

文章编号: 1001-1412(1999) 03-0083-05

# 评在岩浆演化过程研究中的 微量元素“协变关系”说

李正吾

(五邑大学, 广东 江门 529020)

摘要: 借助微分理论指出了“协变关系”说是错误的。

关键词: 成岩作用; 微分法; 定量模型

中图分类号: P584

文献标识码: A

Gast (1968年) 等人利用岩石中微量元素的分布规律研究岩浆演化过程, 对诸多的成岩作用提出了一系列定量模型。由于其中含有难以精确给出的参数, 因而在一些文献中出现了“协变关系”说<sup>[1, 2, 3]</sup> (其作者称该模型为“协变关系”, 故名之), 其内容越来越丰富。据说, 它“对探讨那些成因上长期争论的问题具有重要意义”; 是“一些有成效的经验做法的理论根据”。<sup>[2]</sup>

本文要指出“协变关系”说是错误的。由于数十个“协变关系”的建立之思路相同, 下面仅以分离结晶作用“协变关系”为例, 指出错误所在。

以 $C^p, C^q$ 表示岩浆液相中元素 $p, q$ 的浓度,  $C^p_0, C^q_0$ 表示 $p, q$ 的初始浓度,  $D^p, D^q$ 表示 $p, q$ 在固液两相间的总分配系数,  $F$ 表示岩浆结晶过程中液相残留程度。上述量之间有关系:

$$\begin{cases} C^p = C^p_0 F^{D^p-1} \\ C^q = C^q_0 F^{D^q-1} \end{cases} \quad (1)$$

从(1)中消去 $F$ , 就得到

$$\ln C^p = K \ln C^q + b \quad (2)$$

其中

$$K = \frac{D^p-1}{D^q-1} \quad b = \ln[C^p_0 \cdot (C^q_0)^{-K}]$$

文献[1, 2, 3]的作者认为, 式(2)表示量 $\ln C^p$ 和 $\ln C^q$ 有线性关系, 亦即把 $K$ 和 $b$ 视为常量。

事实上, 式(2)中的 $K$ 和 $b$ 不能视为常量。

设在某岩体上取得两个标本。分析两个标本中元素 $p$ 的浓度分别为 $C^p_1$ 和 $C^p_2$ 。依式(1), 若

收稿日期: 1999-02-13; 修订日期: 1999-06-21

作者简介: 李正吾(1944-), 男, 江西九江人, 五邑大学教授, 理学硕士, 近年从事数学应用方面课题研究。

有  $C_1^p = C_0^p F^{D^p-1}$  和  $C_2^p = C_0^p F^{D^p-1}$ , 则必有  $C_1^p = C_2^p$ 。既然  $C_1^p \neq C_2^p$ , 我们可以把  $C_0^p$  视为常量, 则应该是:

$$C_1^p = C_0^p F_1^{D^p-1}, \quad C_2^p = C_0^p F_2^{D^p-1}$$

对于元素 q, 两块标本中的浓度  $C_1^q$ 、 $C_2^q$ , 同样有:

$$C_1^q = C_0^q F_1^{D^q-1}, \quad C_2^q = C_0^q F_2^{D^q-1}$$

因此,  $\ln C_1^p$  与  $\ln C_1^q$  的关系是

$$\ln C_1^p = K_1 \ln C_1^q + b_1$$

其中

$$K_1 = \frac{D_1^p - 1}{D_1^q - 1} \quad b_1 = \ln [C_0^p (C_0^q)^{-K_1}]$$

同样

$$\ln C_2^p = K_2 \ln C_2^q + b_2$$

其中

$$K_2 = \frac{D_2^p - 1}{D_2^q - 1} \quad b_2 = \ln [C_0^p (C_0^q)^{-K_2}]$$

$K_1$  与  $K_2$ ,  $b_1$  与  $b_2$  的差异是否可以忽略呢? 由于  $C_0^p$ ,  $C_0^q$  可视为常量, 我们只需推导  $K$  之变化与浓度  $C$  之变化的关系即可证明之。

以微分表示改变量。据 (1),  $C = C_0(F)^{D-1}$ 。所以(视  $C_0$  为常量)

$$dC = C_0[(D-1)F^{D-2}dF + F^{D-1}\ln F dD]$$

考虑相对改变量。

$$\frac{dC}{C} = \frac{(D-1)F^{D-2}dF + F^{D-1}\ln F dD}{F^{D-1}} = (D-1)\frac{dF}{F} + D \cdot \ln F \cdot \frac{dD}{D}$$

于是

$$\frac{dD}{D} = \frac{\frac{dC}{C} - (D-1)\frac{dF}{F}}{D \ln F} \quad (3)$$

由于

$$K = \frac{D^{p-1}}{D^{q-1}}$$

所以

$$\frac{dK}{K} = \frac{D^p}{D^p-1} \frac{dD^p}{D^p} - \frac{D^q}{D^q-1} \frac{dD^q}{D^q} \quad (4)$$

把(3)代入(4)

$$\frac{dK}{K} = \frac{1}{\ln F} \left[ \frac{1}{D^p-1} \frac{dC^p}{C^p} - \frac{1}{D^q-1} \frac{dC^q}{C^q} \right] \quad (5)$$

式(5)给出了元素浓度的变化对  $K$  的影响。由于  $|\ln F|$  通常不超过 10 ( $F=0.0001$  时,  $|\ln F| \approx 9$ ) 所以式(5)表示, 只要液相中元素的浓度变化不容忽略, 特别当元素总分配系数或残留程度接近 1 时,  $K$  的变化是不容忽略的。因此式(2)不说明  $\ln C^p$  与  $\ln C^q$  成线性关系。

笔者试算了近十个实例, 发现轻稀土元素与重稀土元间的“协变关系”往往与文献[1, 2, 3]

中所给的协变方程都不吻合。如何解释这个现象? 式(5)给出了令人信服的解释。

由于轻稀土元素的总分配系数与重稀土元素的总分配系数相差较大。例如,文献[2]指出,广西大宁花岗闪长岩中暗色微粒包体之轻稀土总分配系数远大于 1,而重稀土总分配系数接近于 1。这样由式(5)可知, $K$  的变化不可忽略,式(2)不再是一个线性式。事实上,轻重稀土间没有所谓“协变关系”(见表 1)。

综上所述,所谓“协变关系”是对  $G_{ast}$  等人的模型的错误应用,不能成为成岩作用的判据。但并不是说如下的一类经验都不对:在岩石学研究中,许多学者经验地依据  $La/Sm-La$  间呈直线关系来判定成岩过程是否为平衡熔融作用。所谓“协变关系”不是这种经验的理论依据。这是由于量  $C_0, D, F$  之间配合凑巧(这种配合当然应该与成岩作用有关),以至“协变方程”中的  $K$  和  $b$  可近似视为常量。

虽然所谓“协变关系”是错误的,将错就错,却发现一个令人惊奇的现象。

据[2],若元素间“协变关系”为对数型:  $\ln C^p = K \ln C^q + b$ , 则其中

$$K = \frac{D^p - 1}{D^q - 1} \quad (6)$$

若元素间“协变关系”为双曲型:  $1/C^p = K \cdot 1/C^q + b$ , 则其中

$$b = \frac{D^p - D^q}{C_0^p \cdot (1 - D^q)} \quad (7)$$

于是不难得到,若  $p, q$  之“协变关系”为对数型,则  $D^p, D^q > 1$  时,由  $K > 1$  可导出  $D^p > D^q$ , 由  $K < 1$  可导出  $D^p < D^q$ ; 当  $D^p, D^q < 1$  时则相反。若  $p, q$  之“协变关系”为双曲型,则当  $D^q > 1$  时,由  $b > 0$  可导出  $D^p < D^q$ , 由  $b < 0$  可导出  $D^p > D^q$ ; 而当  $D^q < 1$  时则相反。

我们以文献[2]提供的广西大宁花岗闪长岩中暗色微粒包体稀土元素丰度资料,分别以对数型方程和双曲型方程通过回归分析的方法模拟稀土元素间的“协变关系”。表 1 列出了关系显著的所有元素对(显著水平  $\alpha = 0.05$ )以及“协变方程”中的  $K$  和  $b$  之值。从表 1 可看到,元素  $La$  与  $Ce$  “协变关系”显著,用双曲型方程( $1/\cdot$ )模拟,回归方程系数  $b = -0.0057$ ; 用对数型方程( $\ln \cdot$ )模拟,回归方程系数  $K = 1.1918$ 。而  $La$  与  $Sm$  间的“协变关系”仅用双曲型方程拟合较好。

文献[2]指出,所有稀土元素之  $D$  值均大于 1。于是根据前面说的如何由  $K$  (或  $b$ ) 之大小状况导出不同元素之  $D$  值的大小关系,我们发现,无论把“协变方程”当作双曲型或者当作对数型,  $D$  值的大小顺序均不矛盾。例如:把  $La$  与  $Ce$  的“协变方程”视为双曲型,由于方程之  $b = -0.0057 < 0$ ,可导出  $D^{La} > D^{Ce}$ ; 若把“协变方程”视为对数型,由于方程之  $K = 1.1918 > 1$ ,也导出  $D^{La} > D^{Ce}$ , 没有矛盾。这里,出现矛盾的仅有一处:  $Pr$  与  $Eu$ , 由  $b = -0.0149 < 0$ , 导出  $D^{Pr} > D^{Eu}$ ; 而由  $K = 0.9788$  却导出  $D^{Pr} < D^{Eu}$ 。但这似乎可以用随机误差解释。

上述现象绝非偶然。笔者对个旧主要类型花岗岩<sup>[4]</sup>和湖北省天堂寨花岗岩<sup>[5]</sup>之稀土元素作了同样的处理,也出现这一现象。它再一次说明将协变方程中系数  $K$  和  $b$  视为常量是错误的。但如何合理解释和应用它呢? 笔者寄希望于有兴趣的诸位读者。

表 1 大宁花岗闪长岩暗色微粒包体稀土元素“协变方程”系数

Table 1 Coefficient of covariance equation for REE in dark micro- inclusion of Daning granodiorite.

| 元素对   | 系 数                                                   | 元素对    | 系 数                                                   | 元素对    | 系 数                                                   |
|-------|-------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------------------------|
| La-Ce | $1/\ast : b = - 0.005\ 7$<br>$Ln^\ast : K = 1.191\ 8$ | Sm-Gd  | $1/\ast : b = - 0.048\ 8$<br>$Ln^\ast : K = 1.286\ 4$ | Tb-Y   | $1/\ast : b = 0.118\ 4$<br>$Ln^\ast : K = 0.757\ 8$   |
| La-Pr | $1/\ast : b = - 0.013\ 6$<br>$Ln^\ast : K = 1.442\ 5$ | Sm-Tb  | $1/\ast : b = - 0.030\ 8$<br>$Ln^\ast : K = 1.179\ 4$ | Dy-Ho  | $1/\ast : b = 0.004\ 9$<br>$Ln^\ast : K = 0.966\ 1$   |
| La-Nd | $1/\ast : b = - 0.026\ 4$<br>$Ln^\ast : K = 1.766\ 5$ | Eu-Gd  | $1/\ast : b = - 0.787\ 5$<br>$Ln^\ast : K = 1.698\ 6$ | Dy-Er  | $1/\ast : b = 0.012\ 1$<br>$Ln^\ast : K = 0.908\ 2$   |
| La-Sm | $1/\ast : b = - 0.047\ 6$                             | Eu-T b | $1/\ast : b = - 0.643\ 6$<br>$Ln^\ast : K = 1.633\ 1$ | Dy-T m | $1/\ast : b = 0.003\ 0$<br>$Ln^\ast : K = 0.997\ 6$   |
| La-Eu | $1/\ast : b = - 0.020\ 4$                             | Gd-T b | $1/\ast : b = 0.014\ 3$<br>$Ln^\ast : K = 0.907\ 1$   | Dy-Lu  | $1/\ast : b = 0.019\ 9$<br>$Ln^\ast : K = 0.863\ 9$   |
| Ce-Pr | $1/\ast : b = - 0.002\ 7$<br>$Ln^\ast : K = 1.221\ 8$ | Gd-Dy  | $1/\ast : b = 0.011\ 3$<br>$Ln^\ast : K = 0.888\ 4$   | Dy-Y   | $1/\ast : b = 0.016\ 5$<br>$Ln^\ast : K = 0.847\ 6$   |
| Ce-Nd | $1/\ast : b = - 0.007\ 2$<br>$Ln^\ast : K = 1.512\ 2$ | Gd-Ho  | $1/\ast : b = 0.020\ 6$<br>$Ln^\ast : K = 0.832\ 1$   | Ho-Er  | $1/\ast : b = 0.031\ 2$<br>$Ln^\ast : K = 0.944\ 4$   |
| Ce-Sm | $1/\ast : b = - 0.014\ 7$                             | Gd-Er  | $1/\ast : b = 0.030\ 5$<br>$Ln^\ast : K = 0.758\ 7$   | Ho-T m | $1/\ast : b = - 0.011\ 0$<br>$Ln^\ast : K = 1.034\ 0$ |
| Ce-Eu | $1/\ast : b = - 0.005\ 1$                             | Gd-T m | $1/\ast : b = 0.019\ 3$<br>$Ln^\ast : K = 0.852\ 9$   | Ho-Lu  | $1/\ast : b = 0.067\ 2$<br>$Ln^\ast : K = 0.904\ 3$   |
| Pr-Nd | $1/\ast : b = - 0.026\ 5$<br>$Ln^\ast : K = 1.272\ 0$ | Gd-L u | $1/\ast : b = 0.030\ 3$<br>$Ln^\ast : K = 0.763\ 8$   | Ho-Y   | $1/\ast : b = 0.060\ 8$<br>$Ln^\ast : K = 0.873\ 5$   |
| Pr-Sm | $1/\ast : b = - 0.072\ 2$<br>$Ln^\ast : K = 1.497\ 8$ | Gd-Y   | $1/\ast : b = 0.028\ 6$<br>$Ln^\ast : K = 0.739\ 2$   | Er-T m | $1/\ast : b = - 0.012\ 4$<br>$Ln^\ast : K = 1.085\ 2$ |
| Pr-Eu | $1/\ast : b = - 0.014\ 9$<br>$Ln^\ast : K = 0.978\ 8$ | Tb-Dy  | $1/\ast : b = 0.014\ 0$<br>$Ln^\ast : K = 0.920\ 6$   | Er-Lu  | $1/\ast : b = 0.016\ 8$<br>$Ln^\ast : K = 0.945\ 3$   |
| Nd-Sm | $1/\ast : b = - 0.009\ 8$<br>$Ln^\ast : K = 1.298\ 3$ | Tb-Ho  | $1/\ast : b = 0.051\ 7$<br>$Ln^\ast : K = 0.878\ 7$   | Er-Y   | $1/\ast : b = 0.014\ 2$<br>$Ln^\ast : K = 0.915\ 0$   |
| Nd-Eu | $1/\ast : b = 0.001\ 7$<br>$Ln^\ast : K = 0.835\ 3$   | Tb-Er  | $1/\ast : b = 0.121\ 1$<br>$Ln^\ast : K = 0.790\ 8$   | T m-Lu | $1/\ast : b = 0.168\ 0$<br>$Ln^\ast : K = 0.870\ 6$   |
| Nd-Gd | $1/\ast : b = - 0.018\ 7$                             | Tb-T m | $1/\ast : b = 0.029\ 8$<br>$Ln^\ast : K = 0.930\ 1$   | T m-Y  | $1/\ast : b = 0.182\ 6$<br>$Ln^\ast : K = 0.817\ 2$   |
| Sm-Eu | $1/\ast : b = 0.039\ 1$<br>$Ln^\ast : K = 0.635\ 9$   | Tb-L u | $1/\ast : b = 0.110\ 7$<br>$Ln^\ast : K = 0.813\ 5$   | Lu-Y   | $1/\ast : b = 0.060\ 2$<br>$Ln^\ast : K = 0.912\ 0$   |

参考文献:

[1] Mac Caskie D R. Identification of petrogenetic processes using covariance plots of trace-element data[J]. Chemical Geology, 1984, 42 : 325-344.

[2] 沙连( . 花岗岩中不同成因类型包体的稀土元素定量模型[J]. 地质论评, 1988, 34 ( 5 ) : 389-399.

[3] 杨浩. 论微量元素协变关系的应用[J]. 地质论评, 1990, 36 ( 1 ) : 69-80.

[4] 陆杰. 个旧花岗岩的微量元素和稀土元素地球化学演化特征[J]. 地球化学, 1987, ( 3 ) : 249-259.

[5] 李石. 湖北大别山天堂寨花岗岩成因类型讨论[J]. 岩石学报, 1990, ( 3 ) : 65-71.

COMMENT ON THEORY “COVARIANCE PLOTS” OF TRACE  
ELEMENT IN STUDY OF MAGMA EVOLUTION

LI Zheng-wu

(Wuyi University, Guangdong Jiangmen 529020, China)

**Abstract:** In this paper, it has been proven by the differential theory that the theory “Covariance” is wrong.

**Key words:** diagenesis; differential; quantification model