

多期岩浆分离结晶作用中 微量元素丰度关系

汪云亮 李巨初 韩文喜

(成都地质学院, 成都 610059)

主题词 岩浆分离结晶 微量元素 丰度关系

提 要 本文提出了多期岩浆分离结晶中元素丰度关系的数学表达式; 阐述了微量元素正向演化和反向演化的机理; 指出了在不同岩浆分离阶段一些微量元素丰度关系常数(R)有明显变化, 可以此作为阶段划分的依据。由峨嵋山玄武岩系及基性-超基性层状岩体研究所得出的元素丰度关系式, 适用于其他成分岩浆分离结晶成因的岩浆岩系。本文着重列举数据较齐全的智利安底斯山脉玄武岩、玄武安山岩、安山岩、英安岩和流纹岩岩系的资料作为系统验证。

1 同一岩浆岩系不同结晶阶段元素丰度关系式

本文中微量元素(trace element)指在岩浆过程中遵守亨利定律, 即在指定条件下, 其分配行为与其在岩浆中浓度无关的元素。因此, 它即包括按含量水平划分的痕量元素, 也可包括微量元素和少数主要元素(例如K), 只要满足上述要求即可。

根据我们对峨嵋山玄武岩和基性-超基性层状岩体微量元素研究结果, 由同一岩浆分离结晶成因的岩浆岩, 元素丰度互呈幂函数关系:

$$\lg A = R \lg B \quad (1-1)$$

式中 A (或 B) 可以是一个元素的相对含量, 或两个元素的相对比值。 R 是丰度关系常数。如果 A 、 B 分别为元素(m)和(p)的相对含量, D_m 、 D_p 分别为元素(m)和(p)

的总分配系数，则：

$$R = \frac{D_m - 1}{D_p - 1} = \frac{\lg A}{\lg B} \quad (1-2)$$

根据纽曼公式，岩石 1 中元素 m 的含量，

$$M(1) = M_{\text{母}} f_1^{D_m - 1} \quad (1-3)$$

式中 $M_{\text{母}}$ 为母岩浆中元素 m 的含量， f_1 为形成岩石 1 的岩浆分数， D_m 为元素 m 的全岩分配系数。将式 (1-3) 写成对数形式：

$$\lg M(1) - \lg M_{\text{母}} = (D_m - 1) / \lg f_1 \quad (1-4)$$

同理，岩石 2 中元素 m 的含量：

$$\lg M(2) - \lg M_{\text{母}} = (D_m - 1) \lg f_2 \quad (1-5)$$

式中 f_2 为形成岩石 2 的岩浆分数。

设元素 m 的相对含量 $A = M(2)/M(1)$ ，由式 (1-4) 和 (1-5) 求得：

$$\begin{aligned} \lg A &= \lg M(2) - \lg M(1) = (D_m - 1) [\lg f_2 - \lg f_1] \\ \lg A &= (D_m - 1) \lg f_2 / f_1 \end{aligned} \quad (1-6)$$

式中 $f(2/1) = f_2/f_1$ 。

同理，设元素 p 的相对含量 $B = p(2)/p(1)$ ，

$$\lg B = (D_p - 1) \lg f_2 / f_1 \quad (1-7)$$

这样元素 m 和 p 相对含量 A 和 B 的关系，由式 (1-6) 和 (1-7)，求得：

$$\lg A = \frac{D_m - 1}{D_p - 1} \lg B \quad (1-8)$$

由式 (1-2)

$$R = \frac{D_m - 1}{D_p - 1}$$

即得式 (1-1)。

根据这一元素丰度关系式，对于分离结晶不同阶段所形成的岩浆岩，两个元素 (m) 和 (p) 相对含量 M 和 P 遵守下式：

$$\lg M_i = \sum_{i=1}^i R_i \lg P_i \quad (2-1)$$

式中 $M_i = M(\text{岩 } i) / M(\text{岩 } 1)$ ； P_i 为第 i 期结晶阶段和这一阶段开始时形成的两种岩石中元素 (p) 的含量之比； R_i 为第 i 期结晶阶段丰度关系常数。

下面以具体实例，对这一元素丰度关系加以论证和验证。

峨嵋山玄武岩浆 (岩 1) 阶段和粗面-正长岩浆 (岩 2) 阶段 Sc-Th 含量关系 (图 1 a、b)。由式 (2-1)：

$$\lg \text{Sc}\left(\frac{\text{岩 } 2}{\text{岩 } 1}\right) = R_1 \lg \text{Th}\left(\frac{\text{岩 } 2^\circ}{\text{岩 } 1^\circ}\right) + R_2 \lg \text{Th}\left(\frac{\text{岩 } 2}{\text{岩 } 2^\circ}\right) \quad (2-2)$$

式中 R_1 和 R_2 分别为第 1 和第 2 结晶阶段 Sc 对 Th 的丰度关系常数：

$$R_1 = \frac{D_{\text{Sc}}^1 - 1}{D_{\text{Th}}^1 - 1}, \quad R_2 = \frac{D_{\text{Sc}}^2 - 1}{D_{\text{Th}}^2 - 1} \quad (2-3)$$

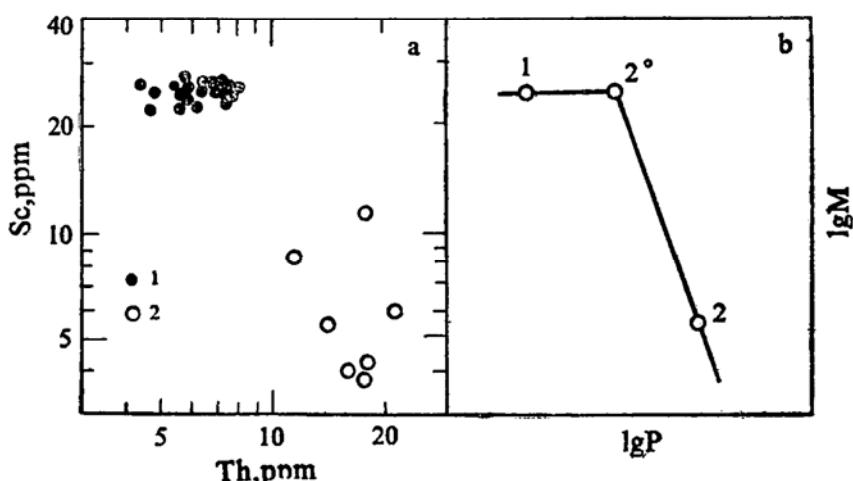


图 1 Sc—Th 含量关系
 Fig. 1 Relationship between contents Sc and Th
 1—玄武岩; 2—粗面-正长岩

D_{Sc} 和 D_{Th} 分别为 Sc 和 Th 的总分配系数, 上标数字代表结晶阶段。

Th 是一种极强亲岩浆元素 (Strong hypermagmatophile), $D_{Th}^1 \cong D_{Th}^2 \ll 0.1$, 作为一级近似, 相对于 1, 可以忽略不计, 这样式 (2-3) 可简化为:

$$R_1 \cong 1 - D_{Sc}^1, R_2 \cong 1 - D_{Sc}^2 \quad (2-4)$$

首先从定性上看 (图 1 a、b), 在两个结晶阶段, Sc 的地球化学行为有明显变化。在玄武岩浆阶段:

$$R_1 = \frac{\lg Sc(\text{岩 } 2^\circ / \text{岩 } 1)}{\lg Th(\text{岩 } 2^\circ / \text{岩 } 1)} \cong 0$$

所以 $D_{Sc}^1 = 1 - R_1 \approx 1$, Sc 为中性元素。而在粗面-正长岩浆阶段:

$$R_2 = \frac{\lg Sc(\text{岩 } 2 / \text{岩 } 2^\circ)}{\lg Th(\text{岩 } 2 / \text{岩 } 2^\circ)} < 0$$

所以, $D_{Sc}^2 = 1 - R_2 > 1$ 。Sc 变为憎岩浆元素 (相容元素)。

智利安底斯山脉玄武岩—安山岩浆 (岩 1) 阶段和安山岩—英安岩—流纹岩浆 (岩 2) 阶段, Sc—Th 含量关系 (图 2 a、b) 和中国峨嵋山玄武岩系情况类似。

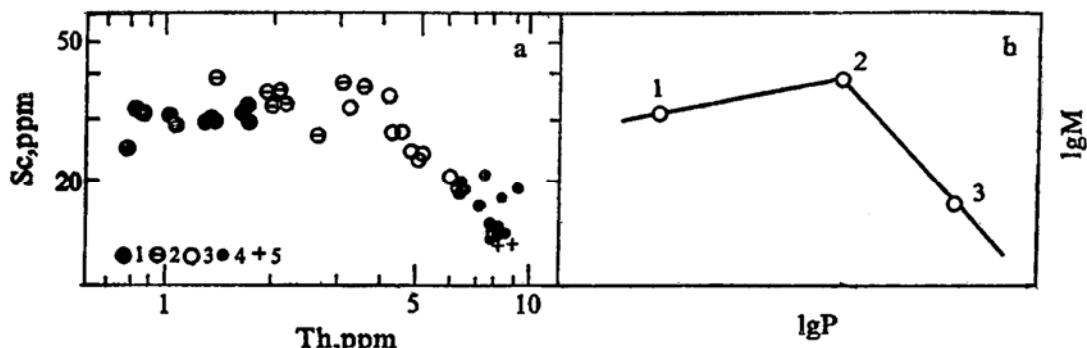


图 2 智利安底斯山脉 Sc—Th 含量关系
 Fig. 2 Relationship between contents Sc and Th in Andes, Chile
 1—玄武岩; 2—玄武—安山岩; 3—安山岩; 4—英安岩; 5—流纹岩 (数据引自 Gerlach, 1988)

智利安底斯山脉玄武岩—安山岩浆阶段（岩1）和安山岩—英安岩浆阶段（岩2） P_2O_5 —Th含量关系（图3 a、b）符合式（2—1）：

$$\lg P_2O_5 \left(\frac{\text{岩2}}{\text{岩1}} \right) = R_1 \lg \text{Th} \left(\frac{\text{岩2}^{\circ}}{\text{岩1}^{\circ}} \right) + R_2 \lg \text{Th} \left(\frac{\text{岩2}^{\circ}}{\text{岩2}^{\circ}} \right) \quad (2-5)$$

式中 R_1 和 R_2 分别为第1和第2结晶阶段 P_2O_5 —Th的丰度关系常数：

$$R_1 = \frac{D_p^1 - 1}{D_{Th}^1 - 1} \quad R_2 = \frac{D_p^2 - 1}{D_{Th}^2 - 1} \quad (2-6)$$

因为 $D_{Th}^1 = D_{Th}^2 \ll 0.1$ ，上式简化（近似）为：

$$R_1 \approx 1 - D_p^1, \quad R_2 \approx 1 - D_p^2 \quad (2-7)$$

在玄武岩—安山岩阶段（图3）

$$R_1 = \frac{\lg P_2O_5(\text{岩2}^{\circ}/\text{岩1})}{\lg \text{Th}(\text{岩2}^{\circ}/\text{岩1})} \approx 1$$

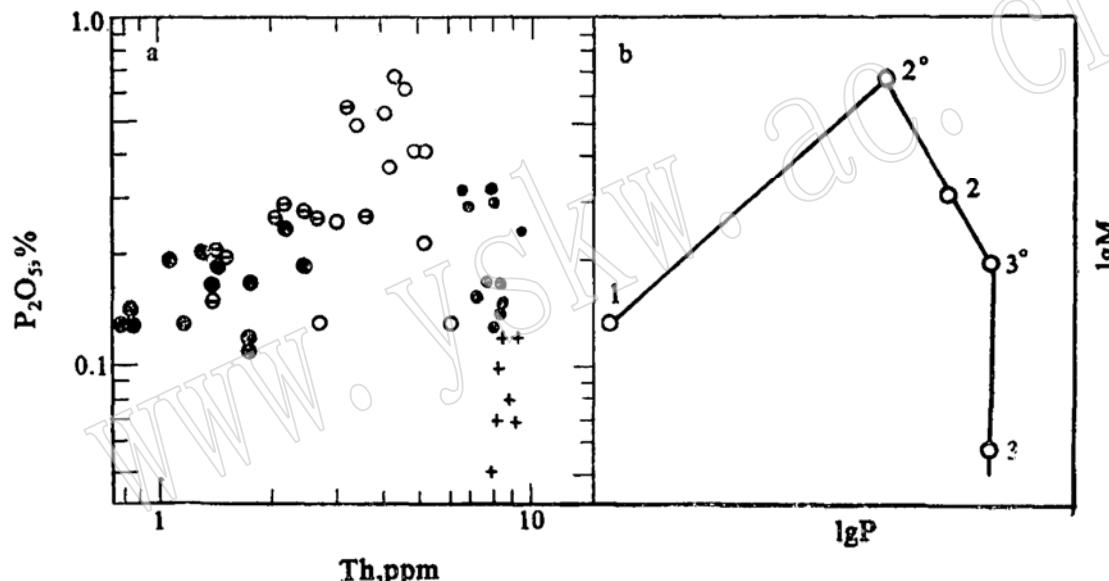


图3 P_2O_5 —Th含量关系（图例和数据来源同图2）

Fig. 3 Relationship between contents P_2O_5 and Th

所以， $D_p^1 = 1 - R_1 \approx 0$ ，元素磷为强亲岩浆元素。而在安山岩—英安岩浆阶段：

$$R_2 = \frac{\lg P_2O_5(\text{岩3}^{\circ}/\text{岩2}^{\circ})}{\lg \text{Th}(\text{岩3}^{\circ}/\text{岩2}^{\circ})} < 0$$

所以， $D_p^2 = 1 - R_2 > 1$ 。元素磷变为憎岩浆元素（相容元素）。

英安岩—流纹岩浆阶段为第3结晶阶段。由式（2—1），玄武岩（岩1）和流纹岩（岩3） P_2O_5 —Th相对含量关系（图3）：

$$\lg P_2O_5 \left(\frac{\text{岩3}}{\text{岩1}} \right) = R_1 \lg \text{Th} \left(\frac{\text{岩2}^{\circ}}{\text{岩1}^{\circ}} \right) + R_2 \lg \text{Th} \left(\frac{\text{岩3}^{\circ}}{\text{岩2}^{\circ}} \right) + R_3 \lg \text{Th} \left(\frac{\text{岩3}}{\text{岩3}^{\circ}} \right) \quad (2-8)$$

式中 R_1 、 R_2 同式（2—2）， R_3 为第3结晶阶段 P_2O_5 —Th的丰度关系常数：

$$R_3 = \frac{\lg P_2O_5(\text{岩3}/\text{岩3}^{\circ})}{\lg \text{Th}(\text{岩3}/\text{岩3}^{\circ})} \ll 0$$

所以 $D_p^3 = 1 - R \gg 1$ ，元素磷变为强憎岩浆（强相容）元素。根据式（2—1），我们计算了岩浆分离结晶过程第1、2、3阶段中元素磷的分配系数（表1）。 TiO_2 —Th含量关系和 P_2O_5 —Th含量关系类似（图4 a、b）。元素Ti的地球化学行为定性上和磷相似，只是量有差异（表1）。

表1 计算的磷和钛的总分配系数和丰度关系常数

Table 1 Calculated general distribution coefficient of P, Ti
and relationship constant of abundance

| 元素分配系数及关系常数 | 玄武岩—安山岩浆 | 安山岩—英安岩浆 | 英安岩—流纹岩浆 |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | (岩 1°) | (岩 2°) | (岩 3°) |
| $\text{Th}(\text{ppm})$ | 0.81 | 3.4 | 7.99 |
| $\text{P}_2\text{O}_5(\%)$ | 0.13 | 0.48 | 0.17 |
| $\text{TiO}_2(\%)$ | 0.70 | 1.73 | 0.97 |
| R_p | 0.93 | -1.2 | <-4.4 |
| R_{Ti} | 0.63 | -0.92 | <-2.6 |
| D_p | 0.03 | 2.2 | >5.4 |
| D_{Ti} | 0.37 | 1.92 | >3.6 |

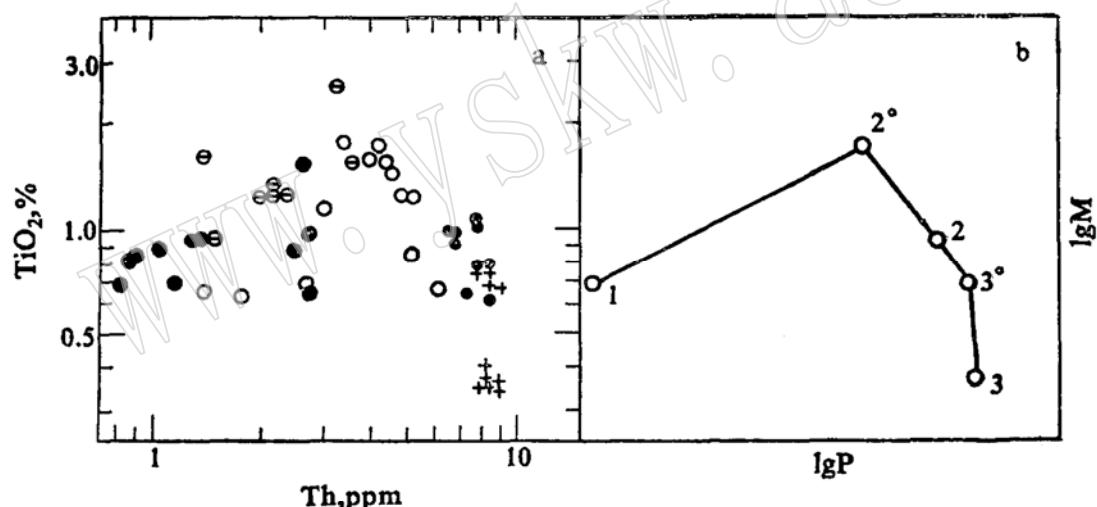


图4 TiO_2 —Th含量关系（图例和资料来源同图2）

Fig. 4 Relationship between contents TiO_2 and Th

2 元素正向演化和反向演化关系

一个元素的含量随岩浆分异程度增强而减少的现象，叫做元素反向演化，反之，称为正向演化。对于岩浆分离结晶过程，分异程度就是岩浆结晶度。为确定元素的演化，首先要寻找岩浆分离结晶程度的定量标志。一些强亲岩浆元素（Strong hypermagmatophile），例如Th、U、Nb、Ta、La、Ce等，比主要元素氧化物，如 SiO_2 ，在岩浆分异过程中，其含量变化更明显。例如Th含量变化幅度远大于 SiO_2 含量变化幅度。这些强亲岩浆元素的含量可作为岩浆分异程度的标志。

根据Neuman公式^[1]，在岩浆分离结晶过程中，残余岩浆中元素含量（ C_* ）与母岩

浆 ($C_{\text{浆}}$) 的关系为:

$$C_{\text{浆}} = C_{\text{浆}} f^{D-1} \quad (3-1)$$

式中 f 为岩浆结晶相总体系中岩浆份数; D 为元素总分配系数。

对强亲岩浆元素, 例如 Th, 总分配系数 $D_{\text{Th}} \ll 0.1$, 相对于 1 可以忽略。这样由式 (3-1):

$$\begin{aligned} \text{Th}_{\text{浆}} &= \text{Th}_{\text{浆}} f^{D_{\text{Th}} - 1} = \text{Th}_{\text{浆}} / f \\ \text{即} \quad f &= \text{Th}_{\text{浆}} / \text{Th}_{\text{浆}} \end{aligned} \quad (3-2)$$

以峨嵋山玄武岩系为例, 有很多方法可认定成分上接近母岩浆的岩石样品, 其 Th 含量 $\text{Th}_{\text{浆}} = 3.0 \text{ (ppm)}$ 。这样, 知道了同源岩系中任一岩石, 如粗面岩中 $\text{Th}_{\text{浆}} = 10.00 \text{ (ppm)}$, 由式 (3-2), 形成粗面岩时岩浆份数

$$f = \text{Th}_{\text{浆}} / \text{Th}_{\text{浆}} = 3.0 / 10.0 = 0.30$$

此时岩浆的结晶度为 $1 - 0.30 = 70\%$ 。

因此, 微量元素 Th 含量关系, 就可以定性和定量地反映该元素地球化学行为随岩浆分离结晶程度增高而变化的关系。

在岩浆分离结晶过程中, 一切亲岩浆元素, 例如 Th、U、Nb、Ta、Zr、Hf、REE、K、Rb、Cs、Ba 等, 一般都具正向演化关系; 一切憎岩浆元素, 例如 Cr、Ni 等, 一般都具反向演化关系。有的元素, 在分离结晶过程中, 其地球化学行为可能变化, 在某一阶段为正向演化关系, 在另一阶段则具反向演化关系。例如元素磷和钛。

对于两个地球化学行为同步变化的元素, 例如 P 和 Ti (图 5、6), 其丰度关系常数

$$R = \frac{D_P - 1}{D_{\text{Ti}} - 1}$$

却变化不大, 在第 1 阶段 $R_1 = 1.1 - 2.0$; 在第二和三阶段 $R_{2-3} = 1.67$ 。

因此, 元素在分离结晶过程中具正向还是反向演化, 与该元素在这种过程中的地球化学行为 (元素总分配系数) 变化有关。

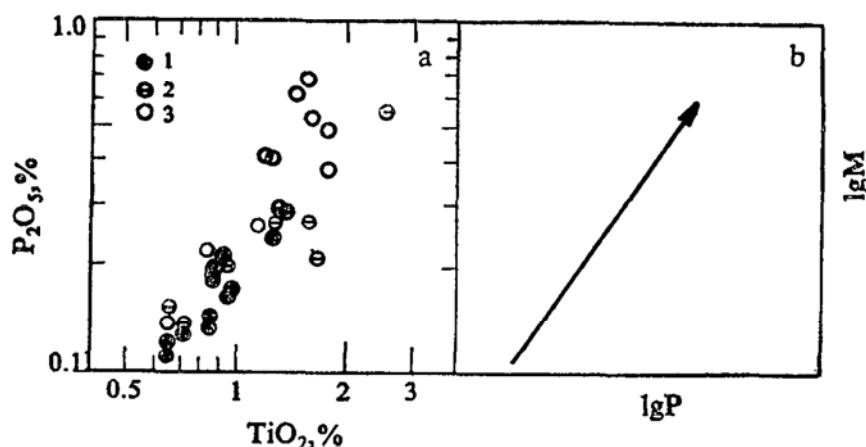


图 5 P_2O_5 — TiO_2 含量关系 (资料来源同图 2)
Fig. 5 Relationship between the contents P_2O_5 and TiO_2
1—玄武岩; 2—玄武—安山岩; 3—安山岩

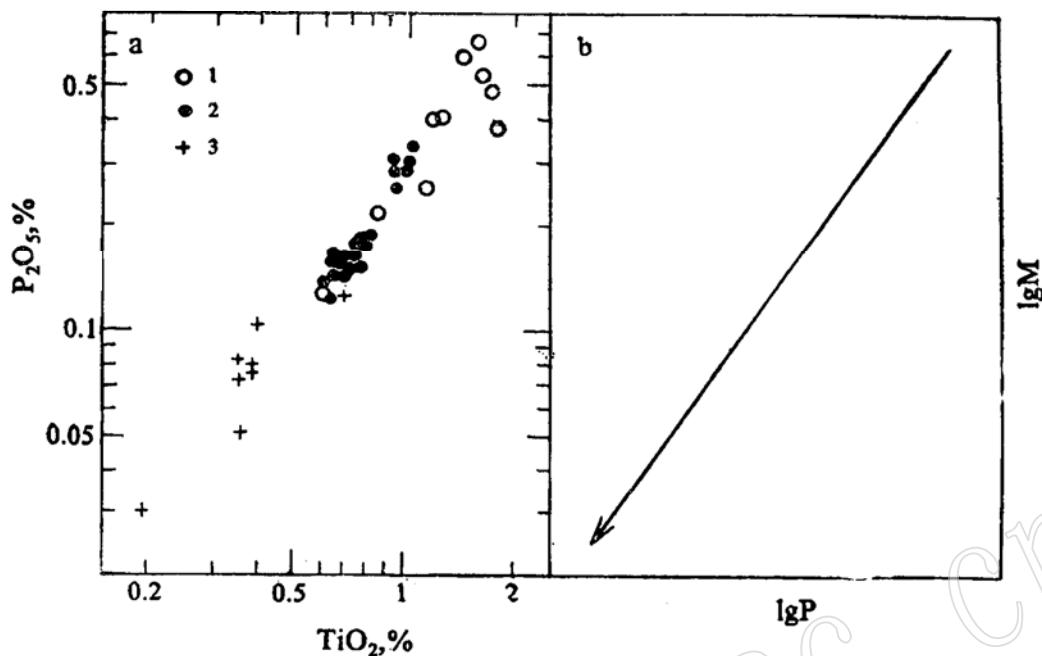


图 6 P_2O_5 — TiO_2 含量关系
Fig. 6 Relationship between contents P_2O_5 and TiO_2
1—安山岩, 2—英安岩, 3—流纹岩

3 岩浆分离结晶阶段划分的依据

由上述实例和论证, 只要岩浆分离结晶过程中相邻两个阶段两个元素的丰度关系常数 R 有明显差异, 即在元素丰度关系图上岩系成分趋势线有明显转折, 例如 P_2O_5 —Th, TiO_2 —Th 含量关系 (图1, 2), 就可以根据式 (1—2) 来划分岩浆分离结晶阶段。相反, 如果相邻两个分离结晶阶段, 两个元素的丰度关系常数 (R) 没有明显差异, 例如 P_2O_5 — TiO_2 含量关系 (图4, 5), 就不能根据这种关系划分结晶阶段。因此, 合理地选择元素对, 利用微量元素丰度关系式 (式 2—1) 来划分岩浆分离结晶阶段并估算元素总分配系数, 对矿物岩石学研究是很重要的, 特别对于隐晶质的喷出岩系尤为重要。

微量元素丰度关系式也适用于元素比值。如果式 (1—1) 左边的相对丰度 A 是两个元素比值, 例如元素 m 和 n 之比, 即 $A=M/N$, 这时, 分离结晶不同阶段所形成的岩浆岩, M/N (岩 i /岩 1) 和另一元素 p 相对含量 P 关系式为:

$$\lg \frac{M}{N} (\text{岩 } i/\text{岩 } 1) = \sum_{i=1}^i R_i \lg P_i \quad (4-1)$$

P_i 意义同式 (2—1), R_i 是第 i 结晶阶段 M/N 和 P 的相对丰度关系常数:

$$R_i = \frac{D_m^i - D_n^i}{D_p^i - 1} \quad (4-2)$$

我们可以选元素 m 和 p 为强亲岩浆元素, 即 $D_m < 0.1$, $D_p < 0.1$, 使 (4—2) 式简化变为:

$$R_i \approx D_n \quad (4-3)$$

这样，通过 $M/N - P$ 的丰度关系常数 R_i 及其变化，可以定性和定量地估计元素 n 的地球化学行为及其在岩浆分离结晶不同阶段地球化学行为的变化。

例如，峨嵋山玄武岩系 Th/Ta—Th 关系（图 7）。由式（4-1）：

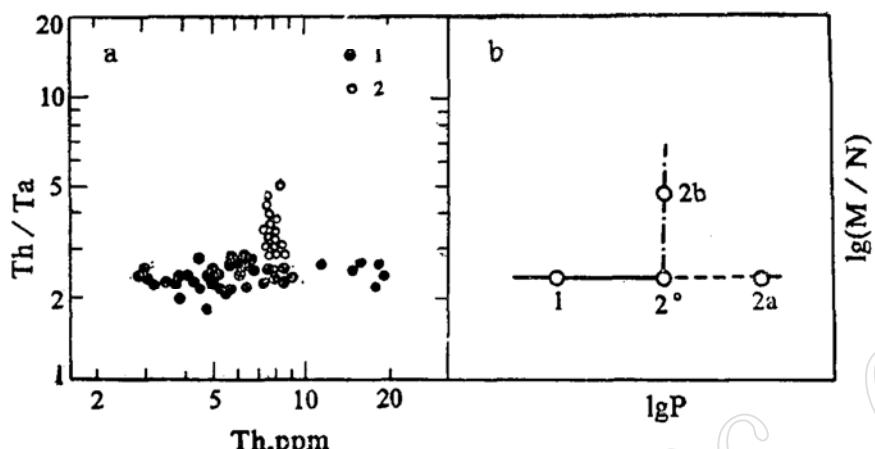


图 7 峨嵋山玄武岩 Th/Ta—Th 关系

Fig. 7 Diagram Th/Ta—Th of Emeishan basalts

1—早期玄武岩；2—晚期玄武岩及粗面-正长岩

（图 b 中元素 m 选用了代表横座标的同样的元素 p，纵座标也可表示为 P/N）

$$\lg \frac{\text{Th}}{\text{Ta}}(\text{岩 2}/\text{岩 1}) = R_1 \lg \text{Th}(\text{岩 2}^\circ/\text{岩 1}) + R_2 \lg \text{Th}(\text{岩 2}/\text{岩 2}^\circ) \quad (4-4)$$

$$R_1 = \frac{D_{\text{Th}}^1 - D_{\text{Ta}}^1}{D_{\text{Th}}^1 - 1}, \quad R_2^a = \frac{D_{\text{Th}}^2 - D_{\text{Ta}}^{2a}}{D_{\text{Th}}^2 - 1}, \\ R_2^b = \frac{D_{\text{Th}}^2 - D_{\text{Ta}}^{2b}}{D_{\text{Th}}^2 - 1} \quad (4-5)$$

Th 是极强亲岩浆元素， $D_{\text{Th}}^1 = D_{\text{Th}}^2 \ll 0.1$ ，作为一级近似，可视为 0，则

$$R_1 \approx D_{\text{Ta}}^1, \quad R_2^a = D_{\text{Ta}}^{2a}, \quad R_2^b = D_{\text{Ta}}^{2b} \quad (4-6)$$

由此，Ta 在岩浆分离结晶阶段地球化学行为有二：在 1 和 2^a 阶段为极强亲岩浆元素， $R_1 \approx 0$ ， $D_{\text{Ta}}^1 \approx 0$ ； $R_2^a \approx 0$ ，这时 $D_{\text{Ta}}^{2a} \approx 0$ ；在 2^b 阶段变为强憎岩浆元素， $R_2^b \gg 1$ ， $D_{\text{Ta}}^{2b} \approx 11$ 。Th/Ta—Th 的丰度关系常数 (R_1 和 R_2^b) 有明显变化，可以作为划分岩浆分离结晶阶段的依据。

我们根据上述关系式论证了峨嵋山玄武岩和白马层状堆积岩为同源分离结晶成因，并划分出分离结晶作用的两个阶段，即早期辉长岩结晶阶段（斜长石以中长石为主）和晚期辉长岩阶段（斜长石以更长石为主）^[2]。这一结论与该区岩石学等研究结果相吻合。

安底斯山脉玄武—安山一流纹岩系^[3] Sm/Eu—Th 关系是另一例证（图 8）。

由图 8 可知，在玄武岩—安山岩浆阶段，岩系成分趋势线近于水平，这时 $R_1 \approx 0$ ， $D_{\text{Eu}} \approx 0$ ，Eu 和 Sm 一样是强亲岩浆元素，没有明显铕异常，说明斜长石结晶的量不大；在安山岩—英安岩一流纹岩阶段，岩系成分趋势线是一斜线， R_2 约为 0.62，即 $D_{\text{Eu}} \approx 0.62$ 。这说明斜长石大量结晶，并有明显铕的负异常。但在安山岩—英安岩阶段和英安

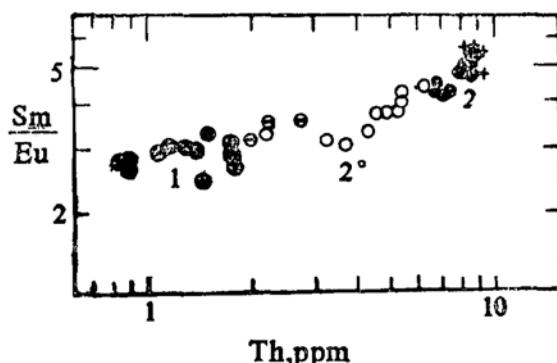


图 8 安底斯山脉玄武岩—流纹岩系 Sm/Eu—Th 关系

(图例和资料来源同图 2)

Fig. 8 Relationship between Sm/Eu—Th of Andes basalts and rhyolite

岩—流纹岩浆阶段，元素丰度关系常数没有明显差异，此时不能用 Sm/Eu—Th 关系作为划分依据。

综上所述，多期岩浆分离结晶微量元素丰度关系式具有普遍适用性，可根据这一关系式的参数——丰度关系常数 (R) 的变化，划分岩浆分离结晶阶段；估算元素的总分配系数及其在不同阶段的变化，确定元素的地球化学行为。这样就提供了一种直观、定性和定量相结合的微量元素地球化学方法，以获得更多成因信息。

参 考 文 献

- [1] Neuman H, Mead J, Vitaliano C J. Trace element variation during fractional crystallization as calculated from the distribution law. *Geochim. Cosmochim Acta*, 1954, 6, 90.
- [2] 汪云亮等.白马层状岩体岩浆分离结晶作用.成都地质学院学报, 1990, (3): 46—56.
- [3] Gerlach D C, et al., Recent volcanism in the Puyehue-Cordon Coule region, southern Andes, Chile (40.5 S), petrogenesis of evolved lava. *Journal of Petrology*, 1988, 20 (2): 241-259.

Relation between Trace Element Abundances in Multistage Magma Fractional Crystallization in Magma Genesis

Wang Yunliang, Li Juchu, Han Wenxi

(Chengdu College of Geology, Sichuan 610059)

Key words: magma fractional crystallization; trace element; relationship of abundance

Abstract

A mathematic formula for relationship between trace element abundances in multistage magma fractional crystallization is proposed based on the study of geochemistry of the Emeishan Basalt and relevant basic-ultrabasic layered intrusions. This paper discusses the mechanism of normal and inverse evolu-

tion of trace elements and the abundance relation constant (R) in the relationship formula. For some elements the constant (R) varies considerably at different stages of magma fractional crystallization, which gives evidences for the subdivision of these stages. The abundance relation formula could also be applied to igneous rocks formed by fractional crystallization of magmas with [different compositions. There are sufficient data of basalts, basaltic-andesites, andesites, dacites and rhyolites in the Andes, Chile cited as instance.