

角闪石-熔体间微量元素分配系数实验研究

张波^{1,2}, 胡贤旭^{1,2}, 许金贵^{1,2}, 赵东宇^{1,2}, 范大伟^{1,3}, 周文戈¹

1.中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 北京高压科学研究中心长春分中心, 长春 130012

摘要: 微量元素在矿物与熔体间的分布与其物质组成、矿物结构以及温度、压力等有关。为了研究温度和压力对角闪石-熔体间微量元素分配系数的影响, 我们对采自豫西伊川-汝阳的含水玄武岩进行了熔融结晶实验。在中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压院重点实验室 CS-3600t 多顶砧压力机上完成了两个系列的实验: (1)温度系列, 保持压力 $p=0.6$ GPa 和加热时间 $t=100$ h 不变, 改变结晶温度(800~900°C) 的实验; (2)压力系列, 保持温度 $T=900$ °C 和加热时间 $t=100$ h 不变, 改变压力(0.6~2.6 GPa) 的实验。结果显示, 实验产物的固相主要为角闪石, 另有少量磷灰石和尖晶石, 得到的熔体为花岗闪长质成分。

利用激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪 (LA-ICP-MS) 测试实验产物中角闪石和熔体的微量元素, 根据微量元素在平衡两相中分配的浓度比(即能斯特分配定律), 我们计算了大离子亲石元素 (LILE: Li, Be, Rb, Sr, Cs, Ba), 稀土元素 (REE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y), 高场强元素 (HFSF: Nb, Ta, Zr, Hf, Pb⁴⁺) 以及过渡金属元素 (Sc, V, Cr, Co) 在各体系内角闪石-熔体间微量元素的分配系数。从实验结果的整体特征上来看, 角闪石的 LILE 和 LREE 的分配系数小于 1 ($D_{\text{Rb}}=0.35$, $D_{\text{La}}=0.48$), 说明二者相对富集于熔体中; 而 HREE 的分配系数大于 1 ($D_{\text{Lu}}=1.37$), 说明其相对富集于角闪石中; HFSF 的分配系数较小 ($D_{\text{Nb}}=0.81$), 表明其在角闪石中呈亏损状态; 而过渡金属元素在熔体中表现为强烈的亏损, 如 $D_V \sim 30$ 。在温度系列的实验产物中, 随着温度从 800 °C 升至 900 °C, 各微量元素的分配系数没有明显的变化规律, 但是 LILE、REE 和 HFSF 的分配系数都较压力系列的值要大。在压力系列的实验产物中, 随着压力从 0.6 GPa 升至 2.6 GPa, 大部分微量元素的分配系数与压力呈负相关关系, 特别是 LILE 和 HFSF, 其分配系数随压力的升高而明显减小。表明压力对微量元素在角闪石-熔体间分布的影响比温度对其分布的影响更大, 而且压力越大, 熔体中相对越富集 LILE 等微量元素。

微量元素在晶体中的分配主要受离子半径和电荷的控制。对于相同电价的微量元素, 其分配系数与矿物的晶格参数呈非线性关系。晶格应变弹性模型可以实现这一非线性拟合, 其理论公式如下式所示:

$$D_i = D_0 \times \exp \left[\frac{-4\pi EN_A \left[\frac{r_0}{2} (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right]}{RT} \right] .$$

其中: N_A 为阿伏加德罗常数; R 为气体常数; T 为温度 (单位是 k); E 为杨氏模量; r_i 为元素 i 的离子半径; r_0 为矿物晶格的最佳离子半径; D_i 为元素 i 的分配系数; D_0 为无应变分配系数。假设+3 价的 REE 全部进入角闪石晶格中的 M4 位, 将各实验产物中 REE 的分配系数利用上述公式进行非线性拟合, 可得到角闪石的 D_0 、 r_0 和 E 。拟合结果显示, 在 0.6 GPa 下, 温度从 800°C 升至 900°C, 角闪石的晶格参数没有明显的变化规律; 而在 900 °C 下, 随着压力从 0.6 GPa 升至 2.6 GPa, 角闪石 M4 位的 $r_0 \sim 0.89\text{--}0.92\text{\AA}$, E 的范围是 139~534 GPa, 而 D_0 由 1.17 增大至 1.53。这可能与压力利于 REE 富集于晶体中有关, 特别是 HREE 选择性富集于角闪石晶体中。由于非线性拟合曲线与实验值有良好的一致性, 表明理论计算结果和实验结果具有比较好的对应关系。

基金项目: 国家自然科学基金 (41374107 和 41274105); 西部博士专项基金项目(2011, 范大伟)。

作者简介: 张波, 男, 博士研究生, 主要研究方向实验岩石学, E-mail: zhangbo.igcas@hotmail.com。

通信作者: 周文戈, 男, 研究员/博士, 主要研究方向实验岩石学, E-mail:wengezhou67@163.com。