

高分异花岗岩双胞胎元素解耦与稀土元素 四分组效应机制

于志琪^{1,2}, 刘汇川^{1,2*}, 陈希³, 李文奇^{1,2},
王凯^{1,2}, 任威威^{1,2}

(1. 中国石油大学(北京) 油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京) 地球科学学院, 北京 102249; 3. 中国石油浙江油田分公司, 浙江 杭州 310023)

摘要: 高分异花岗岩具有与稀有金属矿床伴生的特点, 其成因及成矿专属性是近年来固体地球科学的研究热点。一些高分异花岗岩表现出特殊的地球化学特征, 比如双胞胎元素对(主要指 Nb-Ta 和 Zr-Hf)解耦、稀土元素四分组效应等。查明高分异花岗岩这些特殊地球化学特征的成因机制, 能让我们更系统地认识高分异花岗岩成因。本研究通过总结前人关于双胞胎元素明显解耦的高分异花岗岩相关成果, 来讨论结晶分异和水热反应在双胞胎元素解耦过程中的重要作用。双胞胎元素 Nb-Ta 的解耦是由角闪石、黑云母等矿物分离结晶以及后期富 F 流体作用引起, 其中角闪石分离结晶对 Nb-Ta 解耦的影响大于黑云母; Zr-Hf 解耦主要受控于锆石分离结晶; 稀土元素四分组效应则是经历过高度结晶分异的岩浆在熔体-流体和流体-气体的分离作用后形成的, 与独居石、褐帘石、磷钇矿和锆石等矿物分离结晶以及富 Cl 流体相关。稀土元素总量下降明显、轻重稀土元素比值降低以及强烈负 Eu 异常现象也与磷灰石、褐帘石、独居石等矿物的分离结晶以及流体活动有关。

关键词: 高分异花岗岩; 双胞胎元素解耦; 稀土元素四分组效应; 结晶分异; 热液流体

中图分类号: P67 文献标志码: A 文章编号: 0379-1726(2023)03-0344-16

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2023.03.008

Decoupling of twin elements and tetrad effects of rare earth elements in highly fractionated granites

YU Zhiqi^{1,2}, LIU Huichuan^{1,2*}, CHEN Xi³, LI Wenqi^{1,2}, WANG Kai^{1,2}, REN Weiwei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 3. Zhejiang Oilfield Company, PetroChina, Hangzhou 310023, Zhejiang, China)

Abstract: Highly fractionated granites, which are associated with rare metal deposits, have become a prominent research focus within the field of solid Earth science in recent years. The petrogenesis and metallogenetic specialization of these granites are the primary areas of investigation. Some high-fractionated granites exhibit distinct geochemical characteristics, such as the decoupling of twin element pairs (such as Nb-Ta and Zr-Hf) and tetrad effects of rare earth elements (REE). Understanding the genetic mechanism behind these is crucial for gaining insights into the formation of highly fractionated granites. In this study, we aim to summarize previous achievements in the twin-element decoupling of highly fractionated granites and discuss the role of magmatism and hydrothermal reaction in the fractionation process of twin elements. We propose that the Nb-Ta decoupling is caused by the fractional crystallization of hornblende, biotite, and other minerals as well as the later fluorine-rich hydrothermal fluid action. Among these, hornblende fractional crystallization has a greater impact on Nb-Ta decoupling than

收稿日期: 2021-06-02; 改回日期: 2021-11-18

项目资助: 国家重点研发计划项目(2021YFA0719001)和中国石油科技创新基金项目(2021DQ02-0103)联合资助。

第一作者简介: 于志琪(1996-), 女, 硕士研究生, 地质学专业。E-mail: yuzhiqiwen@163.com

通信作者: 刘汇川(1986-), 男, 副教授, 博士生导师, 主要从事构造地质学和岩石地球化学研究。E-mail: lhc@cup.edu.cn

that of other minerals. The Zr-Hf decoupling is mainly controlled by the fractional crystallization of zircon. The tetrad effect of REEs is formed after melt-fluid and fluid/gas separation of magma that has experienced high crystallization differentiation and is related to the separation crystallization of monazite, epidote, xenotime, and zircon, as well as chlorine-rich hydrothermal fluids. In addition, it was observed that the decrease in rare earth content, the reduction in light to heavy rare earth ratio, and the strongly negative Eu anomaly are also related to the fluid action and the separation crystallization of apatite, epidote, monazite, and other minerals.

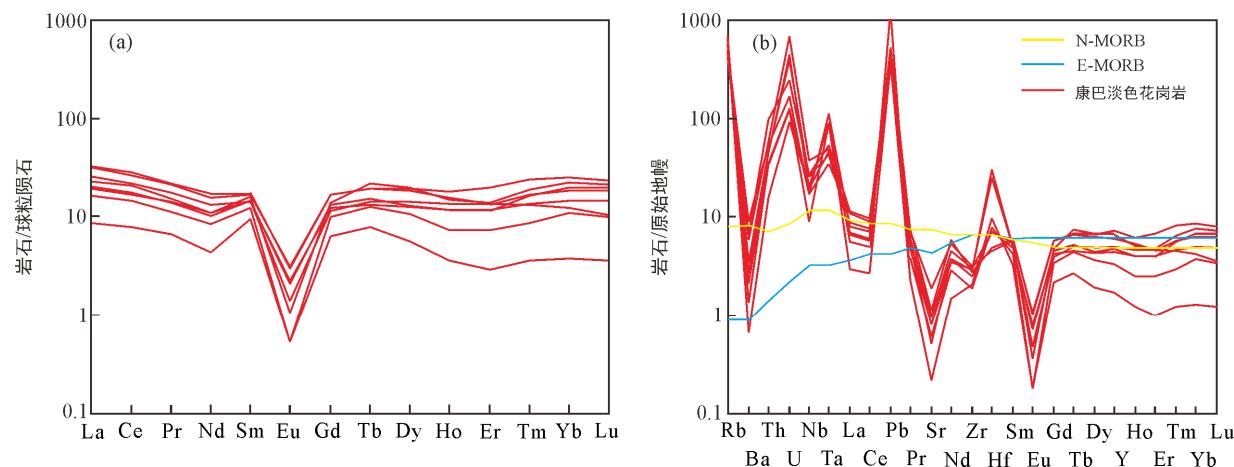
Key words: highly fractionated granites; twin element decoupling; tetra-grouping effect of rare earth elements; fractional crystallization; hydrothermal fluid

0 引言

“地球化学之父”戈尔德施密特曾提出: 离子半径和化合价是影响化学元素行为的主要因素(Goldschmidt, 1937; Seifert, 1993; 张清建, 2016)。Nb-Ta 和 Zr-Hf 这 2 个元素对都是高场强元素, 分别具有相同的离子价态(Nb⁵⁺ 和 Ta⁵⁺, Zr⁴⁺ 和 Hf⁴⁺)以及相似的离子半径(Shannon, 1976; 牛耀龄等, 2017), 在部分熔融、分离结晶和同化混染等岩浆过程中具有相似的迁移规律和地球化学性质, 被称为“双胞胎元素”。经典化学理论认为在大多数化学过程中双胞胎元素的含量可能有所差异, 但双胞胎元素的比值稳定, 很难发生解耦(Green, 1995; Dostal and Chatterjee, 2000; 谭东波等, 2018)。所有地幔和幔源岩石中 Zr/Hf 和 Nb/Ta 值应该与代表地球及太阳系组成成分的球粒陨石一致: Zr/Hf 值在 36.3 左右, Nb/Ta 则在 17.6 左右(Jochum et al., 1986; 牛耀龄等, 2017)。双胞胎元素比值在一般岩浆体系中并无较大变化(Green, 1995), 但近年研究发现双胞胎元素也存在解耦现象。大陆地壳 Nb/Ta 值为 10~14, 亏损地幔 Nb/Ta 值在 15.5 左右(赵振华等, 2008), 它们均明显低于球粒陨石的 Nb/Ta 值, 这一发现引发了目前学术上的一个热点问题, 即“Nb 悖论”(Münker et al., 2003; Pfänder et al., 2012)。除此之外, 不同类型岩浆岩的双胞胎元素比值明显不同, 比如碱性花岗岩(安徽南部及秦岭龙玉瞳等地)Nb/Ta 值(15.7~17.5)高于大陆地壳和亏损地幔(赵振华等, 2008); 东太平洋洋隆玄武岩和邻近海山玄武岩中 Zr/Hf 值在 25~50 之间; 全球深海橄榄岩的 Zr/Hf 值变化于 2.4~336 之间(牛耀龄等, 2017); 陆内和洋内玄武岩的 Zr/Hf 值高于球粒陨石, 且在 38~87 的大范围内变化(Dupuy et al., 1992)。

高分异花岗岩是经历低程度部分熔融(Vielzeuf and Holloway, 1988; Bau, 1996; Münker et al., 2004;

祁才吉, 2013; 高利娥等, 2017; 陈伟等, 2018; 张泽明等, 2018; 王鑫, 2019; 杨飞, 2019; 邸英龙等, 2020)或显著结晶分异作用的高演化花岗岩, 以高 Si、低 Mg 和 Fe 含量, 缺少暗色矿物为典型特征(Bau, 1996; 陈伟等, 2018; 杨飞, 2019)。高分异花岗岩在全球广泛存在, 并且表现出明显的双胞胎元素 Nb-Ta 和 Zr-Hf 解耦现象(图 1b), 比如, 中国华南雅山稀有金属花岗岩、佛冈花岗岩、喜马拉雅淡色花岗岩以及法国的中央地块北部 Beauvoir 花岗岩等。高分异花岗岩中双胞胎元素 Nb-Ta 和 Zr-Hf 的解耦机制是当前学界研究重点之一。Nb-Ta 解耦的机制, 有学者认为受控于矿物分离结晶(Münker et al., 2004), 也有学者认为可能是岩浆结晶分异过程中残余熔体与流体共同作用的结果(Bau, 1996; Dostal and Chatterjee, 2000; 杨泽黎等, 2014; 陈璟元和杨进辉, 2015; 吴福元等, 2017), 还有学者认为在超临界流体媒介下热扩散使得 Nb 和 Ta 低温分馏(Ding et al., 2009)。Zr-Hf 解耦的机制, 大部分学者认为主要受控于锆石的分离结晶(杨飞, 2019), 流体影响较小(吴福元等, 2015), 但也有学者表示 Zr-Hf 分异可能与流体的加入有关(陈璟元和杨进辉, 2015)。此外, 在高分异花岗岩形成演化过程中, 稀土元素总量不断降低, 轻重稀土元素比值也逐渐减小(Miller and Mittlefehldt, 1982, 1984; 李洁和黄小龙, 2013; 陶继华等, 2013; 王汝成等, 2017)。吴福元等(2017)认为这一现象与岩浆结晶分异过程中独居石、磷灰石、磷钇矿、石榴石及长石类等富含稀土元素的矿物分离结晶密切相关。通常认为稀土元素(除 Eu 外)在经过球粒陨石标准化之后图解上是一条圆滑的曲线(吴福元等, 2017), 但在高分异花岗岩中却表现出特征分布样式——稀土元素四分组效应(图 1a), 不少学者认为这是在岩浆发生高度分异后, 大量流体出现对岩浆中稀土元素的地球化学行为产生影响的结果(赵振华等, 1992; Bau, 1996; Irber, 1999; 陈雪峰等, 2019)。因此高分异花岗岩稀土元素四分组效应机制及其与双胞胎元素解耦是否存在成因联系, 是值得关注和研究的课题。



球粒陨石、原始地幔、正常洋中脊玄武岩(N-MORB)和富集洋中脊玄武岩(E-MORB)数据引自 Sun and McDonough, 1989; 康巴淡色花岗岩引自刘志超等, 2020a。

图 1 西藏康巴淡色花岗岩稀土元素球粒陨石标准化配分图(a)和原始地幔标准化微量元素蛛网图(b)

Fig.1 Chondrite-normalized REE patterns (a) and primitive-mantle-normalized trace element spider diagram (b) of the Kampa leucogranites

本研究通过整理前人文献中关于高分异花岗岩的地球化学数据, 来探讨高分异花岗岩中 Nb-Ta、Zr-Hf 等双胞胎元素的解耦机制、双胞胎元素解耦与稀土元素四分组效应的成因联系, 岩浆作用和水热作用在双胞胎元素解耦过程中发挥的重要作用等。

1 高分异花岗岩

1.1 高分异花岗岩的识别特征与常见岩石类型

高分异花岗岩是一类较为特殊的花岗岩, 伴生有 W、Sn、Nb、Ta 等稀有金属矿床(李洁和黄小龙, 2013; 卜涛和赵葵东, 2015; 王汝成等, 2017; 吴福元等, 2017; 徐夕生等, 2020)。大多数花岗岩都经历过不同程度的结晶分异, 常用花岗岩分类法中 I、S、A 型花岗岩在经历过强烈结晶分异过程之后, 形成的暗色矿物含量极低的花岗岩都可以被命名为高分异花岗岩。吴福元等(2017)提出高分异花岗岩有如下鉴别特征: ①多数情况下, 高分异花岗岩与花岗细晶岩或花岗伟晶岩伴生产出; ②钾长石多为微斜长石, 甚至有天河石出现, 斜长石减少; ③含有黄玉、锂云母、电气石、萤石等特征矿物; ④继承锆石含量高, 新生锆石具有高 Hf 和 P 含量; ⑤具有特征的成矿专属性; ⑥特殊地球化学特征, 比如过铝质、低 Nb/Ta 和 Zr/Hf 值、稀土元素总量下降并表现出 Eu 负异常以及四分组效应。

高分异花岗岩类型如何细分目前没有明确标准,

根据前人对相关岩体的研究, 我们总结出一些常见类型, 比如喜马拉雅淡色花岗岩、黄玉锂云母花岗岩、含电气石花岗岩、白云母花岗岩等(表 1)。杨飞(2019)根据高分异花岗岩中所含的不同特征矿物将其分为 8 种: 白岗岩、细晶岩、Li-F 花岗岩(特征矿物以锂云母、萤石、黄玉等为标志)、含电气石花岗岩、白云母花岗岩(含部分白云母淡色花岗岩)、二云母花岗岩(含部分二云母淡色花岗岩)、黑云母花岗岩和含碱性暗色矿物花岗岩。

1.2 具双胞胎元素解耦与稀土四分组效应特征的高分异花岗岩实例

1.2.1 江西雅山 414 岩体

江西宜春雅山 414 岩体位于武功山混合岩-花岗岩穹窿区东北部, 出露面积约 9.5 km², 为燕山期多期侵入的复式花岗岩体(Yin et al., 1995; 李洁和黄小龙, 2013)。雅山岩体根据岩相学特征划分为 5 个侵入阶段: ①中粗粒黑鳞云母-白云母花岗岩; ②细粒斑状白云母花岗岩; ③中粒白云母花岗岩; ④锂云母花岗岩; ⑤黄玉锂云母花岗岩(Yin et al., 1995; 杨泽黎等, 2014)。在矿物组成方面, 雅山花岗岩主要由石英、斜长石、钾长石以及云母组成, 但在不同演化阶段, 其矿物种类及含量略有不同。

雅山花岗岩体具有较高的 SiO₂ 含量, 二云母花岗岩(中粗粒黑鳞云母-白云母花岗岩)、锂云母花岗岩和黄玉锂云母花岗岩均表现为 SiO₂>65%, 属于高硅花岗岩。而且雅山花岗岩各阶段主量元素

表1 典型高分异花岗岩体特征
Table 1 Characteristics of typical highly fractionated granites

岩体	岩性	矿物组成	副矿物	年龄(Ma)	文献引用
江西雅山414岩体	二云母花岗岩、白云母花岗岩、锂云母花岗岩	石英、白云母、黑云母、钾长石、斜长石、钠长石、锂云母	锆石、铌钽锰矿、金红石、石榴石、榍石、锡石等	~150	李洁和黄小龙, 2013; 杨泽黎等, 2014; 李洁, 2015
西华山岩体	黑云母花岗岩、云英岩、二云母花岗岩、白云母花岗岩	石英、钾长石、斜长石、黑云母、白云母	锰铝榴石	150~160	李洁等, 2013; 李洁, 2015
佛冈花岗岩体	黑云母花岗岩	钾长石、斜长石、石英、黑云母	锆石、磷灰石、褐帘石、磁铁矿、榍石	158	包志伟和赵振华, 2003
喜马拉雅淡色花岗岩体	黑云母淡色花岗岩、白云母淡色花岗岩、二云母花岗岩、电气石花岗岩、石榴石花岗岩	石英、钾长石、斜长石、黑云母、白云母、电气石、石榴石	锆石、磷灰石、独居石、磷钇矿, 有时有榍石、褐帘石-绿帘石和萤石	7~44	吴福元等, 2015
法国 Beauvoir 花岗岩体	钠长石-锂云母-黄玉花岗岩	钠长石、石英、钾长石、锂云母	黄玉、磷灰石和磷铝锂矿	308	王汝成等, 1991; Raimbault et al., 1995
大吉山补体花岗岩体	白云母碱长花岗岩	钾长石、钠长石、石英及白云母	石榴石、细晶石、磁铁矿、锆石、黑钨矿、白钨矿、绿柱石、硅铍石、铌钽铁矿、辉钼矿等	152	张文兰等, 2006; 左梦璐, 2016; 杨飞, 2019

也呈规律性变化: 从早期到晚期 Al_2O_3 、 Na_2O 、 P_2O_5 含量升高, CaO 、 K_2O 、 Fe_2O_3 含量逐渐下降。铝饱和指数 A/CNK 值均大于 1.1, 为过铝质花岗岩。此外, 雅山花岗岩的分异指数($\text{DI}=\text{Q}+\text{Or}+\text{Ab}+\text{Ne}+\text{Lc}+\text{Kp}$) 均在 91 以上, 说明岩体经历了高度分异演化(李洁和黄小龙, 2013; 杨泽黎等, 2014; 徐喆等, 2018)。

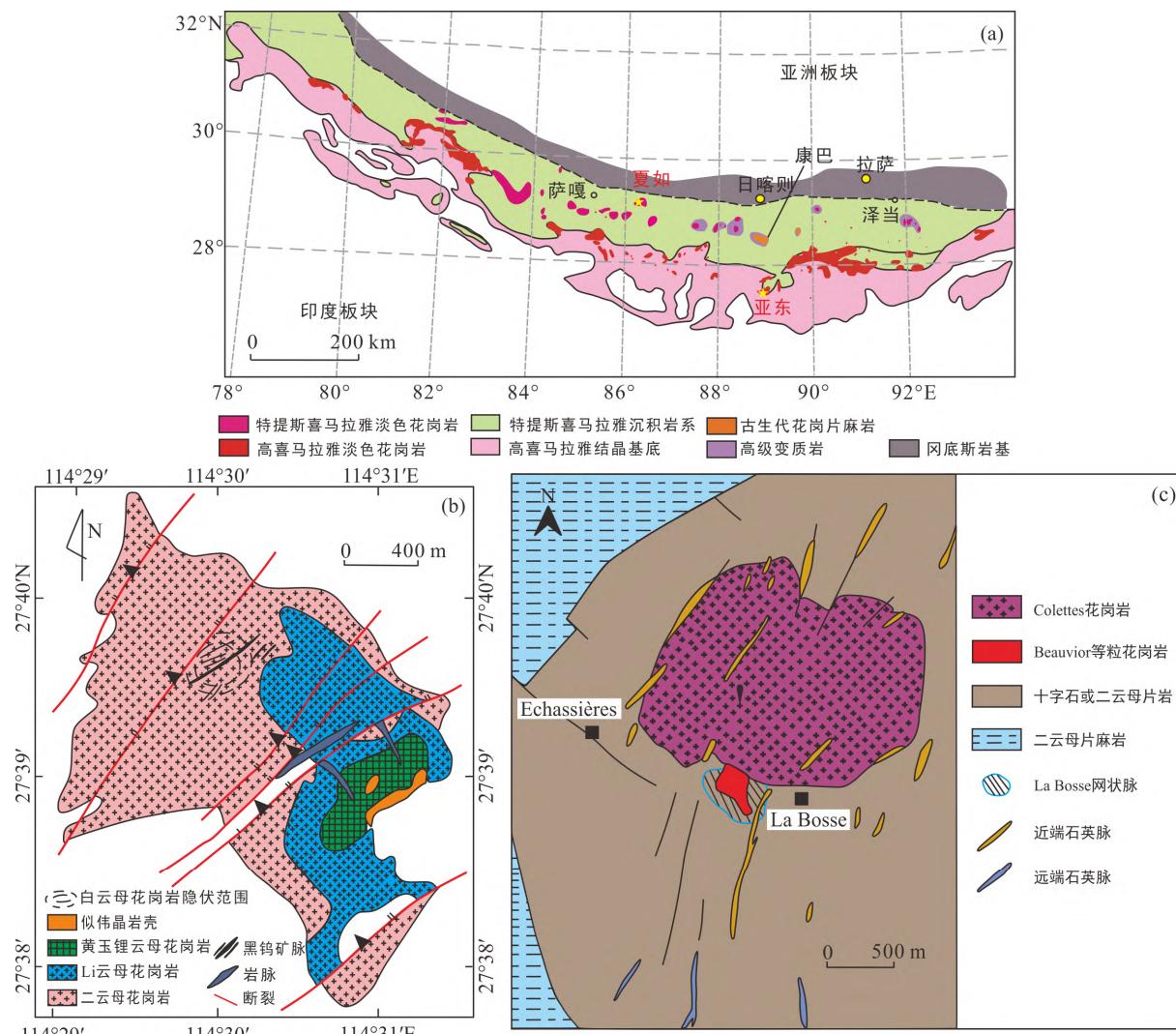
微量元素方面, 雅山花岗岩体从早期二云母花岗岩阶段一直到晚期黄玉锂云母花岗岩阶段, 稀土元素总量下降(图 3b), 轻重稀土元素比值趋低(图 3a), 具有强烈的负 Eu 异常、逐渐明显的“M”型稀土元素四分组效应以及 Nb-Ta 和 Zr-Hf 解耦现象(图 4a、b)(李洁和黄小龙, 2013; 杨泽黎等, 2014)。值得注意的是, 雅山岩体 SiO_2 含量随演化程度增强反而有逐渐下降的趋势, 这主要是受 F 的影响。F 含量升高导致石英稳定域扩大以及长石稳定域缩小(Manning, 1981)。李福春等(2003)在高温高压模拟富 F 花岗质熔体形成和演化实验中发现: 富 F 花岗质熔体中, 矿物的结晶顺序表现为石英→碱性长石→云母→萤石, 当石英发生分离结晶之后, SiO_2 含量降低, 之后相关矿物继续晶出, 但主要以石英及长石为主; F 因与石英、长石不相容而在熔体中含量不断增加。虽然石英结晶析出, 但在总量上 SiO_2 仍占主导地位。实验模拟结果与江西雅山岩体的岩浆演化过程相符。

1.2.2 喜马拉雅淡色花岗岩

喜马拉雅淡色花岗岩作为国内高分异花岗岩的典型代表, 因其分布在青藏高原南部的喜马拉雅地区而得名(图 2a)。喜马拉雅淡色花岗岩主要沿 2 条带分布, 其中一条被称作“高喜马拉雅淡色花岗岩

带”, 是目前已知世界上最大的淡色花岗岩带, 代表性的淡色花岗岩出露点包括定结、亚东等地; 另一条被称为“特提斯喜马拉雅淡色花岗岩带”, 代表地有夏如、康巴等(吴福元等, 2015)。这 2 条淡色花岗岩带成分相似, 主要矿物组成包括石英、钾长石、斜长石、白云母、黑云母、电气石和石榴石等, 但黑云母含量较少; 副矿物主要有锆石、磷灰石、独居石以及磷钇矿等(吴福元等, 2015; 张泽明等, 2018)。喜马拉雅淡色花岗岩地球化学特征表现为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 以及 P_2O_5 含量较高, 而 CaO 、 MnO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 和 MgO 含量较低, 大多数样品的铝饱和度指数(A/CNK)大于 1(吴福元等, 2015, 2017; 王汝成等, 2017; Wu et al., 2020)。因此, 它们主要被归类为过铝质, 甚至强过铝质。该淡色花岗岩具有低的亲铁(Cr、Co、Ni、Sc、V、Cu、Zn 和 Mo)和高的亲石元素(Cs、W、Tl、Bi、F、Li、B 和 Be)含量。与其他酸性岩相比, 大部分样品具有稀土元素总量降低、轻-中等程度的分馏、不同程度负 Eu 异常现象以及稀土元素四分组效应等特点(张金阳等, 2003; 吴福元等, 2015, 2017; Gou et al., 2016; Liu et al., 2016; 王汝成等, 2017; 王鑫, 2019; 刘志超等, 2020a, 2020b; Wu et al., 2020), 该特征在高喜马拉雅淡色花岗岩中比特提斯喜马拉雅淡色花岗岩更为显著(Wu et al., 2020)。

定结淡色花岗岩属于高喜马拉雅淡色花岗岩带, 岩性以二云母花岗岩和电气石花岗岩为主, 含有少量黑云母花岗岩。岩相学观察表明, 二云母花岗岩主要矿物包括石英、碱性长石、斜长石、黑云母



(a) 据王汝成等, 2017; (b) 据杨泽黎等, 2014; (c) 据 Yin et al., 1995; 李洁和黄小龙, 2013; (d) 据 Monnier et al., 2018。

图 2 喜马拉雅淡色花岗岩分布图(a)、雅山地质岩体图(b)和法国 Beauvoir 花岗岩体图(c)

Fig.2 Distribution of Himalayan leucogranite (a), Yashan granite in China (b), and the Beauvoir granite in France (c)

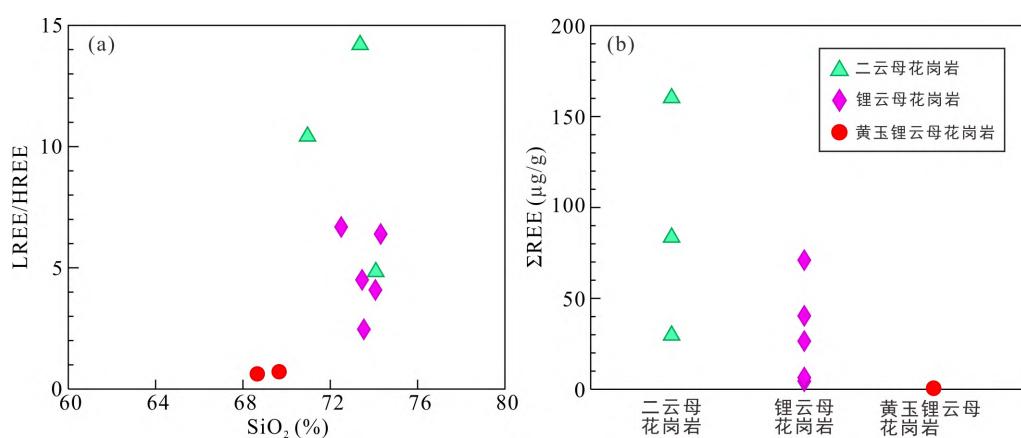
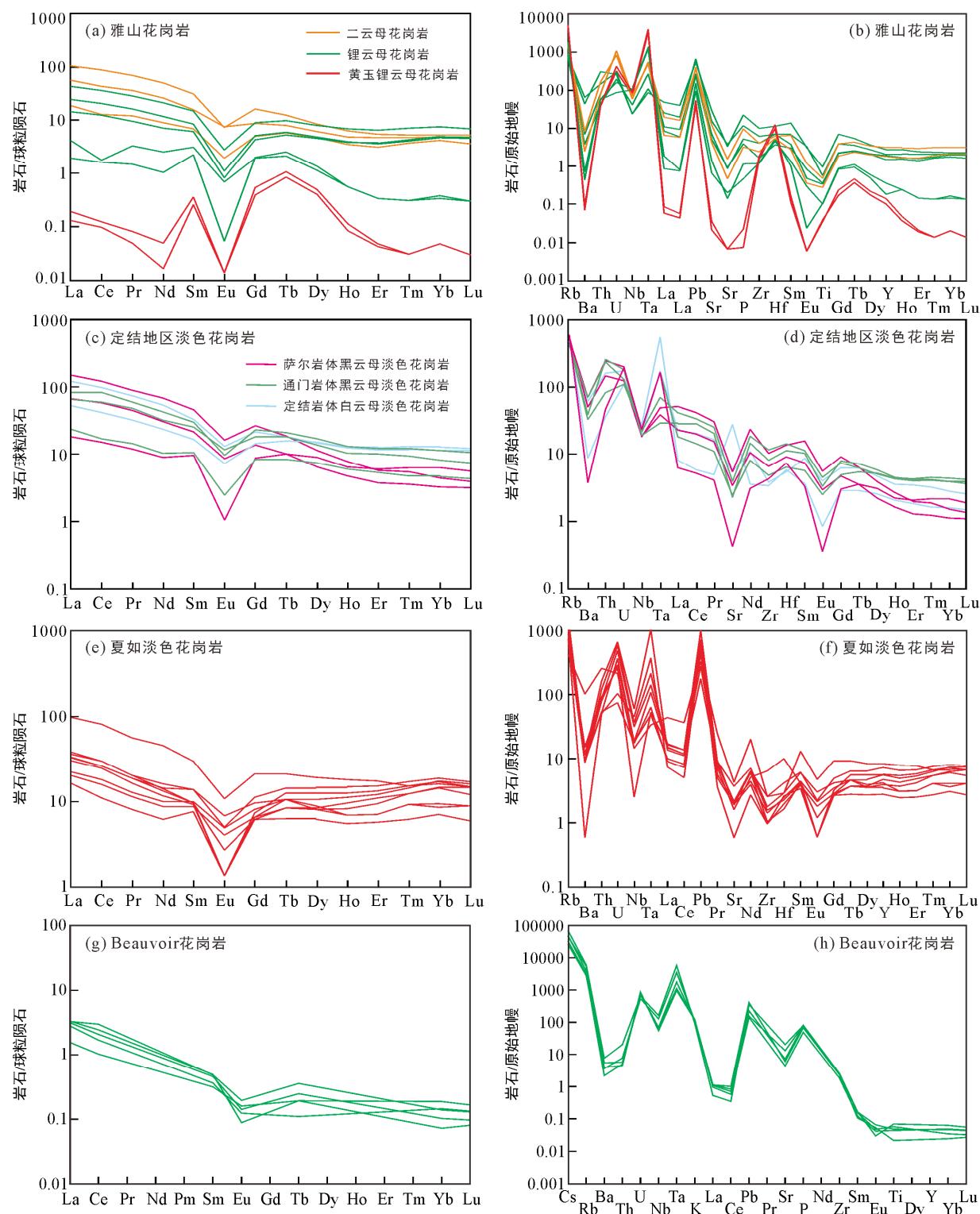


图 3 雅山花岗岩轻重稀土元素比值变化图(a)及雅山花岗岩稀土元素总量图(b)(据李洁和黄小龙, 2013)

Fig.3 Diagram of LREE/HREE-SiO₂ (a) and the total content of REE (b) for the Yashan granites



数据来源: 球粒陨石标准值据 Sun and McDonough, 1989; Beauvoir 花岗岩据 Raimbault et al., 1995; 定结地区淡色花岗岩据张金阳等, 2003; 雅山花岗岩据自李洁和黄小龙, 2013; 夏如淡色花岗岩据 Liu et al., 2016。

图 4 雅山花岗岩、定结地区淡色花岗岩、夏如淡色花岗岩和 Beauvoir 花岗岩球粒陨石标准化稀土元素配分图(a、c、e、g)和原始地幔标准化微量元素蛛网图(b、d、f、h)

Fig.4 Chondrite-normalized REE patterns (a, c, e, g) and primitive-mantle-normalized trace element spider diagram (b, d, f, h) for the granites in the Yashan area, the leucogranites in the Dingjie area, the leucogranites in the Xiaoru area, and the Beauvoir granites, respectively

以及白云母，副矿物主要为磷灰石；电气石花岗岩矿物组成上与二云母花岗岩相似，只是含量有所差异，且副矿物主要为电气石。这些岩石的 SiO_2 含量较高，均大于 65%， $A/\text{CNK} > 1.1$ ，属于高硅过铝质花岗岩。此外，它们也表现出明显的稀土元素四分组效应(呈海鸥状)、稀土元素总量降低、负 Eu 异常强烈以及 Nb-Ta 和 Zr-Hf 解耦的特点(图 4c、d)(张金阳等, 2003; 张金阳, 2004; 于俊杰等, 2011; Gou et al., 2016)。

夏如花岗岩体是特提斯喜马拉雅淡色花岗岩的代表性岩体，主要岩性为二云母花岗岩和电气石花岗岩(Liu et al., 2016)。二云母花岗岩矿物组合为石英(约 30%)、钾长石(约 35%)、斜长石(约 25%)、黑云母(约 7%)和少量白云母；电气石花岗岩则是由石英(35%)、斜长石(30%)、钾长石(20%)、白云母(10%)和少量副矿物(包括电气石和石榴石)组成(Liu et al., 2016)。总体上看，夏如淡色花岗岩主量元素具有以下特征：① SiO_2 含量高，范围为 71.1%~78.3%；② Al_2O_3 含量在 11.7%~15.1% 之间， A/NK 和 A/CNK 值分别为 1.17~1.61 和 1.08~1.52；③ 碱含量高，大部分样品 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} > 1$ ；④ 低 CaO 水平。在微量元素方面表现为稀土元素总量较低，大多数样品具有显著负 Eu 异常、稀土元素四分组效应、Nb-Ta 和 Zr-Hf 解耦现象等特征(图 4e、f)(Liu et al., 2016)。

1.2.3 法国中央地块 Beauvoir 花岗岩体

法国中央高原北部的 Beauvoir 稀有金属花岗岩是典型的高分异花岗岩。Beauvoir 稀有金属花岗岩出露面积小，只有 0.1 km^2 (图 2c; Raimbault et al., 1995)。该花岗岩体主要造岩矿物包括钠长石、石英、钾长石和锂云母等，富含锂云母的层厚达 1 m。从上至下 Beauvoir 花岗岩可以分为 B1、B2、B3 3 个岩相。其中，B1 相的矿物组成主要包括钠长石(35%)、石英(30%)、锂云母(22%)、铁锂云母(<5%)、钾长石(9%)；B2 相中的主要矿物为钠长石(35%)、钾长石(20%)、锂云母(11%)、石英(34%)(王汝成, 1994; Raimbault et al., 1995)；B3 相的花岗岩中钠长石、锂云母和石英含量与 B2 类似，具有高孔隙率的粉红色钾长石特征(Cuney et al., 1992; Raimbault et al., 1995; Monnier et al., 2018)。Beauvoir 花岗岩最明显特征是富 P，具非常低的 Fe、Se、Ti、Zr、Th 含量和稀土元素总量，明显的负 Eu 异常(图 4g)以及 Nb-Ta 解耦(图 4h)，过铝质且高钠质；矿石元素(Sn、Ta、Nb、Li)

和亲石元素(Be、F、Ga、Rb、Cs、W)含量从最低相(B3)向上至 B1 相均呈规律性增加；Mg 和过渡元素 Sc、Co、La、Th 的含量很低，呈直线分布；碱土元素 Ca、Sr 和 Ba 含量高且变化很大(王汝成, 1991；王汝成等, 1991; Cuney et al., 1992; Raimbault et al., 1995; Monnier et al., 2018)。

2 Nb-Ta 和 Zr-Hf 解耦机制

2.1 岩浆结晶分异过程

花岗岩成分变化主要受结晶分异作用以及部分熔融的影响(吴福元等, 2017)。大多数学者倾向于认为高分异花岗岩中 Nb-Ta、Zr-Hf 解耦现象受结晶分异影响较大。比如我国华南雅山 414 岩体和喜马拉雅淡色花岗岩体，其岩浆分异指数(DI)都很高，其中雅山的 DI>92(杨泽黎等, 2014)，而喜马拉雅康巴淡色花岗岩的 DI>93(刘志超等, 2020a)。这一数据表明，在这 2 个地区花岗岩体形成过程中，母岩浆都经历了高度分异演化。在演化过程中矿物的分离结晶可能会对岩浆中 Nb-Ta 以及 Zr-Hf 分异产生一定影响(李洁和黄小龙, 2013；杨泽黎等, 2014；卜涛和赵葵东, 2015；王汝成等, 2017；吴福元等, 2017)。

Nb、Ta、Zr、Hf 均为“不相容”元素。在矿物分离结晶过程中，不相容元素更倾向于保留在熔体中，其在熔体中的含量取决于元素在矿物–熔体间的分配系数(Paul et al., 1993)。所以探讨 Nb-Ta 和 Zr-Hf 在何种矿物中的分配系数存在明显差异对解决双胞胎元素解耦机制问题尤为重要。

Nb、Ta 通常赋存在金红石、角闪石、榍石、云母等矿物中(谭东波等, 2018)。结合高分异花岗岩的地球化学特征，雅山花岗岩体从早期到晚期由二云母花岗岩→锂云母花岗岩→黄玉锂云母花岗岩， Fe_2O_3 和 MgO 含量逐渐降低(图 5a、b)，发生分离结晶的矿物中很可能含有黑云母、角闪石等镁铁质矿物(杨泽黎等, 2014)，需要查明 Nb、Ta 在这些矿物中的分配系数(D_{Nb} 、 D_{Ta})。前人对分配系数的研究显示，不同类型岩石中元素的分配系数存在一定差异，而高分异花岗岩中各元素矿物–熔体相的分配系数更适配过铝质酸性岩。由于缺少过铝质酸性岩某些矿物中的元素分配系数，因此本次研究中参考了一部分偏铝质酸性岩数据。在偏铝质酸性岩中，Nb 在

角闪石中的分配系数为4, Ta为1.25, $D_{Nb}/D_{Ta} > 1$ (于国樑, 1993)。当角闪石分离结晶时会带走更多的Nb, 使残余熔体中Nb/Ta值降低, Nb-Ta发生解耦。Tiepolo et al. (2000)通过实验表明, 角闪石确实对Nb-Ta解耦有影响。Stephen et al. (2002)研究认为镁指数($Mg^{\#}=100\times Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$)会影响角闪石对Nb-Ta的解耦, 只有 $Mg^{\#}<70$ 左右的角闪石才能造成低Nb/Ta值, 且随着 $Mg^{\#}$ 减小, 分馏作用增强, 解耦更显著。Li et al. (2017)发现温度和熔体H₂O含量也是影响角闪石/熔体中Nb和Ta分配的重要因素: 高温下的低水含量会导致高角闪石/熔体分配系数值, 或者低温且熔体水含量一定时, 随着结晶过程进行, 结晶冷却导致角闪石 $Mg^{\#}$ 降低, 熔体聚合增强促使 D_{Nb} 、 D_{Ta} 和 D_{Nb}/D_{Ta} 增加, 进而导致Nb-Ta解耦。黑云母在偏铝质酸性岩中, $D_{Nb}=6.37$, $D_{Ta}=1.48$; 在过铝质酸性岩中, $D_{Nb}=4.07$, $D_{Ta}=1.71$, 两者均 $D_{Nb}/D_{Ta}>1$

(于国樑, 1993), 表明黑云母分离结晶可促使Nb-Ta解耦。除此之外, 云母作为层状硅酸盐矿物, 它的特殊T-O-T结构层间可以容纳其他离子或基团, 稀有金属元素Li、Nb、Ta、Sn等可以取代八面体位置上的Al、Fe、Mg等元素, 因此云母的确具有影响Nb/Ta值的高度可能性(王汝成等, 2019)。

金红石在高分异花岗岩中以副矿物产出(表1), 其 $D_{Nb}/D_{Ta}<1$ (陈璟元和杨进辉, 2015), 因此少量金红石分离结晶反而会使残余岩浆Nb/Ta值升高。但是氧逸度也有可能对金红石中Nb和V的分配造成影响(Liu et al., 2014), V作为变价微量元素有V³⁺、V⁴⁺、V⁵⁺3个离子价态, 其中V⁴⁺可以取代金红石中的Ti⁴⁺, 使V在金红石中相容性增强。与之相似, Nb可取代Ti⁴⁺的位置, 造成Nb-V间强竞争关系而呈现负相关关系(图6)。当氧逸度发生变化时, V⁴⁺含量相应变化, 间接影响Nb分配系数(Xiong et al., 2005; 谭东波等, 2018)。

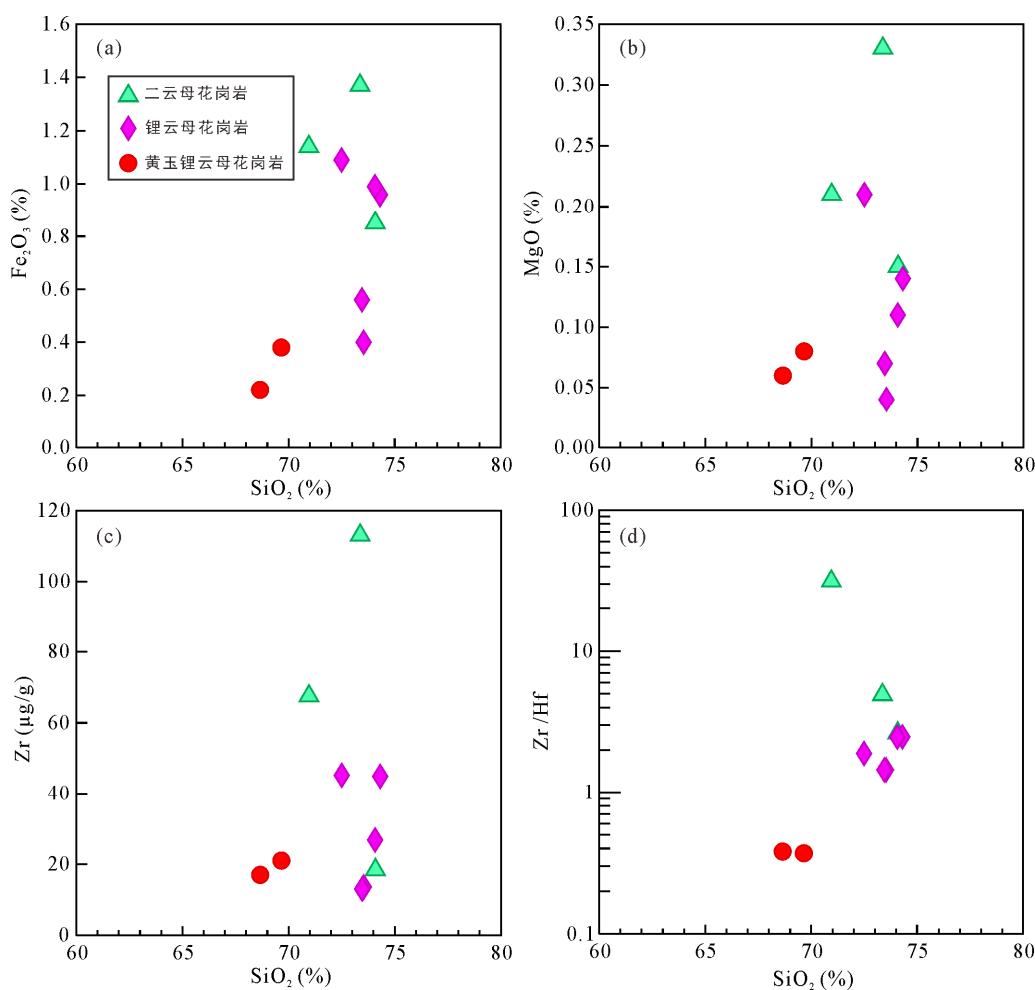


图5 雅山花岗岩体Fe₂O₃-SiO₂(a)、MgO-SiO₂(b)、Zr-SiO₂(c)和Zr/Hf-SiO₂图解(d)(数据来自李洁和黄小龙, 2013)

Fig.5 Diagrams of Fe₂O₃ vs. SiO₂ (a), MgO vs. SiO₂ (b), Zr vs. SiO₂ (c), and Zr/Hf vs. SiO₂ (d) of Yashan granite

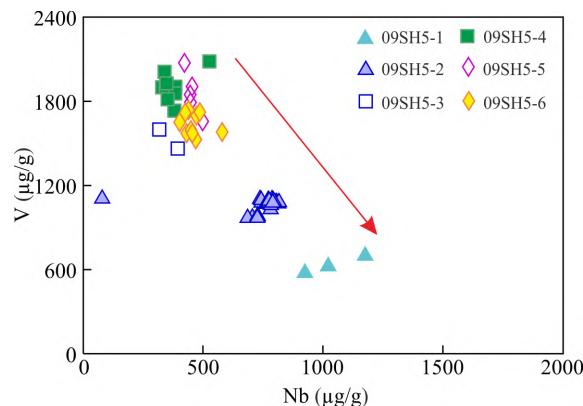


图 6 双河剖面榴辉岩中的金红石 V-Nb 图解(金红石 V、Nb 数据 Liu et al., 2014)

Fig.6 The V vs. Nb diagram of rutile in eclogite of Shuanghe profile

即当氧逸度增加时, D_V 降低, 反而促进了金红石中 Nb 分配。比如江西雅山 414 花岗岩体, 从早期到晚期的岩浆演化过程中体系氧逸度增加(李洁和黄小龙, 2013), 金红石 D_{Nb} 增大, 有利于 Nb-Ta 解耦。榍石是高分异花岗岩的常见副矿物(表 1), 虽然含量少, 但 D_{Nb} 为 4.9~88, D_{Ta} 为 1.3~7.3(Prowatke and Klemme, 2005), 因此榍石的分离结晶将带走更多的 Nb, 可促进 Nb-Ta 解耦。

角闪石、黑云母、金红石以及榍石分离结晶对 Nb-Ta 解耦造成影响, 但是它们的影响程度存在一定差异。首先从分配系数上来看, 角闪石在偏铝质酸性岩中 $D_{Nb}/D_{Ta}=3.2$; 黑云母在偏铝质酸性岩中 $D_{Nb}/D_{Ta} \approx 4.3$, 在过铝质酸性岩中 $D_{Nb}/D_{Ta} \approx 2.4$ (干国樑, 1993), 这 2 种矿物从分配系数上来说差距不大。金红石和榍石通常作为副矿物产出, 含量较少, 且金红石 $D_{Nb}/D_{Ta} < 1$, 因此金红石和榍石分离结晶对 Nb-Ta 解耦影响较小。黑云母通常在岩浆演化后期的富 K 岩浆中结晶, 其分离结晶晚于角闪石。以雅山花岗岩体为例, 早期二云母花岗岩 Nb/Ta 值在 3.80~4.91 之间, 此时角闪石已经完全分离结晶, 而黑云母还处于分离结晶阶段; 到锂云母花岗岩阶段, 黑云母已经完成分离结晶, 此时 Nb/Ta 值为 1.45~2.48(李洁和黄小龙, 2013)。与球粒陨石 Nb/Ta 值(17.6)相比, 在二云母花岗岩阶段, 当角闪石分离结晶完全时, Nb/Ta 值已经发生较大幅度的降低, 而后期黑云母完全分离结晶后, Nb/Ta 值虽有所下降但幅度变化远不如角闪石。考虑到雅山花岗岩体的二云母花岗岩可能存在部分黑云母分离结晶对 Nb/Ta 值造成影响, 对大湖塘钨矿花岗岩体也进行

分析。结果显示, 随着岩浆的演化, 大湖塘钨矿花岗岩体从黑云母花岗岩→白云母花岗岩→锂云母花岗岩, Nb/Ta 值逐渐降低(韩丽, 2016)。其中黑云母花岗岩的 Nb/Ta 值为 4.69~6.41, 而白云母花岗岩中黑云母几乎已经分离结晶完全, 其 Nb/Ta 值为 1.16~3.19(韩丽, 2016), 与雅山花岗岩体相似。因此, 我们认为主要是角闪石和黑云母的分离结晶造成了 Nb-Ta 解耦, 而且角闪石的影响程度大于黑云母。

高分异花岗岩 Zr-Hf 也表现出明显解耦现象。法国西部的 Lizio 地块和 Questembert 地块是淡色花岗岩的典型代表。Questembert 比 Lizio 区域岩浆演化程度更高, 表现为 SiO₂ 含量更高、黑云母含量更少, 过铝质现象更明显。从统计的地球化学数据来看, Lizio 地块样品 Zr/Hf 值在 30.0~34.6 之间, 而 Questembert 地块 Zr/Hf 值明显更低, 变化范围在 23.9~32.7 之间, Questembert 地块 Zr-Hf 解耦程度更大。与之相对应, Lizio 地块样品中 Zr 含量更高, 接近尚未发生结晶分异的花岗岩熔体的饱和水平(100 μg/g; Bruce and Mark, 1983; Tartèse and Boulvais, 2010), 而 Questembert 地块样品中 Zr 含量明显更低, 为 25 μg/g(Tartèse and Boulvais, 2010)。相似的情况发生在我国的雅山 414 岩体, 从早期二云母花岗岩到晚期锂云母花岗岩也是岩浆演化程度不断增强的过程, 早期二云母花岗岩中 Zr 含量和 Zr/Hf 值普遍高于晚期锂云母花岗岩(图 5c、d), 甚至锂云母花岗岩中 Zr 含量可以低至 13 μg/g(李洁和黄小龙, 2013)。岩浆演化程度越高的高分异花岗岩, Zr 含量越低, 其 Zr-Hf 解耦程度更大。锆石是 Zr、Hf 在花岗岩中的主要载体, 对于锆石来讲, Zr 为主量元素而 Hf 为微量元素, 锆石的分离结晶势必带走更多的 Zr。另外, 实验证实, 从偏铝质到过铝质花岗岩岩浆中, Hf 对熔体的亲和性增加(Linnen and Keppler, 2002)。因此, Zr-Hf 解耦主要受控于锆石分离结晶。

2.2 流体改造过程

不同组成的熔体制约着元素在熔/流体系中的分配系数(唐群力等, 2003)。高分异花岗岩具有明显的成矿专属性, 因此, 在矿床学界也将其分异最彻底的端元称为稀有金属花岗岩(吴福元等, 2017)。各种稀有金属矿化实验研究结果表明, 熔体中流体组分(如 H₂O、Li、F、Cl 等)的富集对稀有金属元素富集的影响非常重要。

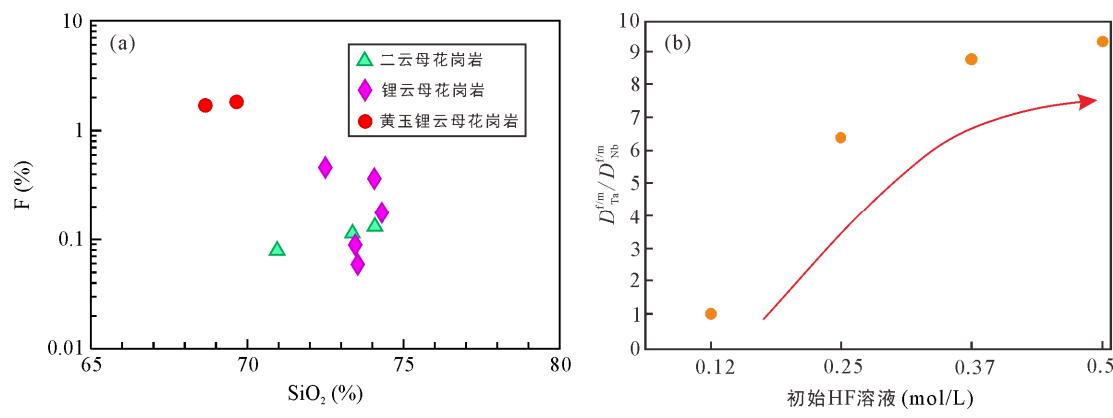
加拿大 Tanco 伟晶岩是世界上主要的钽矿床之一,

钽矿化的复杂性反映了其宿主伟晶岩复杂的岩石成因。云母在伟晶岩中普遍存在, 其原生锂白云母 Ta 含量最高(约 400 $\mu\text{g/g}$), 而与热液蚀变相关的次生云母 Nb、Ta 含量明显降低(Van Lichervelde et al., 2008)。在我国江西雅山稀有金属花岗岩中也可以观察到与之类似的规律: 黄玉锂云母花岗岩和锂云母花岗岩中的云母, 其边部的次生云母相较于核部的原生云母来说, Nb、Ta 含量明显降低(Li et al., 2015; 李洁, 2015)。这提示我们流体作用在双胞胎元素解耦的问题上可能存在着不容忽视的影响。

赵劲松等(1996)利用雅山锂云母钠长花岗岩进行了 Nb、Ta 在岩浆结晶过程中于熔体、流体、晶体中的分配实验。结果表明, Nb、Ta 主要分配进入铝硅酸盐熔体中, 而且 Nb、Ta 在熔/流体系中的分配系数表现为 $D_{\text{Ta}}^{\text{m/f}} > D_{\text{Nb}}^{\text{m/f}}$ 。这对 Nb-Ta 解耦有一定程度的影响。雅山花岗岩体作为高分异花岗岩的典型代表, 从早期的二云母花岗岩到晚期的黄玉锂云母花岗岩, F 含量明显增加(图 7a), 这可能是造成该岩体晚期双胞胎元素 Nb-Ta 解耦非常重要的因素。赵劲松等(1996)在探究熔体中 F 含量和温度的关系时发现 F 在硅酸盐熔体中, 其含量与温度呈负相关关系。因此 F 倾向于存在低温残余熔体中, 部分可以进入矿物晶格形成黄玉、萤石等富 F 矿物, 剩下的 F 则会在岩浆结晶完全后进行释放, 提供晚期富 F 热液。王玉荣等(1979, 1992)用含 Nb、Ta 钠长石化花岗岩为样品, 在 800 °C恒温、1300 MPa、72 h 条件下利用纯水及不同浓度的 HF 溶液模拟 Nb、Ta 在花岗岩熔体相和高温气热相中的分配实验。结果表明,

高温过饱和含 F 酸性溶液与花岗岩熔体相平衡时, 大部分的 Nb、Ta 分配到了熔体当中, 较少分配到气热相中, 超临界状态下 Nb、Ta 氟络合物能溶于气热相中。另外, $D_{\text{Ta}}^{\text{f/m}}$ 为 0.01~0.14, $D_{\text{Nb}}^{\text{f/m}}$ 为 0.004~0.015(王玉荣等, 1992), Ta 比 Nb 更倾向于从熔体相转入气热相中; 随着 HF 溶液浓度的不断增高, $D_{\text{Ta}}^{\text{f/m}}/D_{\text{Nb}}^{\text{f/m}}$ 值明显增高(图 7b)。当各种碱金属氟化物存在时, Nb、Ta 氟络合物在高温气热溶液中迁移能力大大增强, 而且 Li、Na 存在更有利于 Ta 在气热相的富集。到晚期时 Nb、Ta 氟络合物已经积累到一定程度, 在岩浆熔体逐步缓慢降温、降压过程中富集成矿, 可能因 Ta 在气热相的富集优势而使 Nb/Ta 值下降。

F 对花岗岩熔体的流变特性也存在显著影响, 可导致其黏度和密度降低, 使晶体比在普通花岗岩熔体中更易沉降。此外, 硅酸盐熔体中 F 浓度增加将降低固相线温度(London et al., 1993; 李洁和黄小龙, 2013), 进而显著延长结晶时间(Chen et al., 2014), 使岩浆得以充分演化。不仅如此, 岩浆中 F 含量增加, F 会通过置换 O 的形式形成 AlF_6^{3-} , 从而破坏本来的成网离子 $[\text{AlO}_2]^-$, 生成的 Al^{3+} 成为变网离子, 熔体发生解聚, 非桥氧(non-bridge oxygen, NBO)增加(Keppler, 1993; 李洁和黄小龙, 2013)。NBO 增加会提高熔体中的 Nb、Ta 含量(Van Lichervelde et al., 2008), 而 Ta 的离子半径(0.73 Å)比 Nb 的离子半径(0.70 Å)更大, 所以 Ta 更容易与 NBO 结合保留在熔体中(李洁和黄小龙, 2013), 导致 Nb/Ta 值降低。另外有学者提出在高分异花岗岩的形成过程中,

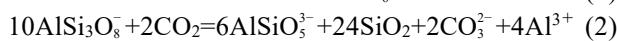
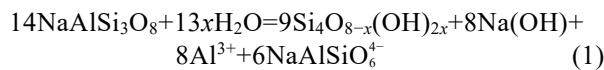


(a) 雅山花岗岩数据来源于李洁和黄小龙, 2013; (b) Nb、Ta 在不同 F 溶液中的分配系数比值数据来源于王玉荣等, 1992。

图 7 雅山花岗岩 F-SiO₂ 图解(a)和 Nb、Ta 在不同 F 溶液中的分配系数比值变化图(b)

Fig.7 Diagram of F vs. SiO₂ for the Yashan granites (a) and variation diagram of the ratio of distribution coefficients about Nb and Ta in different F-solutions (b)

可能有超临界流体存在。邱瑞照等(1997)在对香花岭花岗岩的研究中发现, 在岩浆演化过程中, H_2O 和 CO_2 始终处于临界状态。结合 Hanruson (1980) 和 Mysen and Virgo (1985) 提出的反应式:



当晚期流体增加时, 反应式(1、2)向右进行, 与 F 对熔体的作用类似, 熔体退聚合, 进而引起 NBO 的增加, 导致 Nb-Ta 解耦。

近年来, 大量研究表明, Nb-Ta-Ti 的组合可以在一定范围内运移, 如 Nb、Ta 在一定条件下因其在流体中溶解度增强而迁移(Gao et al., 2007; Zhang et al., 2008; Huang et al., 2012), 甚至金红石和榍石也可以作为子矿物进入流体包裹体中进而影响 Nb、Ta 含量(Philippot and Selverstone, 1991)。总之, 无论哪种机制, 高分异花岗岩中 Nb-Ta 的解耦与流体密切相关。

锆石作为 Zr、Hf 在花岗岩中的主要载体, 其结晶温度高, 而流体的温度较低, 因此在岩浆结晶分离晚期大量流体作用时, 锆石已经处于一个相对封闭的体系, 很难继续跟熔体交换, 比较稳定。所以 Zr-Hf 解耦主要受控于锆石分离结晶, 受流体作用影响小。

3 稀土元素含量变化的讨论

高分异花岗岩中的稀土元素总量特征主要表现在 3 个方面: ①稀土元素总量下降明显, 且轻重稀土元素比值降低; ②表现强烈的 Eu 负异常; ③稀土元素四分组效应显著。稀土元素总量降低、轻重稀土元素比值趋小和更加显著的 Eu 负异常几乎是所有高分异花岗岩的特征(Miller and Mittlefehldt, 1982, 1984; 张金阳, 2004; 李洁和黄小龙, 2013; 吴福元等, 2017)。以雅山花岗岩体为例, 从早期到晚期, 稀土元素总量逐渐下降, 且轻稀土元素(LREE)和重稀土元素(HREE)元素含量均趋减(图 8)。研究发现相较于 LREE 显著亏损, HREE 含量变化小(图 8), 甚至在晚期黄玉锂云母花岗岩阶段的部分样品出现 HREE 含量高于 LREE 的情况。因此稀土元素总量和轻重稀土元素比值的降低主要由 LREE 含量大幅度下降引起, 吴福元等(2017)将此解释为极富 LREE 的副矿物(比如独居石或褐帘石)发生分离结晶的结果。对稀土元素来说, 随着花岗质岩浆高度演化, 矿物分离

结晶使 SiO_2 含量增加, 熔体结构更加紧密, 半径较大的 LREE 比 HREE 更容易进入矿物相, 以独居石、褐帘石等副矿物晶出(赵振华等, 1992)。因此 LREE 在磷灰石、褐帘石、独居石中的分配系数很高, 远大于 HREE(表 2)。虽然这些副矿物数量少且颗粒较小, 不太可能单独从熔体中分离出来, 很容易被忽视, 但当较大的寄主颗粒分离时, 它们很可能被移除, LREE 也随之带走(Miller and Mittlefehldt, 1982)。HREE 则更多地进入到磷钇矿中, 研究表明磷钇矿比独居石更容易溶解, 所以在独居石结晶分异过程中, 磷钇矿通常不会达到饱和, 这仍然会导致 LREE 的选择性耗尽(Keppler, 1993)。此外, 单斜辉石和斜方辉石的 $D_{\text{LREE}} > D_{\text{HREE}}$, 当辉石分离结晶时, 也可以引起轻重稀土元素比值降低。锆石的 $D_{\text{LREE}} < D_{\text{HREE}}$, 但熔体中 F 的存在可以增加锆石的溶解度, 减少或抑制早期锆石分离。随着岩浆演化, 熔体中 F 浓度通常会增加, 从而允许在熔体中保留相应数量的锆石(Keppler, 1993), 一定程度上保证了熔体中 HREE 水平, 使轻重稀土元素比值降低。此外 Eu 在磷灰石以及斜长石中的分配系数明显高于其他稀土元素(表 2), 当这 2 种矿物发生分离结晶时将引起 Eu 的更大亏损, 造成 Eu 负异常。

赵振华等(1999)以诸广山黑云母花岗岩(无稀土元素四分组效应表现)为实验初始物, 在 150 MPa、850 °C 条件下, 进行了花岗岩熔体与 NaCl 或 NaF 溶液相互作用初步实验。结果表明, 所有实验的淬火玻璃(熔体相)稀土元素总量均有不同程度的减少, 说明富 F、Cl 流体对花岗质熔体中稀土元素有一定萃取能力。而流体阴离子本身在熔/流体系中的分配系数是影响稀土元素分配系数至关重要的因素。研究证明, 在过铝质熔体-流体共存体系中 $D_{\text{c}}^{\text{fim}}$ 较大

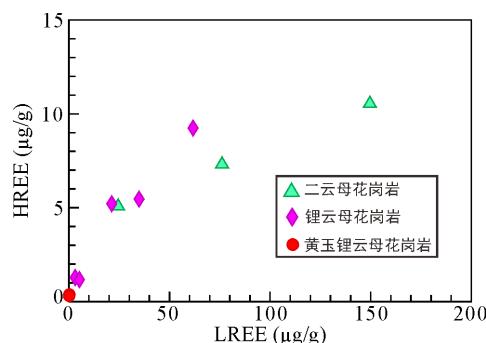


图 8 雅山花岗岩 HREE-LREE 变化图(雅山花岗岩数值
据李洁和黄小龙, 2013)

Fig.8 The variation diagram of HREE vs. LREE for the Yashan granites

表 2 不同矿物或体系中稀土元素分配系数
Table 2 Distribution coefficients of rare earth elements in different minerals or systems

矿物或体系	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	文献引用
磷灰石	32.8	36.6	36.8	26.7	40.0	13.8	\	7.60	9.10	5.30	7.00	2.80	3.00	于国樑, 1993
褐帘石	2003	1731	1234	646	101	\	206	137	\	\	\	23.5	24.6	于国樑, 1993
独居石	\	3397	3152	2735	1290	1859	\	770	\	\	\	1020	\	赵振华等, 1992
锆石	16.9	16.8	13.3	14.4	16.0	\	37.0	102	\	\	\	527	642	于国樑, 1993
斜长石	0.590	0.480	0.470	0.370	1.94	0.310	0.380	\	\	\	\	0.580	0.540	于国樑, 1993
钾长石	0.570	0.430	0.480	0.390	0.610	\	0.260	\	\	\	\	0.290	0.230	于国樑, 1993
单斜辉石	9.04	8.61	8.10	7.14	6.11	\	4.10	\	\	\	\	3.99	5.33	于国樑, 1993
斜方辉石	7.64	6.62	6.08	4.75	1.84	\	3.69	2.83	\	\	\	2.28	2.48	于国樑, 1993
富 F 流体	\	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	\	0.020	\	\	\	0.020	\	赵振华等, 1992
富 Cl 流体	\	0.033	0.032	0.030	0.070	0.025	\	0.023	\	\	\	0.022	\	赵振华等, 1992

注: “\”表示无相关数据。

(10~100), 而 D_F^{Ym} 较小(0.08~0.15)。因此, F 优先存在熔体中, Cl 主要在流体相中富集(唐群力等, 2003)。因为 HREE 具有更高的电荷/半径比(从 La 的 2.56 到 Lu 的 3.00), 所以与 LREE 相比, HREE 可以优先与 F^- 结合在熔体中相对富集(或者说较不易丢失), 使熔体中轻重稀土元素比值降低。但由于 Eu 电荷/半径比(1.53)比其他稀土元素低得多, 易丢失而出现亏损。因此, Eu 负异常不仅受分离结晶影响, 还受熔体-流体相互作用的影响(Chen et al., 2014)。

高分异花岗岩多显示稀土元素四分组效应, 这是其重要的地球化学识别特征。关于稀土元素四分组效应的形成机理, 前人开展了大量研究并积累了丰富成果, 主要包括 4 种不同观点: ①与岩浆结晶晚期含不同稀土元素副矿物组合的结晶有关; ②地表风化过程造成; ③开放体系条件下熔体与流体的相互作用; ④晚期岩浆出溶的流体经过了流体和气相不混溶分离对花岗岩的交代作用(陶继华等, 2013; 程旺明等, 2017)。目前多数学者认为高分异花岗岩中稀土元素四分组效应由经历过高度分离结晶之后的熔体与流体相互作用形成(赵振华等, 1999, 2010; 吴福元等, 2017)。在岩浆演化过程中矿物发生高度分离结晶后, 熔体中出现大量流体, 将改变岩浆中稀土元素的地球化学行为, 从而使它们呈现特殊分布样式(赵振华等, 1992; Bau, 1996; Irber, 1999)。

在岩浆条件下, 稀土元素也可与 F、Cl 等挥发分形成配合物而迁移, 但 2 种配合物在熔体-流体的分配系数具有一定差异(赵振华等, 1992)。有限的分配系数资料表明, 稀土元素与富 F 流体形成的配合物在熔体-流体之间的分配系数无明显差异(赵振华等, 1992), 但含 Cl 流体对不同稀土元素分配系数影

响不同(表 2)。此外, 张辉等(2009)进行的稀土元素在过铝质花岗岩熔体/流体间分配实验也表明, 稀土元素在熔体和富 F 流体之间分配并不存在四分组效应, 但高浓度 Cl、HCl 存在或将导致其在卤水-熔体间的分异, 产生过铝质岩浆体系中稀土元素四分组效应。Monecke et al. (2011)通过热力学模拟计算表明, REE-Cl 络合物表现为“M”型四分组效应, 而 REE-F 络合物为“W”型四分组效应, 并且 REE-F 络合物在流体-气相分离过程中优先在含 CO_2 的气相分配, 而 REE-Cl 络合物主要进入流体相, 因此流体相出现“M”型稀土元素四分组效应是流体-气相分离过程时造成的结果。基于此, 花岗岩具有“M”型的稀土元素四分组特征则是经历流体-气相分离之后的流体交代岩石所形成的(陶继华等, 2013)。

除此之外, 副矿物相的分离结晶对高分异花岗岩“四分组效应”来说, 也有着非常重要的影响(Pan, 1997; Duc-Tin and Keppler, 2015)。帅雪(2019)通过主量元素和微量元素对造岩矿物分离结晶的模拟得出结论: 四分组效应是由花岗闪长质成分经历钾长石、斜长石和黑云母结晶分离情况下, 存在独居石和磁铁矿控制的分离结晶而产生的特征。

总结前人研究来看, 在存在流体相的多元体系条件下, 经历过高精度结晶分异的岩浆受相关副矿物分离结晶以及熔体-流体和流体-气体的分离作用影响, 能形成具有海鸥状(“M”型)稀土元素四分组效应的高分异花岗岩。

4 结 论

(1) 矿物分离结晶和流体作用会影响高分异花

岗岩双胞胎元素解耦。

(2) 高分异花岗岩中双胞胎元素 Nb-Ta 解耦主要是由于角闪石、黑云母等矿物分离结晶以及后期富 F 流体作用引起, 其中角闪石分离结晶对 Nb-Ta 解耦的影响大于黑云母; Zr-Hf 解耦则主要受控于锆石的分离结晶, 后期热液流体作用影响较小。

(3) 高分异花岗岩稀土元素四分组效应是由经历过高度结晶分异的岩浆在熔体–流体和流体–气体分离作用后形成。独居石、褐帘石、磷钇矿、锆石等矿物分离结晶对稀土元素总量变化影响较大, 包括引起稀土元素总量降低、轻重稀土比值降低以及强烈负 Eu 异常现象。

致谢: 感谢两位匿名评审专家认真细致的审稿, 您们的诸多建设性意见使本文质量得以提高。

参考文献(References):

- 包志伟, 赵振华. 2003. 佛冈铝质 A 型花岗岩的地球化学及其形成环境初探. 地质地球化学, 31(1): 52–61.
- 卜涛, 赵葵东. 2015. 花岗岩结晶分异与宜春雅山钽铌锂矿床的形成. 矿物学报, 35(S1): 270.
- 陈璟元, 杨进辉. 2015. 佛冈高分异 I 型花岗岩的成因: 来自 Nb-Ta-Zr-Hf 等元素的制约. 岩石学报, 31(3): 846–854.
- 陈伟, 陈斌, 孙克克. 2018. 江西大湖塘矿集区茅公洞钨矿有关的高分异花岗岩成因研究. 岩石学报, 34(6): 1704–1724.
- 陈雪峰, 范裕, 庚江华, 钱仕龙, 陆中秋, 杨张一, 洪建民, 肖鑫. 2019. 江南隆起带(安徽段)西坞口铷矿床岩浆岩锆石 U-Pb 年龄及 Hf 同位素特征研究. 岩石学报, 35(12): 3797–3810.
- 程旺明, 杨凯, 马力, 陈洋, 夏莹. 2017. 花岗岩稀土元素四分组效应研究进展. 内蒙古科技与经济, 375(5): 61+67.
- 邸英龙, 曾令森, 张立飞, 高利娥. 2020. 藏南东部麻玛沟地区早古生代与中新世岩浆作用及其意义. 岩石学报, 36(10): 3081–3096.
- 干国樑. 1993. 矿物–熔体间元素分配系数资料及主要变化规律. 岩石矿物学杂志, 12(2): 144–181.
- 高利娥, 高家昊, 赵令浩, 侯可军, 唐索寒. 2017. 藏南拿日雍错片麻岩穹窿中新世淡色花岗岩的形成过程: 变泥质岩部分熔融与分离结晶作用. 岩石学报, 33(8): 2395–2411.
- 韩丽. 2016. 江西大湖塘钨矿花岗岩岩浆——热液演化特征及成矿机制. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所硕士学位论文: 16–20.
- 李福春, 朱金初, 张林松, 饶冰, 张佩华. 2003. 富氟花岗岩熔体形成和演化的实验研究. 岩石学报, 19(1): 125–130.
- 李洁. 2015. 华南中生代稀有金属花岗岩岩浆演化与热液作用过程的矿物学约束. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所博士学位论文: 31–78.
- 李洁, 黄小龙. 2013. 江西雅山花岗岩岩浆演化及其 Ta-Nb 富集机制. 岩石学报, 29(12): 4311–4322.
- 李洁, 钟军伟, 于洋, 黄小龙. 2013. 赣南西华山花岗岩的云母成分特征及其对岩浆演化与成矿过程的指示. 地球化学, 42(5): 393–404.
- 刘志超, 刘小驰, 俞良军, 王建刚. 2020a. 喜马拉雅康巴淡色花岗岩的高分异成因及岩浆–热液演化特征. 南京大学学报(自然科学), 56(6): 800–814.
- 刘志超, 吴福元, 刘小驰, 王建刚. 2020b. 喜马拉雅淡色花岗岩结晶分异机制概述. 岩石学报, 36(12): 3551–3571.
- 牛耀龄, 龚红梅, 王晓红, 肖媛媛, 郭鹏远, 邵凤丽, 孙普, 陈硕, 段梦, 孔娟娟, 王国栋, 薛琦琪, 高雅洁, 洪迪. 2017. 用非传统稳定同位素探索全球大洋玄武岩、深海橄榄岩成因和地球动力学的几个重要问题. 地球科学进展, 32(2): 111–127.
- 祁才吉. 2013. 北喜马拉雅穹窿带中东段淡色花岗岩岩石学、年代学及地球化学. 北京: 中国地质大学(北京)硕士学位论文: 44–46.
- 邱瑞照, 杜绍华, 彭松柏. 1997. 超临界流体在花岗岩成岩成矿过程中的作用——以香花岭花岗岩型铌钽矿床为例. 矿物岩石地球化学通报, 16(4): 31–34.
- 帅雪. 2019. 拉萨地体北部卓嘎普高分异花岗岩“四分组”效应的成因. 北京: 中国地质大学(北京)硕士学位论文: 34–39.
- 谭东波, 李东永, 肖益林. 2018. “孪生元素”铌–钽的地球化学特性和研究进展. 地球科学, 43(1): 317–332.
- 唐群力, 胡瑞忠, 吴开兴. 2003. 硅酸盐熔/流共存体系中元素分配系数研究的几个问题. 地质地球化学, 31(3): 88–92.
- 陶继华, 李武显, 李献华, 岑涛. 2013. 赣南龙源坝地区燕山期高分异花岗岩年代学、地球化学及锆石 Hf-O 同位素研究. 中国科学: 地球科学, 43(5): 770–788.
- 王汝成. 1991. 法国 Echassieres 地区石英网脉中黑钨矿及其共生矿物的固溶体研究. 岩石矿物学杂志, 10(4): 369–378.
- 王汝成. 1994. 法国 Beauvoir 花岗岩中烧绿石族矿物的研究. 岩石矿物学杂志, 13(2): 140–148.
- 王汝成, Pierre M, Francois F. 1991. 法国中央高原 Beauvoir 花岗岩中铌钽矿的带状构造: 类型、化学成分和形成条件. 矿物学报, 11(3): 225–233.
- 王汝成, 吴福元, 谢磊, 刘小驰, 王佳敏, 杨雷, 赖文, 刘晨. 2017. 藏南喜马拉雅淡色花岗岩稀有金属成矿作

- 用初步研究. 中国科学: 地球科学, 47(8): 871–880.
- 王汝成, 谢磊, 诸泽颖, 胡欢. 2019. 云母: 花岗岩-伟晶岩稀有金属成矿作用的重要标志矿物. 岩石学报, 35(1): 69–75.
- 王鑫. 2019. 喜马拉雅造山带新生代淡色花岗岩及其成因. 北京: 中国地质大学(北京)硕士学位论文: 31–47.
- 王玉荣, 顾复, 袁自强. 1992. Nb、Ta分配系数和水解实验研究及其在成矿作用中的应用. 地球化学, 21(1): 55–62.
- 王玉荣, 李加田, 卢家烂, 樊文苓. 1979. 花岗岩浆结晶过程晚期铌、钽富集成矿的地球化学机理探讨. 地球化学, 8(4): 283–291.
- 吴福元, 刘小驰, 纪伟强, 王佳敏, 杨雷. 2017. 高分异花岗岩的识别与研究. 中国科学: 地球科学, 47(7): 745–765.
- 徐喆, 王迪文, 吴正昌, 符海明, 刘庆宏, 刘杨, 黄新曙. 2018. 江西宜春雅山地区铌钽矿床地质特征及成因探讨. 东华理工大学学报(自然科学版), 41(4): 364–378.
- 杨泽黎, 邱检生, 邢光福, 余明刚, 赵蛟龙. 2014. 江西宜春雅山花岗岩体的成因与演化及其对成矿的制约. 地质学报, 88(5): 850–868.
- 于俊杰, 曾令森, 刘静, 高利娥, 谢克家. 2011. 藏南定结地区早中新世淡色花岗岩的形成机制及其构造动力学意义. 岩石学报, 27(7): 1961–1972.
- 张金阳. 2004. 西藏定结高喜马拉雅淡色花岗岩成因及动力学意义. 武汉: 中国地质大学(武汉)硕士学位论文: 18–23.
- 张金阳, 廖群安, 李德威. 2003. 西藏定结地区高喜马拉雅淡色花岗岩的地球化学特征与岩浆源区研究. 地质科技情报, 22(3): 9–14.
- 张清建. 2016. 戈尔德施密特: 地球化学和晶体化学的奠基人. 化学通报, 79(5): 474–479.
- 张文兰, 华仁民, 王汝成, 陈培荣, 李惠民. 2006. 赣南大吉山花岗岩成岩与钨矿成矿年龄的研究. 地质学报, 80(7): 956–962.
- 张泽明, 康东艳, 丁慧霞, 田作林, 董昕, 秦圣凯, 穆虹辰, 李梦梅. 2018. 喜马拉雅造山带的部分熔融与淡色花岗岩成因机制. 地球科学, 43(1): 82–98.
- 赵劲松, 赵斌, 饶冰. 1996. 初论铌、钽和钨的成矿作用: 实验研究. 地球化学, 25(3): 286–295.
- 赵振华, 包志伟, 乔玉楼. 2010. 一种特殊的“M”与“W”复合型稀土元素四分组效应: 以水泉沟碱性正长岩为例. 科学通报, 55(15): 1474–1488.
- 赵振华, 熊小林, 韩小东. 1999. 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. 中国科学(D辑), 29(4): 331–338.
- 赵振华, 熊小林, 王强, 乔玉楼. 2008. 铌与钽的某些地球化学问题. 地球化学, 37(4): 304–320.
- 赵振华, 增田彰正, 夏巴尼 M B. 1992. 稀有金属花岗岩的稀土元素四分组效应. 地球化学, 21(3): 221–233.
- 左梦璐. 2016. 江西雅山与大吉山两类稀有金属花岗岩成矿差异性研究. 北京: 中国地质大学(北京)硕士学位论文: 14–17.
- 徐夕生, 王孝磊, 赵凯, 杜德宏. 2020. 新时期花岗岩研究的进展和趋势. 矿物岩石地球化学通报, 39(5): 899–911+1069.
- 吴福元, 刘志超, 刘小驰, 纪伟强. 2015. 喜马拉雅淡色花岗岩. 岩石学报, 31(1): 1–36.
- 杨飞. 2019. 高分异花岗岩: 矿物学、地球化学特征及其找矿意义探讨. 北京: 中国地质大学(北京)硕士学位论文: 11–36.
- 张辉, 唐勇, 刘丛强, 陈剑锋. 2009. 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. 地学前缘, 16(1): 114–124.
- Bau M. 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123(3): 323–333.
- Bruce W E, Mark H T. 1983. Zircon saturation revisited: Temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. *Earth and Planetary Science Letters*, 64(2): 295–304.
- Chen B, Ma X H, Wang Z Q. 2014. Origin of the fluorine-rich highly differentiated granites from the Qianlshan composite plutons (South China) and implications for polymetallic mineralization. *Journal of Asian Earth Sciences*, 93: 301–314.
- Cuney M, Marignac C, Weisbrod A. 1992. The Beauvoir topaz-lepidolite albite granite (Massif Central, France): The disseminated magmatic Sn-Li-Ta-Nb-Be mineralization. *Economic Geology*, 87(7): 1766–1794.
- Ding X, Lundstrom C, Huang F, Li J, Zhang Z M, Sun X M, Liang J L, Sun W D. 2009. Natural and experimental constraints on formation of the continental crust based on niobium-tantalum fractionation. *International Geology Review*, 51(6): 473–501.
- Dostal J, Chatterjee A K. 2000. Contrasting behaviour of Nb/Ta and Zr/Hf ratios in a peraluminous granitic pluton (Nova Scotia, Canada). *Chemical Geology*, 163(1–4): 207–218.
- Duc-Tin Q, Keppler H. 2015. Monazite and xenotime solubility in granitic melts and the origin of the lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169(1): 8.
- Dupuy C, Liotard J M, Dostal J. 1992. Zr/Hf fractionation in

- intratplate basaltic rocks: Carbonate metasomatism in the mantle source. *Georhimica et Cosmochimica Acta*, 56(6): 2417–2423.
- Gao J, John T, Klemd R, Xiong X M. 2007. Mobilization of Ti-Nb-Ta during subduction: Evidence from rutile-bearing dehydration segregations and veins hosted in eclogite, Tianshan, NW China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(20): 4974–4996.
- Goldschmidt V M. 1937. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *Journal of Chemical Society of London*, 140: 655–673.
- Gou Z B, Zhang Z M, Dong X, Xiang H, Ding H X, Tian Z L, Lei H C. 2016. Petrogenesis and tectonic implications of the Yadong leucogranites, southern Himalaya. *Lithos*, 256–257: 300–310.
- Green T H. 1995. Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system. *Chemical Geology*, 120(3–4): 347–359.
- Hanruson N J. 1980. Solubility mechanisms of H₂O in silicate melts at high pressures and temperatures: A Raman spectroscopic study. *American Mineralogist*, 65: 900–914.
- Huang J, Xiao Y L, Gao Y Q, Hou Z, Wu W. 2012. Nb-Ta fractionation induced by fluid-rock interaction in subduction-zones: Constraints from UHP eclogite- and vein-hosted rutile from the Dabie orogen, Central-Eastern China. *Journal of Metamorphic Geology*, 30(8): 821–842.
- Irber W. 1999. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu²⁺, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3–4): 489–508.
- Jochum K P, Seufert H M, Spettel B, Palme H. 1986. The solar-system abundances of Nb, Ta, and Y, and the relative abundances of refractory lithophile elements in differentiated planetary bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(6): 1173–1183.
- Keppler H. 1993. Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114(4): 479–488.
- Li J, Huang X L, He P L, Li W X, Yu Y, Chen L L. 2015. *In situ* analyses of micas in the Yashan granite, South China: Constraints on magmatic and hydrothermal evolutions of W and Ta-Nb bearing granites. *Ore Geology Reviews*, 65: 793–810.
- Li L, Xiong X L, Liu X C. 2017. Nb/Ta fractionation by amphibole in hydrous basaltic systems: Implications for arc magma evolution and continental crust formation. *Journal of Petrology*, 58(1): 3–28.
- Linnen R L, Keppler H. 2002. Melt composition control of Zr/Hf fractionation in magmatic processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(18): 3293–3301.
- Liu L, Xiao Y L, Aulbach S, Li D Y, Hou Z H. 2014. Vanadium and niobium behavior in rutile as a function of oxygen fugacity: Evidence from natural samples. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167(6): 1–22.
- Liu Z C, Wu F Y, Ding L, Liu X C, Wang J G, Ji W Q. 2016. Highly fractionated Late Eocene (~35 Ma) leucogranite in the Xiaru Dome, Tethyan Himalaya, South Tibet. *Lithos*, 240–243: 337–354.
- London D, Morgan G B, Babb H A, Loomis J L. 1993. Behavior and effects of phosphorus in the system Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-H₂O at 200 MPa (H₂O). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 113(4): 450–465.
- Manning D A C. 1981. The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 76(2): 206–215.
- Miller C F, Mittlefehldt D W. 1982. Depletion of light rare-earth elements in felsic magmas. *Geology*, 10(3): 129.
- Miller C F, Mittlefehldt D W. 1984. Extreme fractionation in felsic magma chambers: A product of liquid-state diffusion or fractional crystallization? *Earth and Planetary Science Letters*, 68(1): 151–158.
- Monecke T, Kempe U, Trinkler M, Thomas R, Dulski P, Wagner T. 2011. Unusual rare earth element fractionation in a tin-bearing magmatic-hydrothermal system. *Geology*, 39(4): 295–298.
- Monnier L, Lach P, Salvi S, Melletton J, Bailly L, Béziat D, Monnier Y, Gouy S. 2018. Quartz trace-element composition by LA-ICP-MS as proxy for granite differentiation, hydrothermal episodes, and related mineralization: The Beauvoir Granite (Echassières district), France. *Lithos*, 320–321: 355–377.
- Münker C, Pfänder J A, Weyer S, Büchl A, Kleine T, Mezger K. 2003. Evolution of planetary cores and the Earth-Moon system from Nb/Ta systematics. *Science*, 301(5629): 84–87.
- Münker C, Wörner G, Yogodzinski G, Churikova T. 2004. Behaviour of high field strength elements in subduction zones: Constraints from Kamchatka-Aleutian arc lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3–4): 275–293.
- Mysen B O, Virgo D. 1985. Solubility mechanisms of carbon dioxide in silicate melts: Raman spectroscopic study.

- American Mineralogist, 65(9–10): 885–899.
- Pan Y M. 1997. Controls on the fractionation of isovalent 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). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 128(4): 405–408.
- Paul B, Michael D, John J, William L, John L, Gordon M, Roger N, Herbert P, Denis S, Eiichi T, Bruce W. 1993. Terminology for trace-element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(7): 1605–1606.
- Pfänder J A, Jung S F, Münker C, Stracke A, Mezger K. 2012. A possible high Nb/Ta reservoir in the continental lithospheric mantle and consequences on the global Nb budget — Evidence from continental basalts from Central Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 232–251.
- Philippot P, Selverstone J. 1991. Trace-element-rich brines in eclogitic veins: Implications for fluid composition and transport during subduction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 106(4): 417–430.
- Prowatke S, Klemme S. 2005. Effect of melt composition on the partitioning of trace elements between titanite and silicate melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3): 695–709.
- Raimbault L, Cuney M, Azencott C, Duthou J L, Joron J L. 1995. Geochemical evidence for a multistage magmatic genesis of Ta-Sn-Li mineralization in the granite at Beauvoir, French Massif Central. *Economic Geology*, 90(3): 548–576.
- Seifert F. 1993. Victor Moritz Goldschmidt: Father of modern geochemistry. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 76(3–4): 348–349.
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5): 751–767.
- Stephen F, Massimo T, Riccardo V. 2002. Growth of early continental crust controlled by melting of amphibolite in subduction zones. *Nature*, 417(6891): 837–840.
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. *Geological Society London Special Publications*, 42(1): 313–345.
- Tartèse R, Boulvais P. 2010. Differentiation of peraluminous leucogranites “en route” to the surface. *Lithos*, 114(3–4): 353–368.
- Tiepolo M, Vannucci R, Oberti R, Foley S, Bottazzi P, Zanetti A. 2000. Nb and Ta incorporation and fractionation in titanian pargasite and kaersutite: Crystal-chemical constraints and implications for natural systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 176(2): 185–201.
- Van Lichtervelde M, Grégoire M, Linnen R L, Béziat D, Salvi S. 2008. Trace element geochemistry by laser ablation ICP-MS of micas associated with Ta mineralization in the Tanco pegmatite, Manitoba, Canada. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(6): 791–806.
- Vielzeuf D, Holloway J R. 1988. Experimental determination of the fluid-absent melting relations in the pelitic system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98(3): 257–276.
- Wu F Y, Liu X C, Liu Z C, Wang R C, Xie L, Wang J M, Ji W Q, Yang L, Liu C, Khanal G P, He S X. 2020. Highly fractionated Himalayan leucogranites and associated rare-metal mineralization. *Lithos*, 352–353, 105319.
- Xiong X L, Adam J, Green T H. 2005. Rutile stability and rutile/melt HFSE partitioning during partial melting of hydrous basalt: Implications for TTG genesis. *Chemical Geology*, 218(3–4): 339–359.
- Yin L, Pollard P J, Hu S X, Taylor R G. 1995. Geologic and geochemical characteristics of the Yichun Ta-Nb-Li deposit, Jiangxi Province, South China. *Economic Geology*, 90(3): 577–585.
- Zhang Z M, Shen K, Sun W D, Liu Y S, Liou J G, Shi C, Wang J L. 2008. Fluids in deeply subducted continental crust: Petrology, mineral chemistry and fluid inclusion of UHP metamorphic veins from the Sulu orogen, eastern China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(13): 3200–3228.