)、糖粒状钠长石巢体带(II)、块体微斜长石带(III)、白云母-石英巢体带(IV)、叶钠长石-锂辉石带(V)、石英-锂辉石带(VI)、白云母-薄片状钠长石带(VII)、薄片状钠长石-锂云母带(VIII)、核部块体微斜长石带(IX<sub>1</sub>)和核部块体石英带(IX<sub>2</sub>)<sup>[31-34]</sup>。3 号脉与围岩斜长角闪岩的接触带有 1~2 cm 厚的冷凝边(细晶岩), 向内大多发育有数厘米厚的石英、云母、黑色电气石和长石矿物垂直冷凝边生长的梳状构造, 局部地方梳状构造不发育, 由电气石化伟晶岩直接与文象变文象伟晶岩带(I)相连。在脉的外接触带斜长角闪岩内则有不同程度的锂蓝闪石化、铯黑云母化、白云母化、电气石化、萤石化蚀变带以及厚约 0.5~3 m 的 Li、Rb、Cs、F 和 B 等的分散晕<sup>[32]</sup>。

### 1.2 样品描述

本文所研究的磷灰石均采自岩钟体部分的文象变文象伟晶岩带(I)、糖粒状钠长石巢体带(II)、块体微斜长石带(III)、白云母-石英巢体带(IV)、叶钠长石-锂辉石带(V)、石英-锂辉石带(VI)、白云母-薄片状钠长石带(VII)和核部块体微斜长石带(IX<sub>1</sub>)。石榴子石样品采自糖粒状钠长石巢体带(II)和白云母-石英巢体带(IV)。由于薄片状钠长石-锂云母带(VIII)早已剥离, 在矿堆中也未找到磷灰石矿物, 因此对其成因本文不加评述。15 个磷灰石和 2 个石榴子石矿物的形态、矿物共生组合以及围岩斜长角闪岩和伟晶岩冷凝边样品描述分别列于表 1。

表 1 新疆可可托海 3 号伟晶岩脉各结构带磷灰石和石榴子石样品描述

Table 1 Description of apatites and garnets collected from the individual structural zones, pegmatite No. 3, Altay

结构带	样品编号	矿物形态	矿物共生组合
磷灰石			
I	Kp03-161 Kp03-308	他形	绿柱石、石英、微斜长石
II	Kp03-6 Kp03-71 Kp03-104	他形	绿柱石、锰铝榴石、石英、钠长石
III	Kp03-110 Kp03-309	他形	微斜长石
IV	Kp03-151 Kp03-153 Kp03-310	他形	绿柱石、锰铝榴石、石英、白云母、黑电气石
V	Kp03-311	他形	钠长石、锂辉石、石英
VI	Kp03-312 Kp03-313	他形	石英、锂辉石、钠长石
VII	Kp03-314	他形	白云母、钠长石
IX	Kp03-138	他形	微斜长石
锰铝榴石			
II	Kp03-71	自形	磷灰石、绿柱石、石英、钠长石
IV	Kp03-153		磷灰石、石英、白云母、钠长石
冷凝边	Kp03-303	厚 1~2 cm, 细粒花岗结构, 主要矿物为石英、钠长石、白云母	
围岩	Kp03-301	斜长角闪岩, 离伟晶岩冷凝边垂直距离约 30 m, 弱蚀变围岩	
	Kp03-302	斜长角闪岩, 紧接伟晶岩冷凝边, 垂直距离约 0.2 m, 强蚀变围岩	

### 1.3 分析方法

样品经手选后(纯度达到约 90%), 用不锈钢捣钵破碎至粒级为 0.28~0.18 mm 之间。样品在 5% HF 溶液和用超声波清洗仪各清洗 30~40 min, 以除去矿物表面蚀变和吸附物质, 经放置阴干后在双目镜下挑选, 确保样品纯度在 99% 以上。所有样品在玛瑙研钵中碾碎至过 200 目筛, 等份试样分别用于化学成分、挥发分含量、REE 和微量元素分析。矿物和岩石湿化学分析在中国科学院地球化学研究所分析室完成, 磷灰石的挥发分 F、Cl 和 OH 含量由中国科学院广州地球化学研究所分析室完成。F 的测定: 准确称取 0.25 g 试样于镍坩埚中碱熔, 定量水取, 澄清后取清液 10 mL, 加入 30% 柠檬酸钠 10 mL 和 1~2 滴溴甲酚紫指示剂, 用 1:1 硫酸调至溶液紫色退去再过量一滴。用氟离子选择电极法测其电位(RD 约 5%)。Cl 的测定: 准确称取 0.5 g 试样于 25 mL 比色管中, 加 30% HNO<sub>3</sub> 7.5 mL 和数滴过氧化氢, 放入沸水浴中加热 30 min, 冷却, 用去离子水

稀释至刻度,摇匀澄清。取清液,用硫氢酸汞分光法比色测定(RD 约 5%)。OH 的测定:经 110 °C 下除去吸附水后,用平非耳特管法测定矿物中的结构水,换算成 OH (RD 约 10%)。所有样品的 REE 和其他微量元素分析由中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放实验室用 ICP-MS 完成,样品处理方法和测试条件已有报道<sup>[35]</sup>。本次测试以 AMH-1 和 NBS-1633a 为参考标样,其实测值、推荐值和计算的相对标准偏差(RSD)分别列于表 2。15 个 REE 元素的 RSD 均小于 5%,而其他的高场强元素(Zr, Hf, Nb, Ta)RSD 小于 10%,且多次分析结果重现性很好。

表 2 AMH-1 和 NBS-1633a 参考样品 ICP-MS 分析结果( $\mu\text{g/g}$ )及相对偏差 RSD(%)

Table 2 Results ( $\mu\text{g/g}$ ) and relative standard deviation (%) of two reference materials determined by ICP-MS

元素	AMH-1			NBS-1633a		
	测定值	推荐值 <sup>[36]</sup>	RSD	测定值	推荐值 <sup>[36]</sup>	RSD
La	15.31	15.87	-3.55	78.43	79.1	-0.85
Ce	33.14	33.03	0.34	163.32	168.3	-2.96
Pr	3.98	4.21	-5.46	18.76	19.3	-2.79
Nd	17.27	17.69	-2.38	76.71	75.7	1.34
Sm	3.56	3.68	-3.32	15.98	16.8	-4.88
Eu	1.12	1.16	-3.45	3.68	3.58	2.71
Gd	3.28	3.34	-1.68	14.54	15.2	-4.37
Tb	0.50	0.51	-2.94	2.62	2.53	3.56
Dy	2.86	2.84	0.56	16.01	15.3	4.64
Ho	0.55	0.57	-3.86	3.12	3.21	-2.80
Er	1.48	1.52	-2.37	8.15	8.45	-3.59
Tm	0.20	0.21	-4.76	1.19	1.2	-0.67
Yb	1.37	1.37	-0.07	7.51	7.5	0.11
Lu	0.22	0.21	4.29	1.10	1.075	2.51
Y	15.70	16.44	-4.50	85.37	86	-0.74
Zr	141.26	146	-3.25	229.03	240	-4.57
Hf	4.05	3.7	9.43	6.87	7.29	-5.80
Nb	7.71	8.32	-7.37	29.06	30	-3.15
Ta	0.568	0.64	-11.25	1.854	1.93	-3.94
Sr	553.868	545.4	1.55	834.254	835	-0.09

## 2 分析结果

### 2.1 磷灰石矿物的化学组成

各带磷灰石湿化学分析结果表明(表 3),磷灰石主要成分 CaO 和  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量变化较小,分别为

43.3% ~ 45.2% 和 38.91% ~ 41.91%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量变化不大,主要集中在 0.23% ~ 0.40% 范围内。碱质( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ )含量较低(小于 0.5%),主要集中在 0.1% ~ 0.3% 范围内,且以  $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{O}$  为特征。挥发分 F 含量相对变化较小(2.98% ~ 3.49%),Cl 含量极低(小于 0.05%),OH 含量从 I 带到 IX 带显示逐渐增大的趋势(0.40% ~ 0.86%),但其中 II、III 和 IV 带具有较高的 OH 含量,平均分别为 0.59%、0.66% 和 0.68%。利用 Minpet 2.0 程序,根据 26 个氧原子进行的磷灰石化学结构式计算表明,Ca 位主要置换元素为 Ti、Al、Fe、Mn、Sr、Na、K、Li、REE 和 Si,其中 Mn 是 Ca 位的最主要的置换元素;部分 Si 取代四面体中的 P,而阴离子位主要由 F 和 OH 占据(表 4)。结合磷灰石傅立叶红外光谱数据,排除磷灰石中存在  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的可能,由此判定所分析的磷灰石均为羟氟锰磷灰石。II 和 IV 带石榴子石主要组分含量: $\text{SiO}_2$  为 35.7% ~ 37.9%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  为 22.0% ~ 22.5%、MnO 为 21.9% ~ 23.7%、FeO 为 5.1% ~ 5.2%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为 8.9% ~ 9.9%、CaO 为 0.3%、为锰铝榴石,其中  $\text{Mn}^{2+}$  已有相当一部分被  $\text{Fe}^{2+}$  所置换。

### 2.2 磷灰石和石榴子石矿物的 REE 组成特征

3 号伟晶岩脉各结构带磷灰石和 2 个锰铝榴石矿物以及围岩斜长角闪岩和伟晶岩冷凝边全岩的 REE 含量列于表 5。所分析磷灰石中 REE 含量分布在 16.0 ~ 3 038.4  $\mu\text{g/g}$  较大的范围内,I 带磷灰石具有最大的 REE 含量(0.30%),其次是 III 带的磷灰石(0.28%)、II 带磷灰石具有较高和均匀的 REE 含量(0.12% ~ 0.14%),而 IV 带中的一个磷灰石具有最低的 REE 含量(16  $\mu\text{g/g}$ );从 I 带到核部,磷灰石中 REE 含量总体上存在逐渐降低的趋势。并且存在如下规律,即 REE 含量较高(大于 0.1%)的磷灰石具有极大的 Eu 亏损( $\delta\text{Eu} < 0.09$ ,图 1)。所有磷灰石的 REE 分布模式在 Nd-(Pm) Sm、Gd、Ho-Er 明显不连续(最低点),数据点连线构成平滑的凸型曲线,即“M 型效应”(图 2)。I 带中的一个磷灰石样品几乎无 Eu 异常( $\delta\text{Eu} = 1.07$ ),但另一个样品以及 II 带所有的磷灰石、III 带和 IV 带中的部分磷灰石具极大 Eu 亏损( $\delta\text{Eu} = 0.04 \sim 0.09$ )。

锰铝榴石样品具有低的 REE 含量(13.0 ~ 15.3  $\mu\text{g/g}$ ),其球粒陨石标准化 REE 分布模式也存在典型的 REE“四分组效应”,且是 HREE 部分尤为富集(图 3a)。

表 3 新疆阿尔泰可可托海 3 号伟晶岩脉各结构带磷灰石化学分析结果 (%) (15 个样品)

Table 3 Chemical compositions (%) of 15 apatites from pegmatite No. 3, Altay, determined by wet chemical analysis

结构带 样品编号	I			II			III			IV			V			VI			VII			IX						
	Kp03-161	Kp03-308	Kp03-6	Kp03-71	Kp03-104	Kp03-110	Kp03-309	Kp03-151	Kp03-153	Kp03-310	Kp03-311	Kp03-312	Kp03-313	Kp03-314	Kp03-138	Kp03-314	Kp03-313	Kp03-312	Kp03-311	Kp03-310	Kp03-309	Kp03-151	Kp03-153	Kp03-310	Kp03-311	Kp03-312	Kp03-313	Kp03-314
SiO <sub>2</sub>	5.08	1.65	2.64	4.38	2.32	2.03	0.99	3.71	3.75	2.01	3.2	4.31	4.43	3.93	2.38	3.93	4.43	4.31	3.2	2.01	3.71	3.75	2.01	3.2	4.31	4.43	3.93	2.38
TiO <sub>2</sub>	0.16	0.37	0.15	0.15	0.43	0.42	0.36	0.42	0.00	0.17	0.02	0.01	0.16	0.36	0.01	0.36	0.42	0.01	0.02	0.17	0.42	0.00	0.17	0.02	0.01	0.16	0.36	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.52	0.23	0.32	0.39	0.41	0.35	0.28	0.34	0.36	0.23	0.28	0.23	0.28	0.19	0.35	0.19	0.35	0.23	0.28	0.23	0.28	0.34	0.36	0.23	0.23	0.28	0.19	0.35
FeO <sup>(1)</sup>	0.22	0.43	0.46	0.31	0.44	0.59	0.68	0.14	0.20	0.59	0.32	0.32	0.34	0.22	0.17	0.22	0.34	0.32	0.32	0.59	0.68	0.14	0.20	0.32	0.32	0.34	0.22	0.17
MnO	3.77	4.98	6.40	6.06	6.55	7.40	5.78	5.93	4.84	6.65	4.84	4.58	4.31	3.81	4.76	4.58	4.31	4.58	4.84	6.65	5.93	4.84	4.84	4.84	4.58	4.31	3.81	4.76
CaO	44.8	45.2	44.0	43.7	44.3	44.1	44.9	44.8	44.7	43.3	44.8	43.8	43.9	44.8	44.3	43.9	43.8	43.9	44.8	44.9	44.8	44.7	44.7	44.8	43.8	43.9	44.8	44.3
Na <sub>2</sub> O	0.14	0.12	0.10	0.33	0.07	0.05	0.12	0.15	0.16	0.07	0.10	0.16	0.13	0.13	0.09	0.13	0.13	0.16	0.10	0.07	0.12	0.15	0.16	0.10	0.16	0.13	0.13	0.09
K <sub>2</sub> O	0.12	0.03	0.03	0.05	0.01	0.01	0.03	0.07	0.03	0.03	0.08	0.06	0.05	0.11	0.07	0.05	0.05	0.06	0.08	0.03	0.07	0.03	0.03	0.08	0.06	0.05	0.11	0.07
Li <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup>	0.03	0.00	0.05	0.06	0.05	0.02	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.064	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.03	0.03	0.064
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40.47	40.92	39.93	38.91	40.25	39.66	40.78	39.30	39.69	40.85	40.13	40.3	40.9	40.55	41.91	40.3	40.9	40.3	40.13	40.85	39.30	39.69	40.85	40.13	40.3	40.9	40.55	41.91
F <sup>(1)</sup>	n.d. <sup>(4)</sup>	3.12	3.37	3.21	3.35	3.33	3.20	3.49	3.32	3.09	3.21	2.98	3.21	3.30	3.30	2.98	3.21	2.98	3.21	3.09	3.49	3.32	3.09	3.21	2.98	3.21	3.30	3.30
-O = F	/	-1.31	-1.41	-1.35	-1.41	-1.40	-1.34	-1.46	-1.39	-1.30	-1.35	-1.25	-1.35	-1.38	-1.38	-1.25	-1.35	-1.25	-1.35	-1.34	-1.46	-1.39	-1.30	-1.35	-1.25	-1.35	-1.38	-1.38
Cl	n.d.	0.01	0.04	0.009	0.017	0.025	0.014	0.008	0.012	0.005	0.013	0.016	0.003	0.015	0.046	0.016	0.003	0.016	0.013	0.005	0.008	0.012	0.005	0.013	0.016	0.003	0.015	0.046
OH	n.d.	0.40	0.58	0.62	0.58	0.87	0.45	0.80	0.73	0.51	0.44	0.53	0.49	0.43	0.86	0.53	0.49	0.53	0.44	0.51	0.80	0.73	0.51	0.44	0.53	0.49	0.43	0.86
烧失量 <sup>(5)</sup>	1.50	1.67	1.74	1.91	1.73	1.95	1.73	1.55	1.95	1.69	1.80	1.96	1.56	1.33	1.85	1.96	1.56	1.96	1.80	1.69	1.55	1.95	1.69	1.80	1.96	1.56	1.33	1.85
总量	96.81	97.82	98.40	98.74	99.10	99.41	97.97	99.28	98.38	97.90	97.88	98.01	98.41	97.80	98.78	98.01	98.41	98.01	97.88	97.90	99.28	98.38	97.90	97.88	98.01	98.41	97.80	98.78

注: (1) 点状含量; (2) 由 TCP-MS 测定的结果经换算得到的氟化物含量; (3) 挥发分 F、Cl 和 OH 由中国科学院广州地球化学研究所高思登测定, 其他各项均由中国科学院地球化学研究所李森萍完成; (4) 因样品量不够, 未能进行挥发分含量测定; (5) 950 °C 时测定的值, 已减去磷灰石阴离子团 F、Cl 和 OH 的含量。

表 4 以单位晶胞 26 个氧计算的 3 号伟晶岩脉磷灰石结构中各元素的原子数

Table 4 Elements of apatites from pegmatite No. 3, calculation based on 26 oxygens in unit cell

结构带 样品编号	I			II			III			IV			V			VI			VII			IX						
	Kp03-161	Kp03-308	Kp03-6	Kp03-71	Kp03-104	Kp03-110	Kp03-309	Kp03-151	Kp03-153	Kp03-310	Kp03-311	Kp03-312	Kp03-313	Kp03-314	Kp03-138	Kp03-314	Kp03-313	Kp03-312	Kp03-311	Kp03-310	Kp03-309	Kp03-151	Kp03-153	Kp03-310	Kp03-311	Kp03-312	Kp03-313	Kp03-314
Si	0.85	0.28	0.45	0.75	0.40	0.35	0.17	0.63	0.64	0.45	0.55	0.74	0.75	0.67	0.40	0.67	0.75	0.74	0.55	0.45	0.17	0.64	0.45	0.55	0.74	0.75	0.67	0.40
Ti	0.02	0.05	0.02	0.02	0.06	0.05	0.05	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.02	0.05	0.05	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00
Al	0.10	0.05	0.06	0.08	0.08	0.07	0.06	0.07	0.07	0.05	0.06	0.05	0.06	0.04	0.07	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.07	0.07	0.06	0.05	0.06	0.04	0.07
Fe	0.03	0.06	0.07	0.04	0.06	0.08	0.10	0.02	0.03	0.09	0.05	0.05	0.05	0.03	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05	0.09	0.05	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05	0.03	0.02
Mn	0.54	0.73	0.93	0.88	0.95	1.07	0.85	0.85	0.70	0.97	0.71	0.66	0.62	0.55	0.68	0.66	0.62	0.66	0.71	0.97	0.85	0.70	0.97	0.71	0.66	0.62	0.55	0.68
Ca	8.05	8.36	8.11	8.01	8.11	8.10	8.34	8.13	8.17	8.02	8.26	8.01	7.93	8.16	8.00	8.01	7.93	8.01	8.26	8.02	8.34	8.13	8.17	8.02	8.01	7.93	8.16	8.00
Na	0.05	0.04	0.03	0.11	0.02	0.02	0.04	0.05	0.05	0.02	0.03	0.05	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04	0.05	0.03	0.02	0.04	0.05	0.05	0.03	0.05	0.04	0.04	0.03
K	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02
Li	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
REE	0.003	0.025	0.010	0.010	0.011	0.003	0.023	0.0001	0.008	0.002	0.01	0.004	0.006	0.002	0.006	0.004	0.006	0.004	0.01	0.002	0.002	0.008	0.002	0.01	0.004	0.006	0.002	0.006
P	5.75	5.98	5.81	5.64	5.82	5.75	5.99	5.63	5.73	5.98	5.84	5.83	5.84	5.84	5.98	5.83	5.84	5.83	5.84	5.98	5.99	5.73	5.98	5.84	5.83	5.84	5.84	5.98
F	1.65	1.70	1.83	1.74	1.81	1.80	1.76	1.87	1.79	1.69	1.75	1.61	1.71	1.77	1.76	1.61	1.71	1.61	1.75	1.69	1.76	1.87	1.79	1.69	1.61	1.71	1.77	1.76
Cl	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
OH	0.24	0.24	0.35	0.37	0.35	0.53	0.28	0.48	0.44	0.31	0.27	0.32	0.29	0.26	0.51	0.32	0.29	0.32	0.27	0.31	0.28	0.44	0.44	0.31	0.27	0.32	0.26	0.51
Ca 位	9.68	9.61	9.70	9.92	9.70	9.75	9.64	9.82	9.68	9.52	9.69	9.58	9.49	9.56	9.24	9.58	9.49	9.58	9.69	9.52	9.64	9.82	9.68	9.52	9.69	9.58	9.49	9.56
P 位	5.75	5.98	5.81	5.64	5.82	5.75	5.99	5.63	5.73	5.98	5.84	5.83	5.84	5.84	5.98	5.83	5.84	5.83	5.84	5.98	5.99	5.73	5.98	5.84	5.83	5.84	5.84	5.98
阴离子团	1.88	1.95	2.20	2.11	2.17	2.34	2.04	2.35	2.23	2.00	2.02	1.93	2.00	2.04	2.28	1.93	2.00	1.93	2.02	2.00	2.04	2.23	2.00	2.02	1.93	2.00	2.04	2.28

表 5 新疆阿尔泰可可托海 3 号伟晶岩脉各结构带磷灰石、锰铝榴石和围岩样品 REE 和其他微量元素含量 ( $\mu\text{g/g}$ )

Table 5 Contents ( $\mu\text{g/g}$ ) of REE and other trace elements of apatites, apessartites and country rocks from pegmatite No. 3, Altay, determined by ICP-MS

样品 编号	磷 灰 石														锰 铝 榴 石														围 岩													
	Kp03-161	Kp03-308	Kp03-6	Kp03-71	Kp03-104	Kp03-110	Kp03-309	Kp03-151	Kp03-153	Kp03-310	Kp03-311	Kp03-312	Kp03-313	Kp03-314	Kp03-138	Kp03-71	Kp03-153	Kp03-301	Kp03-302	Kp03-303																						
La	72.83	395.14	333.39	368.32	404.07	177.96	440.86	4.27	361.81	116.90	173.00	88.31	118.49	46.46	132.70	0.34	0.45	0.62	0.67	2.91																						
Ce	119.64	1 057.11	562.00	555.65	626.27	137.65	1 041.06	5.73	373.79	92.07	299.37	133.87	191.04	62.46	197.29	3.48	1.26	1.55	1.60	4.14																						
Pr	10.27	115.86	41.47	38.53	45.15	6.75	99.50	0.32	28.07	4.91	26.47	10.44	15.71	4.43	14.81	0.04	0.05	0.21	0.18	0.50																						
Nd	25.67	315.98	71.80	61.89	73.11	14.12	242.59	0.39	43.62	8.64	67.84	24.55	37.20	10.03	31.50	0.00	0.10	0.91	0.79	1.54																						
Sm	8.95	140.93	20.74	16.80	20.74	4.08	94.80	0.21	11.91	3.42	26.91	8.12	13.83	4.02	12.26	0.06	0.08	0.33	0.22	0.41																						
Eu	2.77	1.51	0.39	0.25	0.35	0.33	1.22	0.00	0.32	0.21	1.15	0.54	0.85	0.23	0.52	0.00	0.00	0.22	0.17	0.23																						
Gd	7.07	114.37	13.80	12.54	14.26	3.42	71.91	0.22	9.53	2.82	24.18	7.65	12.51	3.63	9.89	0.04	0.09	0.45	0.27	0.42																						
Tb	2.37	34.23	4.81	4.38	5.08	1.02	23.01	0.10	2.98	0.83	8.60	2.66	4.32	1.28	3.84	0.05	0.07	0.10	0.06	0.10																						
Dy	13.72	141.30	24.13	21.71	25.66	4.82	100.73	0.51	13.88	3.86	51.18	15.74	26.82	6.63	21.53	0.51	0.54	0.56	0.36	0.46																						
Hol	1.99	11.57	2.39	2.16	2.52	0.46	9.00	0.05	1.35	0.41	7.53	2.33	3.99	0.80	2.95	0.10	0.10	0.12	0.07	0.09																						
Er	6.19	19.72	5.52	4.99	6.01	0.95	18.17	0.10	2.99	0.74	23.73	8.19	12.66	2.29	9.33	0.50	0.40	0.29	0.22	0.21																						
Tm	1.55	2.42	1.06	0.94	1.09	0.15	2.81	0.03	0.55	0.12	5.46	2.07	3.22	0.50	2.25	0.17	0.16	0.05	0.04	0.04																						
Yb	15.53	14.09	7.99	6.90	9.00	1.05	17.96	0.20	3.93	0.72	51.62	22.15	32.82	4.43	24.34	1.86	2.08	0.26	0.27	0.25																						
Lu	2.17	1.26	0.83	0.70	0.87	0.09	1.78	0.02	0.35	0.08	6.77	3.19	4.46	0.55	3.36	0.33	0.29	0.05	0.04	0.04																						
$\lambda$	114.91	672.94	185.72	172.99	203.98	34.23	599.97	3.87	113.77	25.44	403.00	144.79	238.70	52.81	211.44	7.81	7.34	3.14	2.50	3.12																						
Zr	3.80	0.85	6.47	18.20	8.18	5.69	2.21	9.83	11.37	1.40	2.81	12.36	6.56	6.37	4.25	14.86	13.57	5.54	24.77	2.46																						
Hf	0.19	0.85	0.28	1.09	0.31	0.15	0.61	0.36	0.70	0.08	0.42	0.61	0.30	0.30	0.26	1.07	1.05	0.22	1.40	0.15																						
Nb	1.56	0.36	0.23	6.12	0.22	0.09	0.23	1.26	4.92	0.99	0.84	2.21	0.43	1.35	0.06	5.39	5.46	0.29	4.38	9.92																						
Ta	0.82	0.48	0.13	5.86	0.15	0.04	0.21	1.59	5.47	0.59	1.50	4.78	2.22	4.60	0.16	4.91	5.39	0.02	2.38	3.11																						
Sr	308.57	11.23	6.46	11.62	8.15	11.65	13.45	42.49	10.53	14.23	284.56	317.14	297.39	61.93	265.17	1.35	1.29	20.36	15.29	180.91																						
$\Sigma$ REE	405.61	3 038.43	276.02	268.75	438.13	387.07	2 765.36	16.02	968.84	261.16	1 176.80	474.59	716.61	200.56	678.00	15.28	13.01	8.85	7.47	14.47																						
$\delta$ Fu	1.07	0.04	0.07	0.05	0.06	0.27	0.05	0.06	0.09	0.21	0.14	0.21	0.20	0.18	0.14	0.14	0.14	1.77	2.16	1.67																						

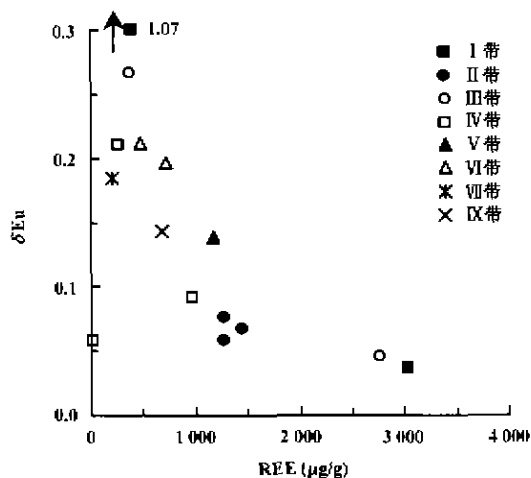


图 1 磷灰石矿物的  $\delta Eu$ -REE 相关性图解

Fig. 1 Correlation of  $\delta Eu$ -REE in apatites

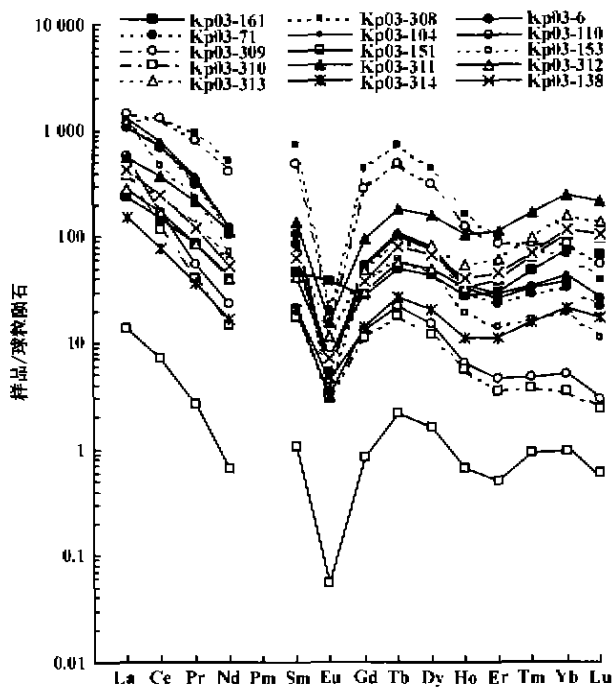


图 2 阿尔泰可可托海 3 号伟晶岩脉各结构带磷灰石样品球粒陨石标准化 REE 分布模式

Fig. 2 Chondrite-normalized REE patterns of apatites from pegmatite No. 3, Altay

### 2.3 REE“四分组效应”程度的量化

Masuda *et al.*<sup>[37]</sup> 提出可根据二次方程拟合同位素稀释法测定的 REE 数据, 其二次方程的系数大小可衡量 REE“四分组效应”的程度, 而 Irber<sup>[10]</sup> 则给出了更为简单、实用的量化方法(文献[10] 493 页)。通常 REE“四分组效应”中 La-Nd, Pm-Gd 段存在变

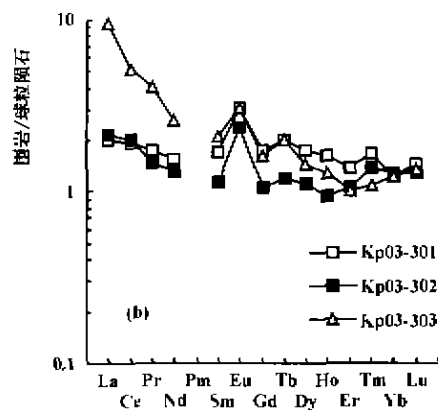
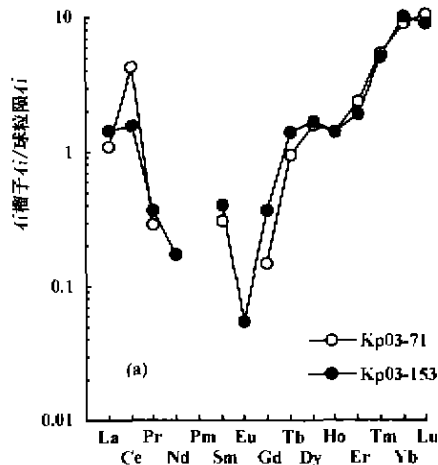


图 3 阿尔泰可可托海 3 号伟晶岩脉锰铝榴石(a)和围岩斜长角闪岩(b)球粒陨石标准化 REE 分布模式

Fig. 3 Chondrite-normalized REE patterns of spessartites (a) and country rocks (b) from pegmatite No. 3, Altay

价元素 Ce 和 Eu, 且自然界中不存在 Pm 元素, 故一般只对第三和第四个效应进行量化。由于本文所研究的磷灰石不存在 Ce 异常情形, 因此可分别对第一、第三和第四个效应进行量化, 其结果列于表 6, 量化公式参照文献[10]。

由表 6 可知, 除少数磷灰石样品的  $t_1$  值小于 1.1 外, 其余的  $t_1$ 、 $t_3$  和  $t_4$  值显著大于 1.1, 且  $t_3 > t_4 > t_1$ , 表明 Gd-Ho 段最为发育, 其次是 Er-Lu 段, 相对较差的是 La-Nd 段。 $TE_{1,4}$  和  $TE_{1,3,4}$  均大于 1.5, 指示 3 号伟晶岩脉磷灰石样品整体 REE“M 型效应”非常明显。

### 3 讨论

磷灰石, 其化学式为  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F, Cl)_2$ , 是伟晶岩中常见的副矿物, 是控制伟晶岩 REE 含量变化的最重要相之一<sup>[38]</sup>。已有的报道表明, 磷灰石的

化学组成是花岗岩岩石成因的指示剂<sup>[39]</sup>。

表 6 矿物和岩石样品中等价微量元素对比值以及 REE“四分组效应”程度的量化

Table 6 Ratios of isovalent trace elements and the degree of tetrad effect of REE in minerals and country rocks

样品编号	Y/Ho	Zr/Hf	Nb/Ta	t1	t3	t4	TE <sub>3</sub>	TE <sub>1,3,4</sub>
磷灰石								
Kp03-161	57.77	19.66	1.91	1.11	1.68	1.34	1.50	1.58
Kp03-308	58.17	1.01	0.75	1.36	2.11	1.17	1.57	1.83
Kp03-6	77.77	23.36	1.78	1.36	2.07	1.35	1.67	1.95
Kp03-71	80.05	16.73	1.04	1.33	2.07	1.37	1.68	1.94
Kp03-104	80.91	26.80	1.40	1.34	2.10	1.37	1.70	1.97
Kp03-110	74.74	38.95	2.17	0.84	1.96	1.33	1.61	1.47
Kp03-309	66.67	3.63	1.12	1.35	2.09	1.25	1.61	1.88
Kp03-151	80.63	27.68	0.79	1.45	2.47	1.74	2.07	2.50
Kp03-153	84.15	16.29	0.90	1.12	1.98	1.43	1.68	1.78
Kp03-310	62.82	17.54	1.66	0.92	1.85	1.23	1.51	1.45
Kp03-311	53.52	6.67	0.56	1.13	1.72	1.32	1.51	1.60
Kp03-312	62.17	20.26	0.46	1.10	1.69	1.32	1.50	1.57
Kp03-313	59.76	21.87	0.20	1.14	1.68	1.37	1.52	1.61
Kp03-314	65.93	21.22	0.29	1.06	1.89	1.32	1.58	1.63
Kp03-138	71.80	16.30	0.36	1.15	1.86	1.32	1.57	1.68
锶铝榴石								
Kp03-71	77.36	13.85	1.10		2.69	1.41	1.95	
Kp03-153	73.44	12.92	1.01		2.16	1.71	1.92	
围岩								
Kp03-301	26.80	24.84	17.00					
Kp03-302	37.36	17.65	1.84		1.16	1.14	1.15	
Kp03-303	34.67	16.40	3.19					
球粒陨石								
	28	38	17.5					

### 3.1 REE 在磷灰石矿物中的存在方式

REE 在含 Ca 矿物中的晶体化学行为主要受矿物中 Ca 结构位特征所控制,含 Ca 矿物对 REE 的选择性取决于矿物结构中 Ca 位的大小<sup>[40]</sup>。磷灰石矿物结构中具有两个 Ca 位,Ca(1)位,等效点 4f,为三方锥(CaO<sub>6</sub>);Ca(2)位,等效点 6h,为不规则的多面体(CaO<sub>6</sub>A)<sup>[41]</sup>,LREE 对 Ca(2)位具有优先性,从 La-Ca(2)/La-Ca(1)的 4.04 到 Eu-Ca(2)/Eu-Ca(1)的 2.25,而 HREE 在 Ca(1)和 Ca(2)间则无选择性,如 Er-Ca(2)/Er-Ca(1)为 1.05<sup>[42]</sup>。REE 分配进入磷灰石矿物主要以联合置换方式进行<sup>[42-44]</sup>,磷灰石结晶的原始溶液中碱度和 Si 活度可能是控制富集 REE 的磷灰石组成的主要因素<sup>[45]</sup>。对 3 号伟晶岩脉各结构带磷灰石化学组成的分析表明,REE<sup>3+</sup> + Si<sup>4+</sup>与 Ca<sup>2+</sup> + P<sup>5+</sup>显示负相关关系,说明 REE 主要依据 REE<sup>3+</sup> + Si<sup>4+</sup> ⇌ Ca<sup>2+</sup> + P<sup>5+</sup>置换反应进入磷灰石晶格中的 Ca 位(图 4a)。另外,如图 4b 所示,磷灰石每单位晶格中 Mn<sup>2+</sup>超过 0.8 个原子时,REE 和碱质元素进入磷灰石晶格中的 Ca 位就变得异常困难,显然,3 号伟晶岩脉磷灰石中存在 Mn<sup>2+</sup>对 REE<sup>3+</sup>以 REE<sup>3+</sup> + 碱<sup>+</sup> ⇌ 2Ca<sup>2+</sup>置换进入磷灰石中 Ca 位的制约,当较多的 Mn<sup>2+</sup>替代进入晶格中 Ca(1)和 Ca(2)位时,造成磷灰石 Ca(2)配位多面体显著变小<sup>[45]</sup>,从而阻止 REE 进入磷灰石晶格。此外,由于所有磷灰石样品单位晶胞阳离子总数不足 16 个(主要分布于 15.3 ~ 15.6 之间),预示着部分 REE 置换进入磷灰石 Ca 位可能还依据 2REE<sup>3+</sup> + □ ⇌ 3Ca<sup>2+</sup>反应进行<sup>[42]</sup>。

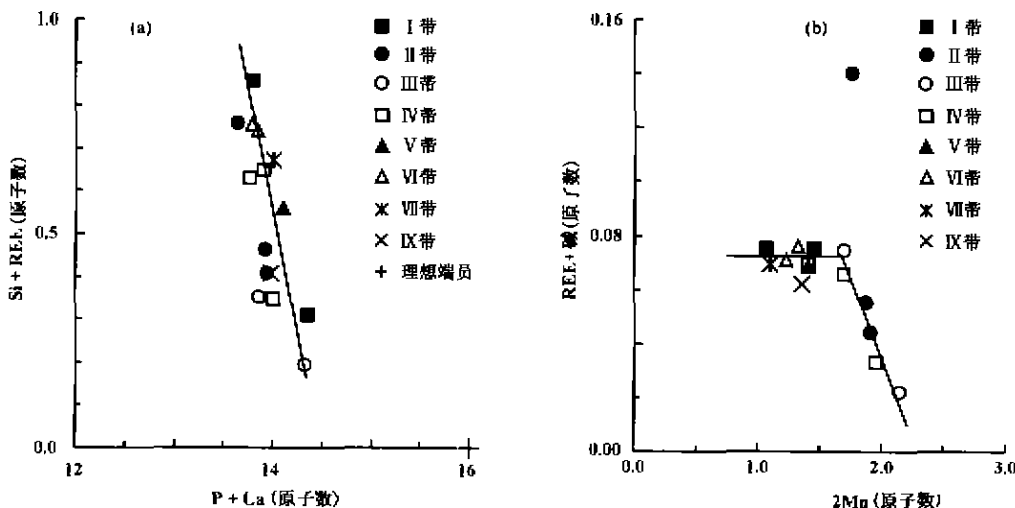


图 4 阿尔泰可可托海 3 号伟晶岩脉磷灰石中 REE 的置换方式

Fig. 4 Substitution of REE in apatites from pegmatite No. 3, Altay

a. REE + Si 与 Ca + P 的相关性; b. REE + 碱与 Mn 的相关性。

### 3.2 Y/Ho、Zr/Hf 和 Nb/Ta 分异及其对岩浆演化的制约

Y/Ho、Zr/Hf 和 Nb/Ta 比值,目前已较多地用于鉴别岩浆微量元素行为是否受价态和离子半径控制,从而示踪岩浆体系演化中是否存在流体/熔体相互作用过程。

Y-Ho、Zr-Hf 具有相同的电价 ( $Y^{3+}$ - $Ho^{3+}$ 、 $Zr^{4+}$ - $Hf^{4+}$ ),相似的离子半径(八面体的有效离子半径分别为 0.101 9 nm、0.101 5 nm、0.084 nm 和 0.083 nm)。根据经典地球化学原理,它们在地质过程中其行为具有紧密的一致性,主要受电价和离子半径双重制约<sup>[46]</sup>,也就是说,Y/Ho 和 Zr/Hf 不发生分异,其比值相似于 C1 球粒陨石的比值 ( $Y/Ho = 28$ ,  $Zr/Hf = 38$ )。

Nb 和 Ta 是具有相同电价 ( $Nb^{5+}$ - $Ta^{5+}$ )、相同离子半径的高场强元素(八面体的有效离子半径均为 0.074 nm),在各种地质过程中具有非常相似的地球化学行为。在岩浆分离结晶过程中,它们是典型的高度不相容元素,在演化晚期的熔体中得到高度富集。通常,球粒陨石、原始地幔和地幔来源的熔体中 Nb/Ta 比值相当恒定<sup>[47-49]</sup> ( $17.5 \pm 2.0$ ),但在典型的大陆壳中该比值明显较低<sup>[48,50]</sup> (约 11),暗示在大陆壳演化过程中 Nb 和 Ta 明显分异。

在含水体系中,如热水成因的 Fe-Mn 壳、热液脉萤石等,均存在强烈的 Y/Ho、Zr/Hf 分异;在含 F 溶液体系中,与 F 络合使得  $Y/Ho > 28$ ,  $Zr/Hf < 38$ ;而在含  $CO_2$  体系中, $Y/Ho < 28$ ,  $Zr/Hf > 38$  则被认为是与碳酸根离子络合的结果<sup>[51,52]</sup>。在富挥发分的过铝质岩浆岩中,如伟晶岩、浅色花岗岩和晚期形成的云英岩等,Y/Ho、Zr/Hf 的明显分异被认为是岩浆分异演化过程中含水相的出溶并与熔体相作用或岩浆-热液蚀变作用的指示<sup>[10]</sup>。而在这些岩浆体系中,Nb/Ta 比值的极度降低主要归因于如下两种机制,一是副矿物铌金红石<sup>[53]</sup>或铈铁矿<sup>[54]</sup>的结晶,因为前者优先结合 Nb(在矿物/熔体间分配系数  $D_{Nb}/D_{Ta}$  约为 10),从而导致残余熔体中 Nb/Ta 比值降低;另一种机制则提出 Ta 的富集是流体分异或矿化流体加入所引起的<sup>[47,55,56]</sup>。

3 号伟晶岩磷灰石和石榴子石的 Zr/Hf 和 Y/Ho 比值明显偏离 Anders *et al.* 所发表的球粒陨石的比值<sup>[57]</sup>(表 6)。Zr/Hf 比值在 1.0 ~ 38.9 之间,主要集中在 12 ~ 25 范围,明显低于球粒陨石中 Zr/Hf 比值 38; Y/Ho 比值在 57.8 ~ 84.2 之间,显著大于

球粒陨石的 Y/Ho 比值 28(图 5a); Nb/Ta 比值在 0.2 ~ 2.2 之间,显著偏离球粒陨石和大陆壳的值 ( $17.5 \pm 2.0$  和约 11) (图 5b)。此外,伟晶岩冷凝边全岩样品和围岩斜长角闪岩中除 Y/Ho 比值外,Zr/Hf、Nb/Ta 比值均较大程度地偏离球粒陨石中这些元素对比值。由此,我们认为 3 号伟晶岩脉矿物和岩石中 Y/Ho、Zr/Hf 和 Nb/Ta 的分异是形成伟晶岩熔体相与富 F 流体相相互作用的结果。

### 3.3 REE “四分组效应”及可能的形成机制

由上可知,3 号伟晶岩脉磷灰石、锰铝榴石矿物以及围岩和伟晶岩冷凝边全岩中 Y/Ho、Zr/Hf 和

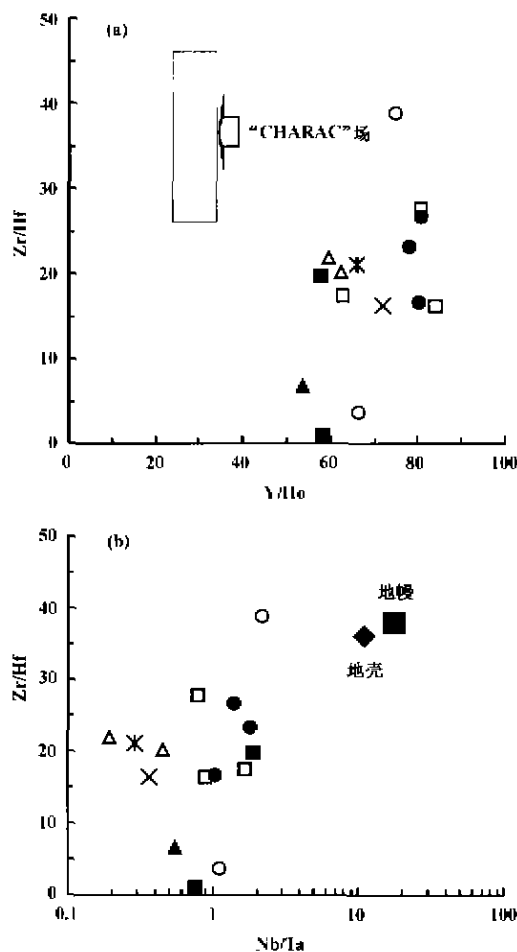


图 5 阿尔泰可可托海 3 号伟晶岩脉磷灰石中 REE 对 - 元素对比值图解

Fig. 5 Plots of element twins vs. element twins in apatites from pegmatite No. 3, Altay  
a. Zr/Hf-Y/Ho; b. Zr/Hf-Nb/Ta.

"CHARAC"场是由 Y/Ho 24 ~ 34 和 Zr/Hf 26 ~ 46 圈定的范围,认为是受电荷和离子半径双重控制,详见文献[50],图例同图 4。



Nb/Ta 均较大程度地偏离球粒陨石中这些微量元素对比值, 表明这些元素之间在伟晶岩形成演化过程中发生了显著的分异。不仅如此, 除伟晶岩冷凝边全岩样品外, 15 个磷灰石和 2 个锰铝榴石样品球粒陨石标准化模式均显示明显的 REE“四分组效应”, 根据量化后 REE“四分组效应”程度  $TE_{3,4}$  分别与 Y/Ho、Zr/Hf 和 Nb/Ta 比值作图(图 6)。我们可清楚看到, 除 IV 带磷灰石 Kp03-151 外 ( $TE_{3,4} = 2.07$ ,  $\delta Eu = 0.06$ ,  $\Sigma REE = 16.0 \mu g/g$ ), REE“四分组效应”量化指标  $TE_{3,4}$  与 Y/Ho、Zr/Hf、Nb/Ta 具较好的线性相关性, 磷灰石 REE“四分组效应”程度随 Y/Ho、Nb/Ta 分异增大而增大(图 6a、b), 而不随 Zr/Hf 分异变化。与其他来源磷灰石数据对比, 3 号伟晶岩脉磷灰石样品具有显著的 REE“四分组效应”, 明显不同于花岗岩中磷灰石(图 7b)和某些热液脉来源磷灰石(图 7c) REE 模式, 而与 Tin Mountain 伟晶岩以及 Separation Lake 地区(安大略)伟晶岩磷灰石 REE 模式相似(图 7a), 由此我们提出 3 号伟晶岩脉形成于特定的物理化学条件, 即是岩浆-热液过渡阶段分异结晶的产物, 这与前人通过包裹体研究得到的结论一致<sup>[30, 33]</sup>。磷灰石是一种“完全配分型”的富 REE 副矿物, 其球粒陨石标准化 REE

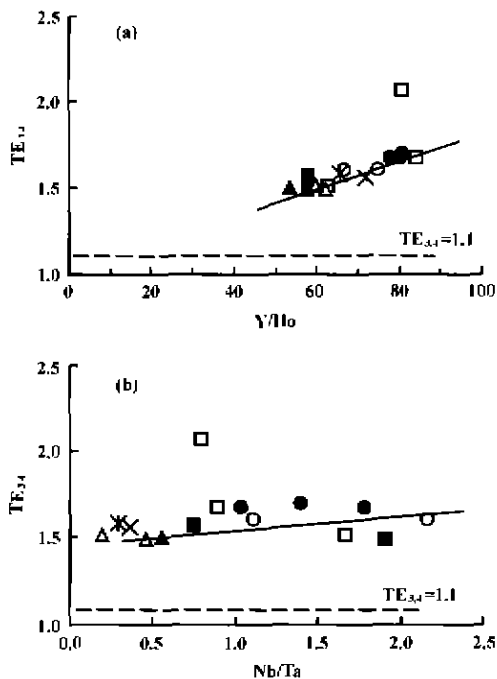


图 6 REE“四分组效应”程度( $TE_{3,4}$ )与元素对比值相关性

Fig. 6 Correlation of the degree of tetrad effect of REE

vs. ratios of isovalent trace elements

a.  $TE_{3,4}$ -Y/Ho; b.  $TE_{3,4}$ -Nb/Ta.

图例同图 4。

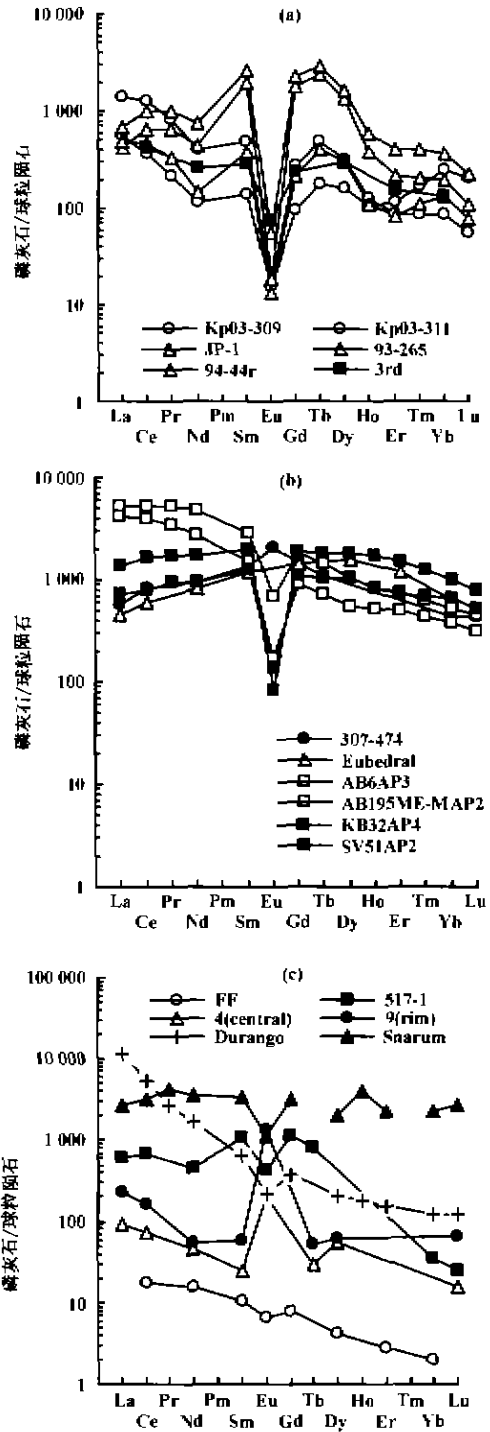


图 7 不同来源磷灰石球粒陨石标准化 REE 分布模式图比较

Fig. 7 Comparison of chondrite-normalized REE patterns of pegmatite apatites with other granitic and hydrothermal apatites

a. 伟晶岩脉磷灰石 (Kp03-309 和 Kp03-311, 本文; JP-1, 93-265 和 94-44r, 文献[9]; 3rd, 文献[58]); b. 花岗岩磷灰石 (307-474, 文献[59], Euhedral, 文献[60], AB6AP3, AB195ME-MAP2, KB32AP4 和 SV51AP2, 文献[39]); c. 热液磷灰石 (FF, 文献[58]; 517-1, 文献[59]; 4 (central) 和 9 (rim), 文献[61]; Saarum, 文献[43]; Durango, 文献[39])。

分布模式通常反映全岩的 REE 分布模式<sup>[62]</sup>。3 号伟晶岩脉独居石和磷钇矿含量极低, 仅在 I—IV 带有极微量的分布, 且与磷灰石共生的石榴子石矿物也存在明显的 REE“四分组效应”, 由此认为磷灰石矿物 REE“四分组效应”的产生不可能是由独居石、石榴子石和磷钇矿矿物早期结晶的结果, 而是反映了形成伟晶岩熔体的基本性质。Y/Ho 的显著分异(大于 57.8), 并对 REE“四分组效应”发育程度的制约, 表明挥发分 F 对伟晶岩岩浆的分异演化起着重要的作用<sup>[10, 15]</sup>。

## 4 结 论

(1) 新疆阿尔泰可可托海 3 号伟晶岩脉各结构带磷灰石均为羟氟锰磷灰石, 是伟晶岩中 REE 最主要的赋存矿物。磷灰石的化学组成与 REE 含量关系表明, REE 与 Si 联合置换 Ca 和 P 而进入磷灰石晶格中的 Ca 位。

(2) 3 号伟晶岩脉中的磷灰石 REE 分布模式不同于花岗岩中的磷灰石和热液来源的磷灰石, 而且各结构带磷灰石中 Y/Ho、Zr/Hf 和 Nb/Ta 具有显著的分异, 说明伟晶岩岩浆是介于岩浆和热液体系之间的, 即硅酸盐熔体、矿物晶体和含水流体共存的岩浆体系。

(3) 磷灰石、锰铝榴石矿物存在显著的 REE“四分组效应”, 且“四分组效应”的显著程度与 Y/Ho 和 Nb/Ta 元素对比值存在相关性, 表明伟晶岩的形成和演化与岩浆-热液过渡阶段有密切的联系, 而富 F 体系对熔体相和流体相的分异、演化以及熔体/流体相互作用过程起着重要的作用。

非常感谢南京大学地球科学系朱金初教授、王汝成教授和中国科学院地球化学研究所袁渝卓研究员在审阅初稿时给予的必要指导和提出的诸多建设性意见; 野外工作得到了新疆可可托海稀有矿地测科唐洪勤和张相宸高级工程师的大力支持, 在此表示衷心的感谢。

### 参 考 文 献:

- [1] Masuda A, Akagi T. Lanthanide tetrad effect observed in leucogranites from China [J]. *Geochem J.* 1990, 24: 245 ~ 253.
- [2] Akagi T, Nakai S, Shimizu H, *et al.* Constraints on the geochemical stage causing tetrad effect in kimurite: Comparative studies on kimurite and its related rocks, from REE pattern and Nd isotope ratio [J]. *Geochem J.* 1996, 30: 139 ~ 144.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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 GSI reference rocks [J]. *Geochem J.* 1995, 29: 213 ~ 230.
- [6] Akagi T, Shabani M B, Masuda A. Lanthanide tetrad effect in kimurite [ $CaY_2(CO_3)_4 \cdot 6H_2O$ ]: Implication for a new geochemical index [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 2 899 ~ 2 905.
- [7] Bau M. Controls on the fractionation of trivalent 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Irber W, Förster H J, Hecht L, *et al.* Experimental, geochemical, mineralogical and O-isotope constraints on the late-magmatic history of the Fichtelgebirge granite (Germany) [J]. *Geol. Jahrb.* 1997, 86(suppl): 110 ~ 124.
- [12] 赵振华, 增田彰正, 夏巴尼 M B. 稀有金属花岗岩的稀土四分组效应[J]. *地球化学*, 1992, 21(3): 221 ~ 233.
- [13] 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.
- [14] McLennan S M. Rare earth element geochemistry and the “tetrad” effect [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 2 025 ~ 2 033.
- [15] Byrne R H, Li B. Comparative complexation behaviour of the rare earths [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 4 575 ~ 4 589.
- [16] Yumoto 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: 2 141 ~ 2 145.
- [17] 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.
- [18] 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.

- [19] Pan Y. Controls on the fractionation of isoivalent 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.
- [20] Förster H J. The chemical composition of RFE-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.
- [21] Cerny P, Meintzer R E, Anderson A J. Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites: Selected examples of data and mechanisms [J]. *Can Mineral*, 1985, 23: 381 ~ 421.
- [22] Webster J D, Rebertus C R. Experimental investigation of H<sub>2</sub>O and Cl<sup>-</sup> solubilities in F-enriched silicate liquids. Implications for totalite saturation of topaz rhyolite magmas [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1998, 132: 198 ~ 207.
- [23] London D. Internal differentiation of rare-element pegmatites: Effects of boron, phosphorus, and fluorine [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 403 ~ 420.
- [24] Dingwell D B, Hess K-U, Romano C. Viscosity data for hydrous peraluminous granitic melts: Comparison with the metaluminous model [J]. *Am Mineral*, 1998, 83: 236 ~ 239.
- [25] London D. The application of experimental petrology to the genesis and crystallization of granitic pegmatites [J]. *Can Mineral*, 1992, 30: 499 ~ 540.
- [26] 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.
- [27] Keppler H, Wylbe P J. Partitioning of Ca, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H<sub>2</sub>O-HCl and haplogranite-H<sub>2</sub>O-F [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1991, 109: 139 ~ 150.
- [28] 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.
- [29] Ayers J C, Watson E B. Apatite/fluid partitioning of rare-earth elements and strontium. Experimental results at 1.0 GPa and 1000 °C and application to models of fluid-rock interaction [J]. *Chem Geol*, 1993, 110: 299 ~ 314.
- [30] 吴长年. 新疆可可托海3号伟晶岩脉地球化学演化与成矿作用研究[D]. 南京: 南京大学地球科学系, 1994.
- [31] 王贤觉, 牛贺才, 郭国章. 阿尔泰三号伟晶岩脉岩浆演化过程中铷、钽示踪的研究[J]. *地球化学*, 1998, 27(1): 1 ~ 11.
- [32] 邹天人, 张相宸, 贾富义, 等. 论阿尔泰3号伟晶岩脉的成因[J]. *矿床地质*, 1986, 5(14): 34 ~ 48.
- [33] 卢焕章, 王中刚, 李院生. 岩浆-流体过渡和阿尔泰三号伟晶岩脉之成因[J]. *矿物学报*, 1996, 16: 1 ~ 8.
- [34] 朱金初, 吴长年, 刘昌实, 等. 新疆阿尔泰可可托海3号伟晶岩脉岩浆-热液演化和成因[J]. *高校地质学报*, 2000, 6: 40 ~ 51.
- [35] Liang Q, Jing H, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51: 507 ~ 513.
- [36] Korotev R L. A self-consistent compilation of elemental concentration data for 93 geochemical reference samples [J]. *Geostand NewsL*, 1996, 20: 217 ~ 245.
- [37] Masuda A, Matsuda N, Minami M, et al. Approximate estimation of the degree of lanthanide tetrad effect from precise but partially void data measured by isotope dilution and an electron configuration model to explain the tetrad phenomenon [J]. *Proc Jpn Acad*, 1994, 70B: 169 ~ 174.
- [38] Hughes J M, Cameron M, Crowley K D. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites [J]. *Am Mineral*, 1989, 74: 870 ~ 876.
- [39] 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.
- [40] Fleet M F, Pan Y. Crystal chemistry of rare earth elements in fluorapatite and some calc-silicates [J]. *Eur J Mineral*, 1995, 7: 591 ~ 605.
- [41] Hughes J M, Cameron M, Crowley K D. Crystal structures of natural ternary apatites: Solid solution in the Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>X (X = F, OH, Cl) system [J]. *Am Mineral*, 1990, 75: 295 ~ 304.
- [42] Fleet M, Pan Y. Site preference of rare earth elements in fluorapatite [J]. *Am Mineral*, 1995, 80: 329 ~ 335.
- [43] Roeder P L, MacArthur D, Ma X P, et al. Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite [J]. *Am Mineral*, 1987, 72: 801 ~ 811.
- [44] Ronsbo J. Coupled substitutions involving REEs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Ilmussag intrusion, South Greenland, and the petrological implications [J]. *Am Mineral*, 1989, 74: 896 ~ 901.
- [45] Hughes J M, Cameron M, Crowley K D. Ordering of divalent cations in the apatite structure. Crystal structure refinements of natural Mn- and Sr-bearing apatite [J]. *Am Mineral*, 1991, 76: 1857 ~ 1862.
- [46] Goldschmidt V M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks [J]. *J Chem Soc*, 1937, 655 ~ 673.
- [47] 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.
- [48] Green T H. Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system [J]. *Chem Geol*, 1995, 120: 347 ~ 359.
- [49] Hofmann A W. Chemical differentiation of the Earth: The relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1988, 90: 297 ~ 314.
- [50] Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [M]. Oxford, UK: Blackwell, 1985. 312p.
- [51] Bau M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1995, 119: 213 ~ 223.
- [52] Dupuy C, Jostad J M, Dostal J. Zr/Hf fractionation in intraplate basaltic necks: Carbonate metasomatism in the mantle source [J].

- Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56: 2 417 ~ 2 423.
- [53] Linnen R I, Kepper H. Columbite solubility in granitic melts: Consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in Earth's crust [J]. Contrib Mineral Petrol, 1997, 128: 213 ~ 227.
- [54] Wang R C, Fontan F, Xu S J, *et al.* The association of columbite, tantalite and tapiolite in the Suzhou granite, China [J]. Can Mineral, 1997, 35: 699 ~ 706.
- [55] Clarke D B, MacDonald M, Reynolds P H, *et al.* Leucogranites from the eastern part of the South Mountain Batholith, Nova Scotia [J]. J Petrol, 1993, 34: 653 ~ 679.
- [56] Cerny P. Rare-element granitic pegmatites. Part I: Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits [J]. Geosci Can, 1992, 10: 49 ~ 67.
- [57] Anders E, Grevesse N. Abundances of the elements. Meteoritic and solar [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1989, 53: 197 ~ 214.
- [58] Walker R J, Hanson G N, Papike J J, *et al.* Internal evolution of the Tin Mountain pegmatite, Black Hills, South Dakota [J]. Am Mineral, 1986, 71: 440 ~ 459.
- [59] Rambault L, Baumer A, Dubru M, *et al.* REE fractionation between scheelite and apatite in hydrothermal conditions [J]. Am Mineral, 1993, 78: 1 275 ~ 1 285.
- [60] Suzuki K, Adachi M, Yamamoto K, *et al.* Intra-grain distribution of REE and crystallization sequence of accessory minerals in the Cretaceous Busetsu Granite at Okazaki, central Japan [J]. Geochim J, 1992, 26: 383 ~ 394.
- [61] Kinnison C, Peacor D R, Kelly W C. Luminescence, color and fission track zoning in apatite crystals of the Panasqueira tin-tungsten deposit, Beira-Barva, Portugal [J]. Am Mineral, 1985, 70: 829 ~ 837.
- [62] 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, 14(1): 45 ~ 57.

### Tetrad effect of REE in apatites from pegmatite No. 3, Altay, Xinjiang and its implications

ZHANG Hui, LIU Cong-qiang

(Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** REE and other trace elements contents in apatites from pegmatite No. 3, Altay, determined by ICP-MS, indicate that there exist REE tetrad effect in apatites, and ratios of Y/Ho, Zr/Hf and Nb-Ta in apatites are contrasting difference from those in chondrite. The degrees of tetrad effect ( $TE_{3,4}$ ) correlate linearly with Y/Ho and Nb-Ta, and its variety is consistent with the developing trend of depletion degree of europium. For there are also REE tetrad effect and significant fractionation of Y-Ho, Zr-Hf and Nb-Ta in spessartites (paragenous with apatites in the same zones), it is put forward that the REE tetrad effect is one of the fundamental features in pegmatite-forming melts, and its mechanism of REE tetrad effect is due to the interaction of F, B, P-richened peraluminous melt/magmatic fluid, and cannot be caused by the crystallization of monazite (LREE-rich mineral) and spessartite (HREE-rich mineral). That is, the partition behaviors of individual REEs and isovalent trace elements in fluid/melt are controlled comprehensively by temperature, pressure and the composition of fluid phase.

**Key words:** REE tetrad effect; pegmatite; apatites; fractionation of element; Xinjiang Uygur Zizhiqu