

上地幔温压条件下石榴子石中稀土元素的 扩散动力学分异

张航妥^{1,2}, 苏根利¹, 李和平¹

1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压实验室, 贵阳 550002

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 矿物中元素的浓度不仅受平衡分配的制约, 还与元素的扩散特性有关。了解扩散行为的影响对认识幔源岩浆成分及其演化史有着重要的意义。采用球形扩散模型对地幔矿物石榴子石中稀土元素的浓度剖面及轻重稀土元素的分异情况进行了扩散动力学模拟计算, 研究了温度、时间、颗粒半径等因素对石榴子石中稀土元素分布的制约。结果表明, 温度越高、时间越长, 元素扩散丢失的越多, 甚至会对颗粒内部元素浓度有较大的影响。扩散造成轻重稀土元素浓度丢失程度的不同也会导致元素之间产生分异。在温度 1300℃, 压力 2 GPa, 颗粒半径 1 mm, Mg 含量为 0.25~0.35, 晶体核心到边缘位置最大分异时 C_{La}/C_{Yb} 约为 86%, 而中心处仅为 96%。此次模拟揭示了元素在矿物中的扩散行为是石榴子石中微量元素分布的一个重要成因, 并且影响着稀土元素的配分模式。

关键词: 石榴子石; 稀土元素; 扩散动力学; 模拟计算

中图分类号: P594 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2013)04-0481-08

A Theoretical Simulation on Diffusion Fraction of Trace Elements in the Garnet Under *t-p* Conditions of the Upper Mantle

ZHANG Hang-tuo^{1,2}, SU Gen-li¹, LI He-ping¹

1. *Laboratory for High Temperature and High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China;* 2. *Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China*

Abstract: The concentrations of elements in minerals not only depend on equilibrium partitioning but also relate to diffusion behaviors. It is important to understand influence of diffusion behavior on mantle derived magma composition and its evolution. In this paper, REE concentration profiles and fraction between LREE and HREE in the garnet were respectively calculated using spherical diffusion model, and then analyzed constrains of temperature, time, and grain radius on the distribution of REE in garnet. It shows that the elements in garnet has undergone significant diffusion processes, which have effects on its core elemental concentrations, at higher temperature and longer time-scale. The maximum fractional value of C_{La}/C_{Yb} reaches approximately 86% from its core to rim, whereas its core is only 96% at the conditions of 1300℃, 2 GPa, 1 mm crystal radius and 0.25–0.35 of Mg content. Additionally, it was revealed that diffusion behaviors of elements in minerals are important controlling factors of zoning of trace elements and of constraining REE distribution patterns in garnet.

Key words: garnet; rare earth element (REE); diffusion kinetics; theoretical simulation

幔源岩浆中的地幔包体是认识地幔岩石圈特征及过程的窗口^[1]。石榴子石是上地幔岩石中主要的矿物成分之一, 是稀土元素(REE)重要的储存库^[2,3]。石榴子石中保留的稀土元素信息对认识它所经历的深部地壳和地幔温压条件下的变质和岩浆

热事件有着重要的意义^[4~10]。长期以来常把不同相中元素的平衡分配作为了解微量元素地球化学行为的一个重要手段^[11], 但不同相之间元素的交换与反应是否达到平衡受很多因素的制约, 如与岩浆上升与冷却速率有关的温压变化及时间尺度等^[12]。

收稿日期: 2012-08-14 收到, 09-10 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40373034)

第一作者简介: 张航妥(1988-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 矿物学、岩石学、矿床学。E-mail: zhanghangtuo@163.com.

很多研究者在采集到的手样本中都发现了不平衡现象^[13,14]。大量研究表明,微量元素在矿物/熔体中的分配不仅依赖于平衡分配系数,也依赖于矿物的扩散特性^[3,15,16]。记录了不平衡状态的组成剖面虽然不能揭示出温压条件,但能提供过程发生的机制和速率等信息,在认识结晶矿物^[17],变质期间的 p - T - t 演化^[18,19]中有成功的应用。元素和同位素的扩散分异是由于扩散速率所致,影响因素包括离子大小和电价、键性特征、质量差异、热梯度的存在等^[20~26]。研究稀土元素在石榴子石中扩散动力学不仅有助于我们了解稀土元素在岩浆及残余矿物(固相)中的分布模式,而且对于解释矿物中元素分布有重要意义。因此本文对地幔温压条件下稀土元素受扩散影响后浓度随温度、压力、时间、矿物颗粒半径及矿物组成成分的变化以及元素间的分异进行了模拟计算,这对更深入认识深部岩浆形成过程中元素的再分配行为有着重要意义。

1 矿物内部的扩散及计算

被玄武岩浆带到地表的地幔包体中组成矿物的元素浓度剖面常被用来约束地幔源区和母岩浆的组成以及解释所经历的岩浆过程^[27]。这些研究大多都假定在部分熔融、岩浆运移和上升过程中平衡的普遍存在,即在指定温压下任何时间点上体系组成调整得足够快,且保持了全封闭(即没有发生任何化学交换^[28])。但实际上,地幔岩浆(以及可以视为熔融的残余物的地幔捕虏体)在生成与运移期间是沿某一 p - T - t 轨迹演化的动力学体系,要连续地通过扩散调整才能趋近再平衡。由于不同元素的扩散与活性有很大差别,矿物组成的调整不可能都足够快,特别是在上升降温过程中扩散和活性都会减小,也可能与周围不会进行持续的化学交换,所以矿物不可能完整地保留特定温、压条件下的平衡组成,而可能会呈现一个组成范围^[29]。因此为了在利用矿物组成来约束源区的化学组成时不会产生错误的结果,例如调整后的组成不能真实地代表温压条件、一个扩散控制的过程会引起年代和温压条件的偏离等。要对测量的元素或同位素数据进行正确的解释,了解岩石在所经历的地质事件中扩散造成的元素的丢失或富集就非常关键。近些年随着高精度微分析技术的发展,使得能够在更小尺度和三维方向检测组成和结构的变化。本文利用近年来石榴子石中稀土元素扩散性的研究,详细模拟计算了地幔包体石榴子石中稀土元素在岩浆上升过程中由于扩散产生的影响,这对了解由于元素的扩散性不同所导

致的地球化学结果的差异是一种有效的手段。

假设把被岩浆携带上升的石榴子石视为球形,其稀土元素的初始成分均一,岩浆的成分在上升过程也保持不变,并且假定石榴子石中稀土元素的扩散性与组成无关,那么在特定温度下,石榴子石中稀土元素的浓度随时间的变化可以用 Fick 第二定律表示,在这种情形下方程的解为^[30]:

$$C_{i,r} = C_s + (C_i - C_s) \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{R^2}} \quad (1)$$

式中, R 为石榴子石颗粒半径, C_0 为固体内部元素的初始浓度, C_s 为固体表面的元素浓度, $C_{i,r}$ 为经历时间后晶体中特定位置上 r 处的稀土元素浓度, D 为稀土元素的扩散系数, r 为从矿物中心到边缘的径向距离。方程1表明矿物中某点的浓度不仅与时间和扩散性有关,还与矿物的粒度、矿物与岩浆初始浓度的相对大小有关。根据方程1可以估算已知特定的温压条件下初始浓度均一的矿物组成与周围介质交换达到平衡所需的时间以及不同时间下的平衡情况,能确定矿物内部不同位置上的浓度分布及不同元素经过扩散后的相对分异情况。

近些年来有学者对石榴子石中稀土元素的扩散系数进行了测定。Ganguly 等^[31]在温度 777~877°C、压力 0.1 MPa 下研究了¹⁴⁹Sm 和¹⁴⁵Nd 在铁铝榴石中的示踪扩散系数, Van Orman 等^[2]在温度 1200~1450°C、压力 2.8 GPa 下研究了天然镁铝榴石单晶中稀土元素¹⁴⁰Ce、¹⁵²Sm、¹⁶⁴Dy 和¹⁷⁴Yb 的扩散,Tirone 等^[3]实验研究了石榴子石中的¹⁴⁵Nd、¹⁵²Sm、¹⁵⁸Gd、¹⁷⁴Yb 在不同温度、0.1 MPa 下的扩散,并得到了稀土元素在石榴子石中的扩散系数随温度、压力、氧逸度、稀土元素的离子半径之间的关系:

$$\log D_{\text{REE}} \approx -5 + \log(-0.11 + 5.8r') - \frac{1}{T} \left(\frac{98248 + (10875)r'}{R'} + 52P \right) + \frac{1}{6} \Delta \log f_{\text{O}_2} - 1.79(X_{\text{Mg}} - 0.22) \quad (2)$$

式中, D_{REE} 为稀土元素扩散系数, r' 为离子半径, R' 为气体常数, $\Delta \log f_{\text{O}_2} = \log f_{\text{O}_2}(\text{sample}) - \log f_{\text{O}_2}(\text{WI buffer})$, X_{Mg} 为镁含量。

由于实验时间和分析手段及实验条件如温度、压力、氧逸度、元素浓度等不同,不同研究者获得的稀土元素扩散速率差别可达一个或多个数量级。另外扩散系数 D 是在相对高的温度下测定的,如果把高温扩散外推到低温时就会产生一定误差。在计算时我们采用的是方程(2)中得到的扩散系数。

2 扩散控制的剖面中稀土元素浓度分布

矿物中保存的元素剖面的成因主要分为两种:

一是在矿物连续生长期间晶体与基质之间的界面不断向基质移动,受分配系数的制约产生了特征剖面,可以根据分配系数与温度、压力、组成之间的制约关系来推断结晶历史;二是受扩散制约产生的组成剖面,代表了一系列不平衡阶段元素组成受扩散调整的结果。假定各种稀土元素初始含量为 C_0 的石榴子石与周围的介质相互作用,介质中稀土元素的含量为 C_s ,并在整个时间 C_s 保持不变,根据方程 1 就可以得到如图 1 表示的剖面。图 1 给出了温度保持在 1600°C ,压力为 2 GPa , $X_{Mg}=0.2$ 时,半径为 1 mm 的石榴子石经历不同时间后从晶体中心到边缘的半径位置上扩散控制的石榴子石中 Sm 浓度的变化,其中 $r=0$ 时表示晶体中心位置。图 1 表示出在这个温压条件下,在几十年时间内,只是靠近矿物边缘的位置上元素浓度有很大的改变,往中心的大部分位置上浓度没有受影响,但在几千年的时间尺度下矿物中心的浓度就发生了很大的改变。从元素扩散剖面可知晶体内某位置上元素组成受扩散影响开始变化的时间(未受影响时 $C/C_0 \approx 1$)、浓度变化的大小以及完全平衡时的时间($C/C_0 \approx C_s/C_0$),这对了解经历了特定地质地球化学过程的矿物内部是否保留了原始的 REE 组成是有意义的。

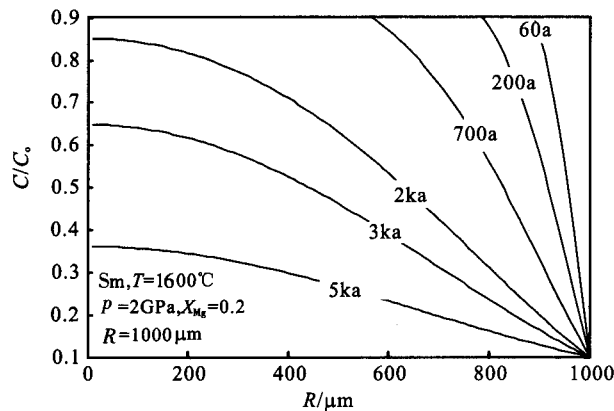


图 1 石榴子石中扩散造成的 Sm 浓度剖面
Fig. 1 Calculated diffusion driven Sm concentration profiles in garnet

矿物内部某位置浓度开始变化的时间与扩散速率有关,我们根据扩散系数结合浓度剖面求得了特定时间扩散所造成的影响最大的距离: $l = n \sqrt{Dt}$ 。根据计算出的扩散剖面浓度数据,对不同扩散系数和时间下的扩散距离进行了拟合,获得 $n \approx 5$ 。所得到的扩散距离代表特定时间下剖面组成受扩散影响浓度开始调整的最大位置。我们对不同温度、不同时间所对应的最大距离表示在图 2 中。图 2 表明,直径 2 cm 的石榴子石晶体在 1600°C 时中心浓度开

始变化所需要的时间是 $\sim 10^4$ 年, 1200°C 时是 $\sim 10^6$ 年,而直径 1 mm 的晶体颗粒(半径 $500\ \mu\text{m}$)在 1600°C 时中心浓度开始调整仅需几十年,而在 1200°C 时则为几千年。对于经历了已知温度和时间历史的特定地质过程,我们可由此判断矿物中心的浓度是否代表了初始时的组成浓度。图 3 表示在压力 2 GPa , Mg 含量为 0.3 、直径为 1 mm 晶体中心处的稀土元素 Sm 在特定温度和时间下的浓度与初始浓度的比值,并指出了随温度和时间是如何变化的。图 3 指出直径 1 mm 的石榴子石晶体在很短的时间就开始调整,但要完成扩散达到矿物各位置浓度的再均一则需要 40 ka 的时间。图 4 给出了不同粒度晶体在特定温度($T=1300^{\circ}\text{C}$)和压力($p=2\text{ GPa}$)下元素 La 的中心浓度随时间的变化,而图 5 给出了在特定时间($t=20\text{ ka}$)和压力($p=2\text{ GPa}$)时不同粒度的晶体其中心浓度随温度变化的情况。直径在 1 mm 的矿物在几万年的时间可以达到扩散完全再均一,原始组成信息基本完全丢失,而直径 2 mm 的晶

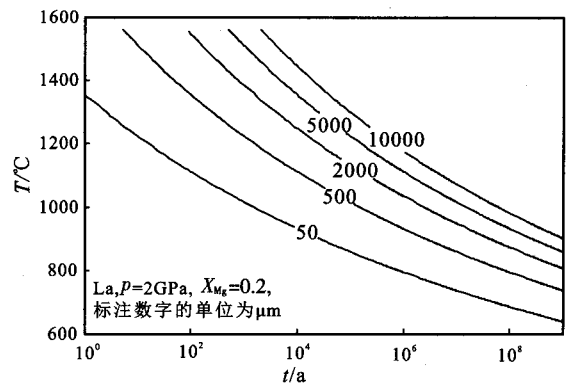


图 2 晶体中心 La 的扩散距离随温度、时间变化
Fig. 2 Calculated La diffusion distance as a function of temperature and timescale in the core of crystal

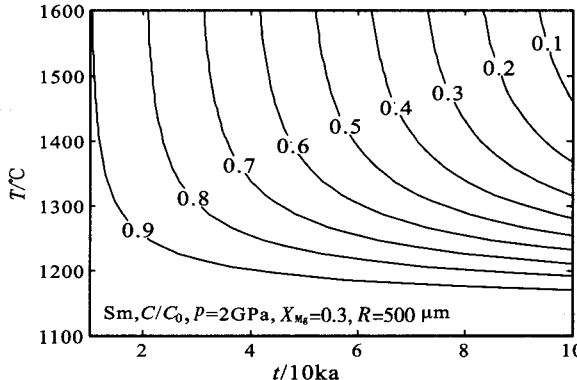


图 3 晶体中心 Sm 浓度随温度、时间变化
Fig. 3 Calculated Sm concentrations in the core of crystal plot showing its relationship between temperature and timescale

体在时间 20 ka、温度 1400℃下中心处的浓度调整为初始组成的约 50%。因此,根据这个扩散模型可以用来评价稀土元素在不同矿物颗粒中保存的时间和温度条件。

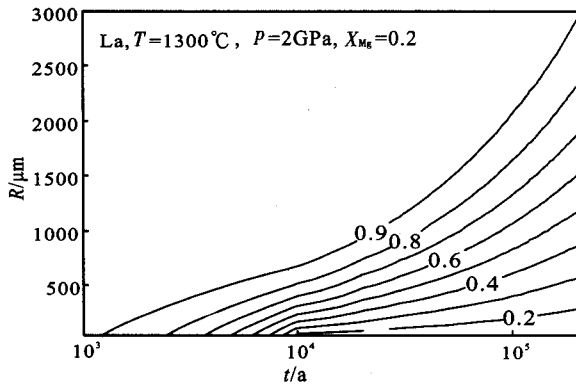


图 4 晶体中心 La 浓度随颗粒粒径、时间变化
Fig. 4 Calculated La concentrations in the core of crystal plot showing its relationship between grain radius and timescale

3 扩散控制的稀土元素的分异

元素的扩散与其本身的性质如离子半径、电荷等很多因素有关。人们对某些元素的同位素的扩散分异行为进行了研究,如硅酸盐矿物中³He、⁴He 扩散^[32],硅酸盐熔体中 Li 同位素的扩散^[33,34],这些轻元素的同位素的原子量相差相对较大,其扩散有不同程度的差别,造成的分异较大更容易识别。对于地质背景中的其它元素的扩散控制的化学分异虽然已很早地被发现,但通常认为很小^[35]。最近的实验研究表明在各种地质背景下由化学和热扩散造成的同位素的分异仍然很重要^[36,37]。Skora 等^[38]利用微量元素的组成剖面研究了变质石榴子石的生长机制,这种石榴子石具有特有的稀土元素分带模式,

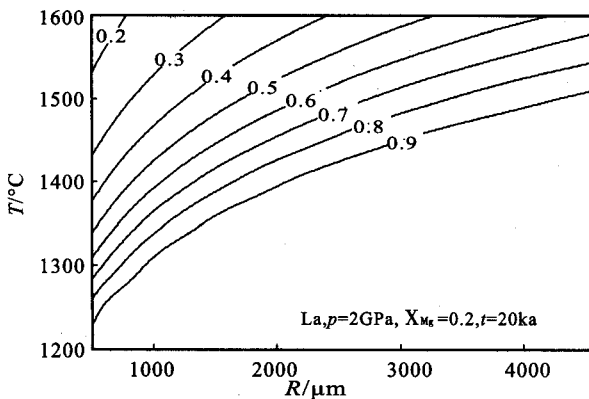


图 5 晶体中心 La 浓度随颗粒粒径、温度变化
Fig. 5 Calculated La concentrations in the core of crystal as a function of grain radius and temperature

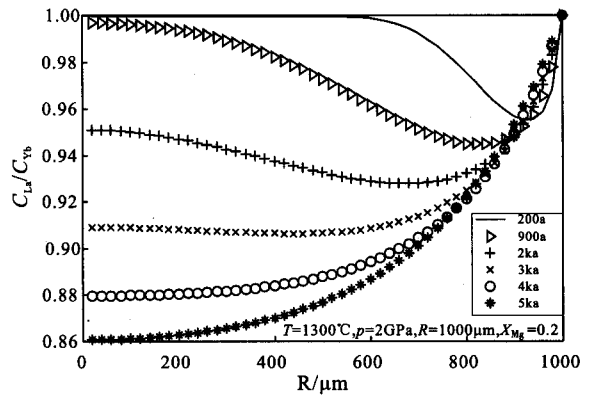


图 6 晶体中心不同位置 C_{La}/C_{Yb} 的变化
Fig. 6 A plot of Calculated C_{La}/C_{Yb} ratios in the core of crystal versus radial distance from crystal core

晶体中心明显富集重稀土,在靠近边缘还有一个重稀土富集的峰,轻稀土在晶体中心亏损而边缘明显富集。由于这种分异不能用简单的 Rayleigh 分异来解释,他们根据不同的生长速率和稀土扩散系数模拟了变质石榴子石 REE 摄取的影响,模拟结果对组成剖面符合的很好,HREE 在中心有个高峰值,在边缘有个次高峰值。他们的研究表明扩散是石榴子石中元素分带的一个重要成因。我们根据实验得到的扩散系数数据^[3],讨论了稀土元素初始浓度均一的石榴子石,由于扩散造成稀土元素的分异,这对解释元素分异的成因和规模是很有意义的。

我们计算了剖面不同位置元素的浓度比值,用下式中的 δ 来表示矿物内部元素分布的差异情况: $\delta = (1 - C_i/C_j) \times 100\%$ 。式中, C_i 和 C_j 分别表示下标元素种类的浓度。 δ 越大表示分异程度越大。图 6 显示 1300℃和 2 GPa 温压条件下、直径为 2 mm 的石榴子石晶体中 La 与 Yb 的浓度比值在晶体内部沿半径方向从核心($r=0$)到边缘的变化特征。由图可见,在较短时间内(小于 2 ka)、在靠近晶体边缘 C_{La}/C_{Yb} 有一个峰值,表示在这个位置 Yb 的富集,随着时间的增大,由边缘向颗粒中心($r \rightarrow 0$), C_{La}/C_{Yb} 值逐渐变小,在 ~6 ka 达到最小(~0.86),然后随时间增大该比值又逐渐增大,这表明矿物中心随时间 Yb 逐渐富集到最大,然后又趋于均一。图 7 除了更加清楚地表示出分异随时间的变化趋势外,还揭示在特定的时间内,矿物不同位置元素的分异情形:在 4~10 ka 时石榴子石剖面上稀土元素组成分带发育最完全,以后如温度突然下降到封闭温度以下,这种形式的剖面将可以完好地保留下来。图 8 表示颗粒半径为 1 mm 的石榴子石经过时间 $t=1$ Ma 后中心处轻重稀土元素 $\delta(La/Yb)$ 值随温度和

压力的变化关系。从图中可以看出,当压力相同时,随着温度的升高,晶体中心处 $\delta(\text{La}/\text{Yb})$ 先增大后减小,说明不同温压条件下扩散对元素的分异影响是不同的;当 $T=1300\sim 1500^\circ\text{C}$, $p=5\sim 6\text{ GPa}$ 时, La 和 Yb 达到最大分异时 δ 值仅约为 4%,表现为微弱的重稀土富集。

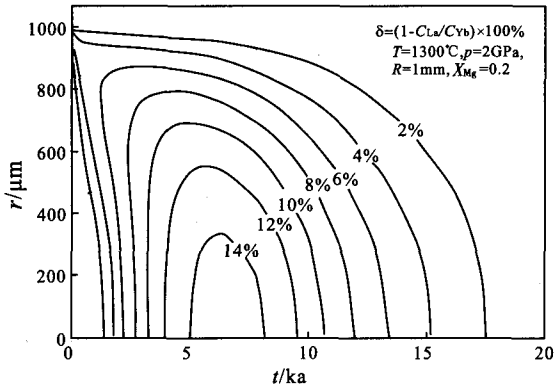


图 7 晶体边缘到核心位置上 $\delta(\text{La}/\text{Yb})$ 值随时间的变化
Fig. 7 Calculated $\delta(\text{La}/\text{Yb})$ values as a function of timescale and distance through its rim to core

晶体粒度与稀土元素的分异也有密切关系。图 9 示为温度为 1300°C 、压力为 2 GPa 时经历不同时间后,石榴子石中心处 $\delta(\text{La}/\text{Yb})$ 值随矿物颗粒半径的变化。从图中可以看出, $\delta(\text{La}/\text{Yb})$ 值最大可达 4%,且在特定时间,轻重稀土的分异程度先是随粒径增大而升高,达到一个最大值后又变小,不同时间下对应的最大分异粒度不同,例如经过 3 ka、0.2 Ma、1 Ma 所对应的分异最大时的粒径分别为 $500\ \mu\text{m}$ 、 $1000\ \mu\text{m}$ 和 $2000\ \mu\text{m}$,说明特定时间下不同粒度的晶体中由扩散造成的元素分异是不同的,如果在某一温压下经历的时间较短,粒度较小的晶体内部稀土元素具有较大的分异,而如果经历的时间很长,甚至超过 1 Ma,那么粒度较大的晶体就比较小的晶体内部具有更加明显的分异。但总体上,粒度对晶

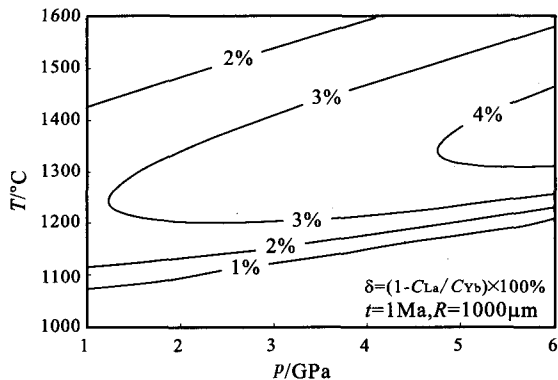


图 8 晶体中心处 $\delta(\text{La}/\text{Yb})$ 值随温度、压力变化
Fig. 8 Calculated $\delta(\text{La}/\text{Yb})$ values in the core of crystal as a function of temperature and pressure

体中心处元素分异的影响是较小的,只有百分之几的差别。

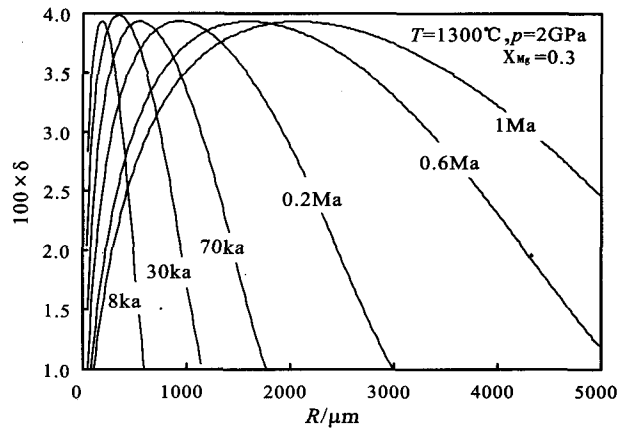


图 9 石榴子石颗粒核心处 $\delta(\text{La}/\text{Yb})$ 值与颗粒半径的关系
Fig. 9 Calculated $\delta(\text{La}/\text{Yb})$ values in the core of garnet as grain radius and timescale

Tirone 等^[3]从富铁的石榴子石固溶体端元获得了石榴子石中镁指数 X_{Mg} 与扩散系数的关系; $X_{\text{Mg}} = C_{\text{Mg}} / (C_{\text{Mg}} + C_{\text{Fe}})$ (C_{Mg} 和 C_{Fe} 分别为石榴子石中 Mg 和 Fe 的含量)。我们把这个关系外推到富镁端元的情形,并由此计算了稀土元素在不同 X_{Mg} 时的扩散浓度分布,估算了稀土元素之间的分异情况。图 10 示在温度为 1300°C 、压力为 2 GPa 时扩散过程经历了 $t=10\text{ ka}$ 后晶体半径为 1 mm 的不同 Mg 含量的石榴子石中 $C_{\text{La}}/C_{\text{Yb}}$ 比值随晶体径向位置和 X_{Mg} 的变化。由图可见在这个特定的温压、时间条件下,富铁端元组成的石榴子石比富镁端元组成 La 与 Yb 之间的分异更强。从富铁端元向富镁端元,随 X_{Mg} 增高 La 与 Yb 之间的分异逐渐增强,在 $X_{\text{Mg}} \approx 0.25\sim 0.35$ 达到最大值,然后再随着 X_{Mg} 的增大而变弱。

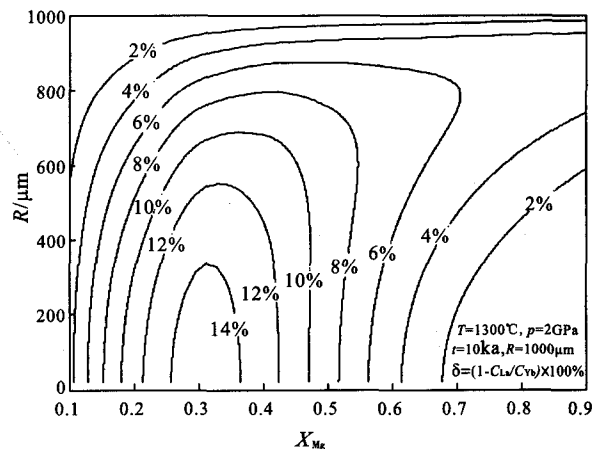


图 10 Mg 含量对轻重稀土元素分异的影响
Fig. 10 Calculated Mg contents as a factor of fraction between LREE and HREE

石榴子石中组成的分带常被用来估算地质过程的温度、压力条件^[4~6,8~10,39,40],但从上面的分析我们知道矿物内部元素的分布不仅与温度、压力有关,还与过程经历的时间、矿物的粒度及组成有关,因此要从天然本来推导出矿物和岩石的热历史以及组成变化的历史,就必须对矿物中扩散控制的过程结果进行深入的研究。

4 地幔捕掳体中石榴子石的稀土元素

玄武岩及金伯利岩中各种橄榄岩包体提供了上地幔物质组成的矿物学、岩石学证据,这些地幔岩中含有重要岩浆演化和变质历史信息。地幔岩受到岩浆热事件和变质作用时,微量元素在固相和熔体间会重新分配,所以人们常用玄武岩浆的稀土配分模式来推断地幔源区的特征及熔融程度,这通常是假定了橄榄岩与部分熔融熔体的完全平衡,但事实上熔体中稀土元素含量及模式不仅取决于其在矿物/熔体之间的分配,还与元素在矿物/熔体之间的扩散行为、熔融速率和熔体上升速率有关。石榴子石是上地幔重要的组成,是稀土元素的主要载体,要全面认识上地幔的物质组成以及在部分熔融、随岩浆上升时的化学演化,深入了解这些元素在矿物中的扩散行为就非常有必要。利用扩散丢失数据来估计地质演化过程,如岩浆冷却结晶过程中,微量元素在矿物相保存程度和进变质作用过程中,受变质矿物中组分的带入与带出对丢失程度的影响,根据矿物中的微量元素信息来判断微量元素保存的程度。

长久以来人们常把幔源岩浆和地幔包体的各种稀土配分模式归因于受以下几种因素的制约:熔融程度、矿物组成、地幔交代事件、地幔源区的性质等^[41~44]。例如认为大洋碱性玄武岩与大洋拉斑玄武岩轻稀土富集程度的不同是由于地幔岩熔融程度不同,而把正常的、异常的和过渡的洋中脊玄武岩的稀土配分模式的不同归因于地幔源区物质的不同。Hickmott等^[45]测量了南非太古代克拉通中石榴二辉橄榄岩中镁铝榴石边缘和中心的REE浓度,分配模式表现为中稀土元素相对富集。Tirone等^[3]根据部分熔融时矿物中扩散的影响从理论上模拟出了这个剖面,并且与分析剖面符合的很好,结论表明石榴石与熔体之间的化学相互作用能够形成石榴子石中稀土元素的分带。在理论模拟熔体化学演化时,通常认为矿物与熔体之间在空间与时间只存在有限的局部平衡,这个局部平衡发生在矿物与熔体的界面上,由于元素在矿物中扩散的很慢会导致化学梯度的产生,梯度的大小和特征与热历史和岩浆滞留

时间有关。熔体与矿物之间组分的分异不仅与分配系数(K)有关,还与元素在矿物的扩散速率有关; $K = C_s/C_m$ (C_s 为石榴子石颗粒中心稀土元素的浓度, C_m 为颗粒外部熔体的浓度),假设外部熔体是无限的,计算过程 C_m 假定,而K一般与温度、压力及体系成分都有关系。我们采用Green等^[46]确定的分配系数,对在分配制约下矿物中REE的扩散行为进行了计算。图11显示在温度1200°C、压力3 GPa、 $X_{Mg} = 0.4$ 条件下受平衡分配及扩散共同作用下半径为1 mm的石榴子石剖面上 C_{La}/C_{Yb} 从边缘向颗粒中心($r \rightarrow 0$)的变化。研究表明晶体中心处轻重稀土的分异的时间主要发生在8~50 ka,达到最大分异时间之后,随着时间的延长,分异程度也在不断减小。与图7中未考虑分配系数的扩散对比,相同扩散时间下分异程度更大。一些倾向于进入熔体的不相容元素,由于相对于较短的岩浆滞留时间在矿物中扩散速率的很慢,而表现出相容或弱不相容的特征。基于Green等^[46]提供的各稀土元素的分配系数值以及Boynton^[47]球粒陨石标准浓度,通过模拟计算出在温度1200°C、压力3 GPa及 $X_{Mg} = 0.4$ 条件下石榴子石中13种稀土元素经球粒陨石标准化后的浓度(图12),图12表明轻稀土元素较重稀土元素更易进入熔体中,我们在计算时假设石榴子石中初始轻重稀土元素浓度是相同的,经球粒陨石标准化后 $(C_{REE}/C_0)_{CN}$ 仍然会呈现出与标准球粒陨石相似的锯齿状,各稀土元素的配分模式与时间尺度下有密切的关系,随着时间的增加,轻稀土之间的差异变大,而重稀土元素浓度差异远小于轻稀土,这表明扩散作用加速了轻重稀土分异,反映元素浓度在相当长的时间内也会通过扩散来调整浓度。在较短的时间内,矿物内部的稀土配分模式较平坦,随时间

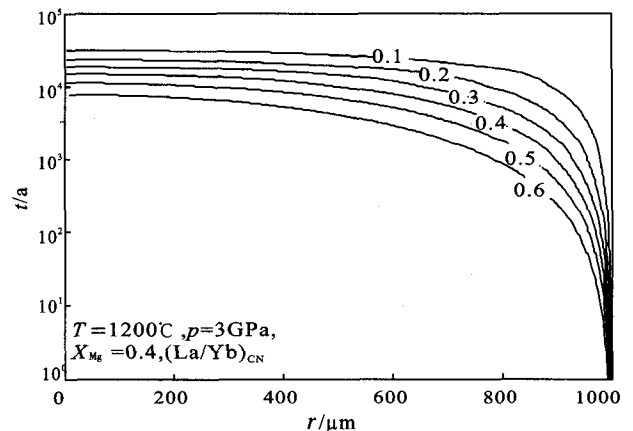


图11 石榴子石剖面上 $(La/Yb)_{CN}$ 等值线随时间的变化
Fig. 11 Contours for calculated $(La/Yb)_{CN}$ in the garnet profiles are dependent of timescale

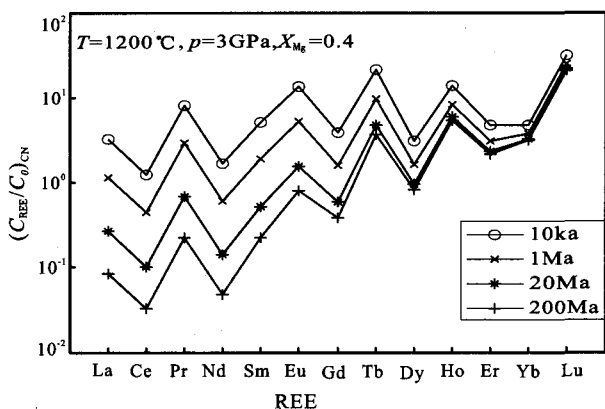


图 12 石榴子石中心处稀土元素配分模式

Fig. 12 REE distribution patterns in the core of garnet

的延长,轻重稀土之间的分配更加明显,配分曲线也更加左倾。因此在利用稀土配分模式来推断地幔源区的特征及元素环带分布时应考虑元素扩散的影响。

5 结 论

本文通过对上地幔温压条件下石榴子石颗粒中稀土元素受扩散作用的影响后经过不同地质时间尺度浓度及其分异的变化进行了扩散动力学计算,探讨了稀土元素浓度及其分异受温度、压力、颗粒半径、时间及矿物组成的影响。本次研究表明,石榴子石中稀土元素扩散造成的浓度分布和元素之间的扩散分异依赖于温度、压力、颗粒半径、时间及矿物组成。在仅考虑扩散作用的影响下,扩散导致轻重稀土元素浓度丢失程度的不同也可以引起元素之间产生分异。在温度 1300°C、压力 2 GPa、颗粒半径 1 mm、Mg 含量为 0.25~0.35 时,晶体核心到边缘位置最大分异时 $\delta C_{La}/C_{Yb}$ 约为 14%,而中心处仅为 4%。因此对于元素在矿物/熔体中的分配及稀土元素的配分模式应考虑元素扩散的影响。关于元素在矿物/熔体中的扩散研究还需要考虑很多因素,如元素在矿物/熔体间分配的不平衡程度以及受岩浆上升速率、岩浆成分变化、周围温压条件的变化等等。由于研究扩散需要相当高的分析手段以及扩散需要的时间限制等,这加大了实验研究的难度,因此通过理论计算的角度认识扩散行为在地球内部所起的作用应是一个较好的方法。

参考文献 (References):

[1] McDonough W F. Constraints on the composition of the continental lithospheric mantle [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1990, 101(1): 1-18.
 [2] Van Orman J A, Grove T L, Shimizu N, Graham D L. Rare earth element diffusion in a natural pyrope single crystal at 2.8

GPa[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2002, 142: 416-424.
 [3] Tirone M, Ganguly J, Dohmen R, Langenhorst F, Hervig R, Becker H W. Rare earth elements diffusion kinetics in garnet: Experimental studies and applications[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, 69: 2385-2398.
 [4] Tracy R J, Robinson P, Thompson A B. Garnet composition and zoning in the determination of temperature and pressure of metamorphism, central Massachusetts[J]. *American Mineralogist*, 1976, 61: 762-775.
 [5] Spear F S, Selverstone J. Quantitative *p-T* paths from zoned minerals: Theory and tectonic applications[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1983, 83: 348-357.
 [6] St-Onge M R. Zoned poikiloblastic garnets: *p-T* paths and syn-metamorphic uplift through 30 km of structural depth, Wopmay orogen, Canada[J]. *J. Petrol.*, 1987, 28(1): 1-21.
 [7] Tuccillo M E, Essene E J, Vanderpluijm B A. Growth and retrograde zoning in garnets from high-grade metapelites-implications for pressure-temperature paths[J]. *Geology*, 1990, 18(9): 839-842.
 [8] Kohn M J, Spear F S, Valley J W. Dehydration-melting and fluid recycling during metamorphism: Rangeley formations, New Hampshire, USA[J]. *J. Petrol.*, 1997, 38: 1255-1277.
 [9] Inui M, Torium M. Prograde pressure-temperature paths in the pelitic schists of the Sambagawa metamorphic belt, SW Japan[J]. *J. Metamorphic Geology*, 2002, 20: 563-580.
 [10] Harris C R, Hoisch T D, Wells M L. Construction of a composite pressure-temperature path: Revealing the synorogenic burial and exhumation history of the Sevier hinterland, USA [J]. *J. Metamorphic Geology*, 2007, 25: 915-934.
 [11] Harrison W J, Wood B J. An experimental investigation of the partitioning of REE between garnet and liquid with reference to the role of defect equilibria[J]. *Mineralogy and Petrology*, 1980, 72: 145-155.
 [12] Spiegelmann M, Kenyon K. The requirements for chemical disequilibrium during magma migration[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, 109: 611-620.
 [13] Albaredo F, Bottinga Y. Kinetic disequilibrium in trace-element partitioning between phenocrysts and host lava [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, 36 (2): 141-156.
 [14] Garcia M O, Jacobson S S. Crystal clots, amphibole fractionation and the evolution of calc-alkaline magmas[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1979, 69(4): 319-327.
 [15] Qin Z. Disequilibrium partial melting model and its implications for trace element fractionations during mantle melting [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, 112: 75-90.
 [16] Iwamori H. Dynamic disequilibrium melting model with porous flow and diffusion-controlled chemical equilibration[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, 114: 301-313.
 [17] Tarkov A P. Significance of inhomogeneous compression of mineral substance for explaining crystalline crust and uppermost mantle velocity profiles[J]. *Tectonophysics*, 1980, 65: 57-68.

- [18] Tsunogae T, Miyano T, Ridley J. Metamorphic p - T profiles from the zimbabwe craton to the limpopo belt, Zimbabwe [J]. *Precam. Res.*, 1992, 55: 259-277.
- [19] Tirone M, Ganguly J. Garnet compositions as recorders of p - T - t history of metamorphic rocks[J]. *Gondwana Research*, 2012, 18: 138-146.
- [20] Dowty E. Crystal-chemical factors affecting the mobility of ions in minerals[J]. *American Mineralogist*, 1980, 65(2): 174-182.
- [21] Cherniak D J, Hanchar J M, Watson E B. Rare-earth diffusion in zircon[J]. *Chem. Geol.*, 1997, 134(4): 289-301.
- [22] 赵子福, 郑永飞. Ar 和 H 在矿物中扩散补偿关系及其扩散系数的预测[J]. *地学前缘*, 2000, 7(2): 367-380.
- [23] 赵子福, 郑永飞. Pb, Sr 和 REE 在矿物中扩散补偿关系及其扩散系数的预测[J]. *岩石学报*, 2000, 17(1): 69-94.
- [24] Van Orman J A, Grove T L, Shimizu N. Rare earth element diffusion in diopside: Influence of temperature, pressure, and ionic radius, and an elastic model for diffusion in silicates[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2001, 141(6): 687-703.
- [25] Zhao Z F, Zheng Y F. Diffusion compensation for argon, hydrogen, lead, and strontium in minerals: Empirical relationships to crystal chemistry[J]. *American Mineralogist*, 2007, 92(2): 289-308.
- [26] Frank M, Richter E, Bruce Watson, Ruslan A, Mendybaev, Teng F Z, Philip E, Janney. Magnesium isotope fractionation in silicate melts by chemical and thermal diffusion[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72(1): 206-220.
- [27] 陈晋阳, 郑海飞, 曾贻善. 微量元素在幔源矿物与热液之间的分配系数的研究进展[J]. *地球科学进展*, 2004, 19(2): 225-229.
- [28] Spandler C, O'Neill H St C, Kamenetsky V S. Survival times of anomalous melt inclusions from element diffusion in olivine and chromite[J]. *Nature*, 2007, 447: 303-306.
- [29] Caddick M J, Konopasek J, Thompson A B. Preservation of Garnet Growth Zoning and the Duration of Prograde Metamorphism[J]. *J. Petrol.*, 2010, 51(11): 2327-2347.
- [30] Crank J. *The Mathematics of Diffusion*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1975: 89-160.
- [31] Ganguly J, Cheng W, Chakraborty S. Cation diffusion in aluminosilicate garnets: Experimental determination in pyrope-almandine diffusion couples[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1998, 131: 171-180.
- [32] Trull T W, Kurz M D. Experimental measurements of he-3 and he-4 mobility in olivine and clinopyroxene at magmatic temperatures[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57(6): 1313-1324.
- [33] Jeffcoate A B, Elliott T, Kasemann S A, Ionov D, Cooper K, Brooker R. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71: 202-218.
- [34] Dohmen R, Kasemann S A, Coogan L, Chakraborty S. Diffusion of Li in olivine. Part I: Experimental observations and a multi species diffusion model[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, 74: 274-292.
- [35] Davidson J P, Morgan D J, Charlier B L A, Harlou R, Hora J M. Microsampling and isotopic analysis of igneous rocks: Implications for the study of magmatic systems[J]. *Ann. Rev. Earth and Planet. Sci.*, 2007, 35: 273-311.
- [36] Richter F M, Davis A M, DePaolo D J, Watson E B. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, 67 (20): 3905-3923.
- [37] Richter F M, Mendybaev R A, Christensen J N, Hutcheon I D, Williams R D, Sturchio N C, Beloso A D. Kinetic isotope effect during diffusion of ionic species in water[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70: 277-289.
- [38] Skora S, Baumgartner L P, Mahlen N J, Johnson C M, Pilet S, Hellebrand E. Diffusion-limited REE uptake by eclogite garnets and its consequences for Lu-Hf and Sm-Nd geochronology[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2006, 152: 703-720.
- [39] Florence F P, Spear F S. Effects of diffusional modification of garnet growth zoning on P - T path calculations[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1991, 107: 487-500.
- [40] Spear F S, Kohn M J, Florence F P, Menard T. A model for garnet and plagioclase growth in pelitic schists: Implications for thermobarometry and p - T path determinations[J]. *J. Metamorphic Geology*, 1991, 8: 683-696.
- [41] López J M G, Bauluz B, Fernández-Nieto C, Oliete A Y. Factors controlling the trace-element distribution in fine-grained rocks: the Albian kaolinite-rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain)[J]. *Chem. Geol.*, 2005, 214: 1-19.
- [42] Steinmann M, Stille P. Strongly fractionated REE patterns in salts and their implications for REE migration in chloride-rich brines at elevated temperatures and pressures[J]. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 1998, 327(3): 173-180.
- [43] Shimizu H, Masuda A. REE patterns of eucrites and their genetic implications[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, 50(11): 2453-2460.
- [44] Murali A V, Parthasarathy R, Mahadevan T M, Sankar Das M. Trace element characteristics, REE patterns and partition coefficients of zircons from different geological environments-A case study on Indian zircons[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983, 47(11): 2047-2052.
- [45] Hickmott D D, Shimizu N, Spear F S. Trace-element zoning in a metamorphic garnet[J]. *Geology*, 1987, 15(6): 573-576.
- [46] Green T H, Blundy J D, Adam J, Yaxley G M. SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2-7.5 GPa and 1080-1200°C[J]. *Lithos*, 2000, 53: 165-187.
- [47] Boynton W V. *Geochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies*[A]. Henderson P. *Rare earth element geochemistry*[M]. Elsevier, 1984: 63-114.