

关于微量元素协变关系 在确定岩石成因中的应用

李正吾

谢德祥

(桂林冶金地质学院)

(桂林地区教育学院)

提 要 利用微量元素协变关系对岩石成因作定量研究是很有意义的工作。本文用数学和实例说明了改进模型的三种模式不易分辨,并通过改进模型的具体应用指出以往研究者的疏忽之处,从而也给出了应用改进模型的合理方法。

关键词 微量元素 岩浆作用 回归分析

Gast 等人用微量元素协变关系定量研究岩浆作用过程,取得了重要成果。中外不乏改进 Gast 等人模型的学者。^{[1]-[4]}他们的基本思想是一致的。然而改进了的模型(以下统称为改进模型)是否如其作者所希望的“对探讨那些成因上长期争论的问题具有重要意义”^[3]呢?下面将指出改进模型的局限性,也将指出模型作者们方法上的缺陷。

1 改进模型简介

由于文献[1]-[4]的基本思想是一致的,这里仅简单介绍文献[3]的工作。

由于批式熔融作用过程的模型方程为

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{1}{D + F(1-D)} \quad (1)$$

式中 C_1 ——岩浆作用过程中液相中元素的浓度

C_0 ——岩浆作用中元素的初始浓度

D ——元素在固相液间的总分配系数

F ——岩浆中液相所占的比例

设有微量元素 p, q, 由(1)可得到

$$\frac{C_1^q}{C_0^q} = \frac{1}{D^q + F(1-D^q)} \text{ 和 } F = \frac{C_0^p/C_1^p - D^p}{1 - D^p}$$

由上二式消去 F, 整理后得到

$$1/C_1^q = K \cdot 1/C_1^p + b \quad (2)$$

式(2)即文献[3]中所说的批式熔融定量模型,其中 K 和 b 都是只与初始浓度 C_0 ,总分配系数 D 有关的量。

用类似的方法,[3]中得到各种成岩过程的定量模型。如分馏熔融作用定量模型是:

$$\ln C^p = K \ln C^q + b \quad (3)$$

不同成份岩浆的混合作用定量模型是:

$$C^p = K \cdot C^q + b \quad (4)$$

文献[4]将方程(2)、(3)、(4)称为元素-元素协变方程,同时称(2)为双曲线,(3)为幂曲线,(4)为直线。文献[1]、[4]还提出了比值-元素,比值-比值等协变方程(在文献[3]中称为三元素模型、四元素模型)。

文献[1]—[4]所考虑的十多种成岩作用的改进模型都可归结为(2)、(3)、(4)三种形式。

2 (2)、(3)、(4)三种模型的不易分辨性

从微积分学中我们知道,可以用直线逼近一条曲线,用别一类曲线逼近这一类曲线。改进模型的三种形式,即方程(2)、(3)、(4)中变量 C^p 、 C^q 都是所谓统计相关。因此区别他们有实质的困难。下面的例子可以说明问题,给出平面上如下十个点:(3,13)、(6,22)、(9,31)、(12,40)、(15,49)、率为0.001,在地质学问题中,完全可以看作是一条水平直线。如果检验这十个点是否在一双曲线上,相关系数为0.8147;如果检验这十个点是否在一幂曲线上,相关系数为0.9521。显著水平均达0.01。

再以实例说明上述现象的普遍性,它们都是取自改进模型作者的应用实例。图1和图2是照搬文献[4]中的图1和图2(图1的数据引自文献[6],图2的引自文献[1])。

[4]的作者将图1示出的协变图形说成“趋(18,58)、(21,67)、(24,76)、(27,85)、(30,94)”,这十个点都在直线 $y = 3x + 4$ 上。如果检验这十个点的横坐标和纵坐标是否(依统计意义)满足关系式(2),亦即检验这十个点是否在一双曲线上,作回归分析,相关系数为0.9958;如果检验这十个点是否在一幂曲线上,回归分析结果,相关系数为0.9990。可见显著水平都达到0.001。

文献[5]给出一个在座标 $\frac{X}{Y} \sim X$ 上协变图形是水平直线的例子。其实水平直线也可以用双曲线、幂曲线来逼近。

设平面上有如下一些点:(2,4.002)、(4,4.004)、(6,4.006)、(8,4.008)、(10,4.010)、(12,4.012)、(14,4.014)、(16,4.016)、(18,4.018)、(20,4.020),它们都在直线 $y = 0.001x + 4$ 上。由于斜势线明显是“曲线”或“直线”;将图2示出的四个图形说成都是“曲线”(见图上所画的直线条和曲线条)。不难看出,八个散点图既可以说成与直线吻合,也可说成与曲线吻合,根据文献所给的数据,分别对(2)、(3)、(4)三个关系式作回归分析,结果八个散点图无论把它们看作直线、双曲线和幂曲线,显著水平都达0.05。

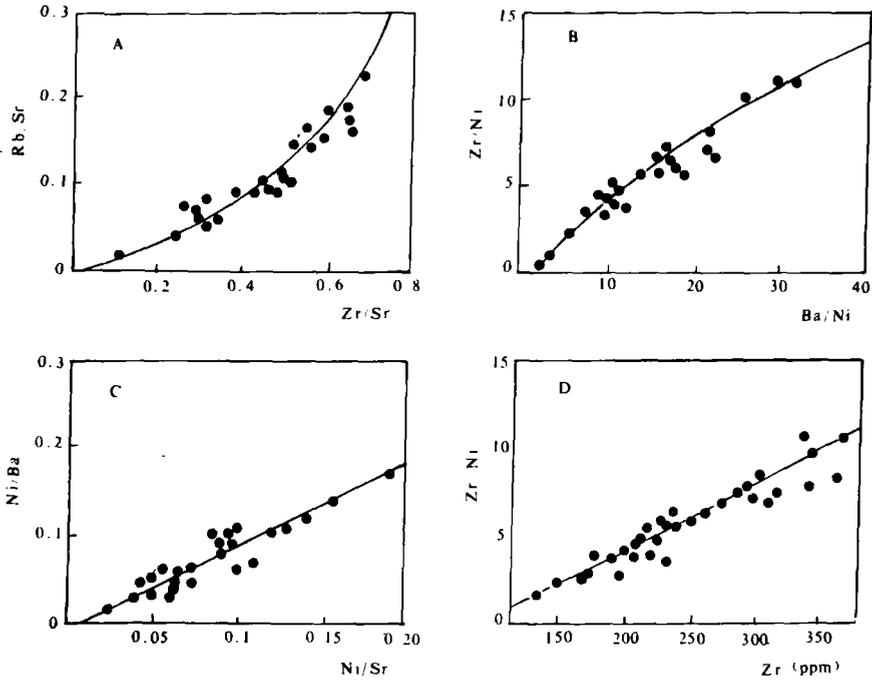


图1 腾冲地区火山系列微量元素协变图

Fig. 1 Trace—element covariance plots of volcanic series in the Tengchong district

3 改进模型作者疏忽之处的进一步分析

前一段所说的现象,文献[4]的作者是看到的,所以其结论说:“微量元素协变图形只能用来排除那些与此图形不吻合的成岩过程。”但是由于他们对这种现象有理论上的疏忽,没有能提出一个科学的模型识别方法。下面以实例分析,说明正确的模型识别方法。

例1. 澳大利亚加博 A 型花岗岩,据文献[7]提供的资料,将资料上列出的11种稀土元素两两配对:La-Ce,La-Nd,La-Sm,Ce-Nd,Ce-Sm,……共有 $C_{11}^2 = 55$ 种组合,每一组合分别用相关关系, $y = Kx + b$ 、 $\frac{1}{y} = K \cdot \frac{1}{x} + b$ 和 $\ln y = K \ln X + b$ 拟合,置显著水平 $\alpha = 0.05$,去掉与三种关系都吻合或者都不吻合的组合,剩下的只有如下三对:

Ho-La 的 (x-y) 协变图形与直线和幂曲线吻合;Eu-Sm 的协变图与双曲线和幂曲线吻合;Gd-Sm 的协变图与直线和幂曲线吻合。据此,结论应该是:元素-元素方程是幂曲线方程。

但是若考虑坐标为 $\frac{U}{Y} - \frac{X}{Y}$ 的协变图形,作如下组合 Ce/La-Nd/La,Ce/La-Sm/La,……。对每一组合分别用直线、幂曲线和双曲线拟合之,如上处理,结果剩下十个组合(表1):与双曲线及幂曲线均吻合的有六组,与直线和幂曲线均吻合的有一组,仅与双曲线吻合的有三组。据

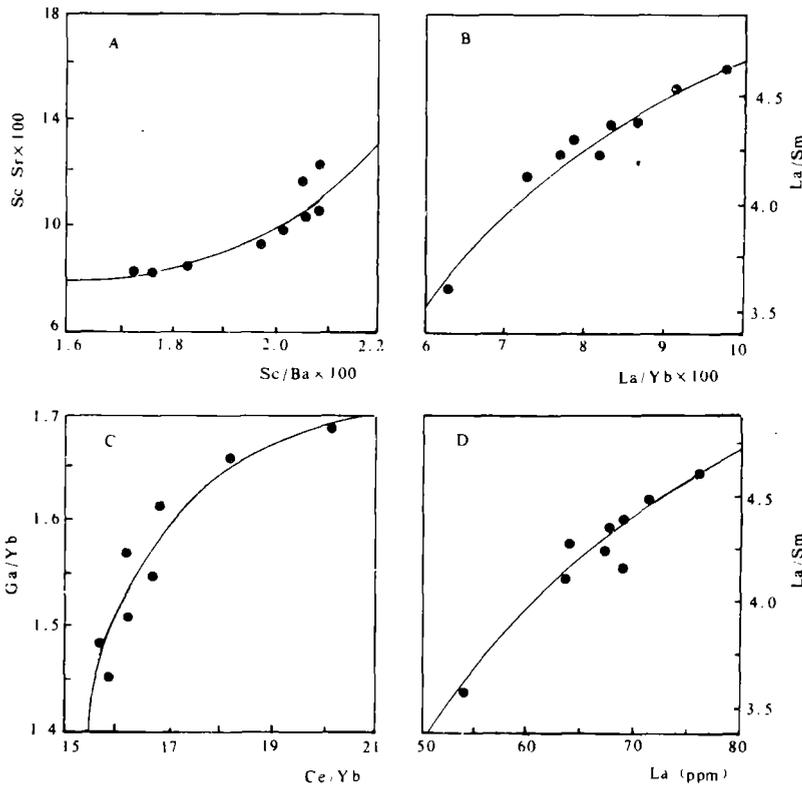


图2 澳大利亚加博 A 型花岗岩套痕量元素协变图解

Fig. 2 Trace—element covariance plots of A—type granite suite from the CaBo district, Australia

此, 结论似乎应该是: 分母相同的比值-比值方程是双曲线方程。

由[4]可知, 元素-元素方程是幂曲线的成岩过程与比值-比值方程是双曲线的成岩过程是不同的。

对上述两类组合, 置显著水平 $\alpha=0.02$, 与直线、双曲线和幂曲线拟合, 如上处理, 结果也列入表1。

观察表1, 可以看到这样的现象, 例如, $Ce/La-Ho/La$ 的图形在 $\alpha=0.02$ 上, 仅与直线吻合, 而置 $\alpha=0.05$ 时, 该图形与三种曲线都吻合。又如 $Ce/La-Eu/La$ 的图形, 当置 $\alpha=0.05$ 时, 它仅与双曲线吻合, 而置 $\alpha=0.02$ 时, 它与任何曲线都不吻合。

这个现象说明什么? 以 $Ce/La-Ho/La$ 的图形来说, 在 $\alpha=0.02$ 时, 它不是双曲线, 也不是幂曲线, 但是能否排除这两种可能呢? 降低显著水平后, $\alpha=0.05$ 时, 它又与双曲线和幂曲线吻合。再就 $Ce/La-Eu/La$ 的图形来说, 在 $\alpha=0.05$ 时, 它仅与双曲线吻合, 但是否真正是双曲线呢? 提高显著水平, 当 $\alpha=0.02$ 时, 它又不能算作与双曲线吻合。

由于以上是对[1]中所列的所有稀土元素的所有组合一一检验, 因此置 $\alpha=0.05$ 时, 加博花岗岩的成因似乎只能排出混合作用和聚集熔融作用。若深入一步分析, 只能认为“所有”的成

岩方式都有可能。

表1 二十七个元素组在不同显著水平上的协变图形

Table 1 Microelement covariance plots of 27 element groups in different confidence level

水平 协变图形 元素组	$\alpha=0.05$			$\alpha=0.02$		
	直线	双曲线	幂曲线	直线	双曲线	幂曲线
Ce/La-Ho/La				✓		
Ce/La/Tm/La				✓		✓
Ce/La-Y/La				✓		
Nd/La-Gd/La				✓		✓
Nd/La-Ho/La				✓		✓
Nd/La-Y/La				✓		✓
Sm/La-Tm/La				✓		✓
Gd/La-Tm/La				✓		✓
Sm/Ce-Y/Ce					✓	
Sm/Nd-Y/Nd					✓	
Eu/Nd-Ho/Nd					✓	✓
Eu/Nd-Y/Nd					✓	
Eu/Sm-Ho/Sm					✓	✓
Eu/Sm-Y/Sm					✓	✓
Ce/La-Eu/La		✓				
Nd/La-Eu/La		✓	✓			
Sm/Ce-Yb/Ce		✓	✓			
Eu/Ce-Y/Ce		✓	✓			
Gd/Ce-Ho/Ce		✓				
Tm/Ce-Y/Ce		✓				
Eu/Nd-Lu/Nd		✓	✓			
Gd/Nd-Ho/Nd	✓		✓			
Tm/Nd-Y/Nd		✓	✓			
Eu/Sm-Yb/Sm		✓	✓			
Ho-La	✓		✓			
Eu-Sm		✓	✓			
Gd-Sm	✓		✓			

例2 讨论广西大宁花岗闪长岩中暗色微粒包体的成因。根据文献[2]提供的资料作如上处理,将15种稀土元素配成 $C_{15} = 105$ 对。置显著水平 $\alpha = 0.05$,处理结果列入表2,在105个元素对中,去掉与(2)、(3)、(4)三个模型都吻合或者都不吻合的元素对,剩下五对,它们仅与模型(2)吻合。置 $\alpha = 0.02$,仍有四个元素对与方程(2)吻合。表2给出了五个元素对回归方程的相关系数。

这一分析结果与文献[2]的结论相悖。文献[2]利用改进模型得出:大宁花岗闪长岩中暗色微粒包体的成因是分馏结晶。

顺便指出,文献[2]计算 $\ln La - \ln Sm$ 和 $\ln Ce - \ln Sm$ 的回归方程的相关系数分别是0.9068和0.8554,这是错误的。表2也列出了回归方程为(3)的相关系数。

表2 五个元素对的两回归方程的相关系数

Table 2 Correlation coefficients of two types of regression line about five element groups

元 素 对 回归方程	La-Sm	La-Eu	Ce-Sm	Ce-Eu	Nd-Gd
$\frac{1}{y} = K \cdot \frac{1}{x} + b$	0.8684	0.8795	0.8796	0.8845	0.7546
$\ln y = k \ln x + b$	0.6946	0.6903	0.7437	0.7327	0.6857

4 关于改进模型的几个注释

(1)文献[1]—[4]中,为说明一类成岩过程,给出了好几个模型(二元素模型、三元素模型、四元素模型或者元素-元素方程、比值-比值方程等)。作者曾指出过^[7],至少在理论上可以认为,只要用元素-元素方程(或者说二元素模型)就可以讨论成岩过程,从第3节的两个实例也可以说明这一点。

提出多个模型,由第3节例1可知,容易引起混乱:按元素-元素方程,加博A型花岗岩可以用分离熔融作用解释成岩方式(与实际一致^[4]),如用比值-比值方程,问题就复杂化了,不仅分辨不清图形形状,而且似乎与元素-元素方程的结论矛盾。这种混乱理论上也可以解释:由^[7],比值-比值方程实际上是多个元素-元素方程叠加而得,所以误差(或者说方差)增大,即引起混乱。

提出多个模型也显得繁琐,并不象改进模型作者所说的“作出各种不同坐标的协变图”^[4]可以区分成岩过程。以加博A型花岗岩为例,第三节例1中已分析了,分母相同的比值-比值方程,不能排出双曲线和幂曲线。今再考虑分子相同的比值-比值方程,结果(表3)如下:去掉协变图形与三种曲线都吻合和都不吻合的元素组合,剩下的元素组合与分母相同的比值-比值方程情况完全相同,不同的是原先协变图形为双曲线者,这时全成为直线,然而这正好说明,利用分母相同的比值-比值方程不能区分的图形,利用分子相同的比值-比值方程仍不能区分。

这里要指出,[4]之表1《各种成岩过程的痕量元素协变图形》中,聚集熔融作用和混合作用的“X—Y”的协变图形是直线(或近似直线),而它们的在座标“ $\frac{U}{V}-\frac{X}{Y}$ ”和“ $\frac{U}{Y}-\frac{X}{Y}$ ”下的协变图形却是一个为直线,另一个为双曲线。这种不同不能作为“作出各种不同坐标的协变图”可以区分成岩过程的依据,而是其作者推导的错误。[4]中式(31)是错误的,聚集熔融作用的各种座标的协变图形与混合作用相同。

表3 加博花岗岩套稀土元素分子相同比值—比值协变图形

Table 3 REE ratio versus ratio of the same numerator covariance plots of granite suite from the GaBo district

元素组 图形	La/Ce— La/Eu	La/Nd— La/Eu	Ce/Sm— Ce/Yb	Ce/Eu— Ce/Y	Ce/Tm— Ce/Y	Nd/Eu— Nd/Lu	Nd/Tm— Nd/Y	Sm/Eu— Sm/Gd	Sm/Eu— Sm/Yb
直线	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
双曲线									
幂曲线		✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓

(2)由改进模型推导过程可知,微量元素满足改进模型只是一定成岩过程的必要条件。例如,由批式熔融的本原方程(1),可以得到关系式(2),但是由关系(2)就不能导出方程(1)成立。因此,如文献[8]那样,把改进模型作为花岗岩成岩方式主要判据是错误的([8]的作者在模型识别上也犯了[2]和[4]的错误)。当然,不能排除在讨论岩石成因时用改进模型作补充说明的意义。

(3)改进模型(2)、(3)、(4)中的系数 K 、 b 包含元素初始浓度、元素总分配系数等参数。文[2]在判断岩石成因时考虑到这些参数,然而尚未充分利用之。笔者已作文详细讨论了改进模型与元素总分配系数等参数之联系。

(4)第3节的两个例子中,设置显著水平 α 为两个值,这是识别模型的一种合理方法。通过改变 α 的值,观查元素组与某种方程拟合是否稳定。例1为不稳定的状况,例2为稳定状况。若稳定,结论就比较具有说服力。

我们认为显著水平 α 一般应有 $\alpha \leq 0.1$,水平太低,所谓“拟合”就失去意义;水平太高,如同否定了随机误差的存在。

参考文献

- 1 Collins W J, Beams S D, White A J R and Chappell B W. Nature and origin of A-type granites with particular reference to southeastern Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1982, 80: 189~200
- 2 沙连壁. 花岗岩中不同成因类型包体的稀土元素定量模型. *地质论评*, 1988, 34(5): 389~399
- 3 沙连壁, 袁奎荣. 不同岩浆作用过程的定量模型及鉴别. *桂林冶金地质学院学报*, 1989, 9(3): 241~257
- 4 杨浩. 论微量元素协变关系的应用. *地质论评*, 1990, 36(1): 69~80
- 5 杨浩, 顾连兴. La/Sm-La 协变图解的岩石成因意义. *桂林冶金地质学院学报*. 1990, 10(2): 201~208
- 6 朱炳泉, 毛存孝. 印度与欧亚板块东部碰撞带—腾冲火山岩的 Nd-Sr 同位素与微量元素研究. *地学化学*, 1983, (1): 1~14
- 7 李正吾. 一种定量鉴别分馏熔融和分馏结晶作用的方法. *桂林冶金地质学院学报*. 1990, 10(4): 328
- 8 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. *地球化学*, 1987, (3): 249~259

ON APPLICATION OF MICROELEMENT COVARIANCE PLOTS IN THE RESEARCH OF ROCK ORIGIN

Li Zhengwu

(*Guilin College of Geology*)

Xie Dexiang

(*Pedagogical Institute of Guilin Prefecture*)

Abstract

The quantitative study of rock origin by the help of microelement covariance plots is very significant. This paper expounds that the three patterns of the improvement model, that is offered in [1]—[4], is not easy to be distinguished. Some miss of past research is picked out by the application of the improvement model and a more rational way to use the improvement model is given.