

微量元素及其在岩石学中的应用

目 录

前言

主要符号和缩写一览

第一章 绪论	(1)
一、微量元素的基本概念.....	(1)
二、岩石学中微量元素的研究现状.....	(1)
三、岩石学研究中微量元素的划分.....	(2)
第二章 微量元素的分配系数及其在岩石学中的应用	(8)
一、稀溶液的性质.....	(8)
二、分配系数.....	(9)
三、影响分配系数的因素.....	(12)
四、分配系数的测定和表示.....	(16)
五、微量元素分配系数在岩石学中的应用.....	(19)
第三章 稀土元素及其分配形式	(30)
一、引言.....	(30)
二、稀土元素的数据处理及应用.....	(31)
三、各种稀土分配型式的类型及成因.....	(36)
四、岩石的稀土分配型式及意义.....	(36)
第四章 亲石元素和过渡族元素在岩石学中的应用	(51)
一、亲石元素.....	(51)
二、过渡族元素.....	(60)
三、火山岩中微量元素与板块构造环境.....	(64)
第五章 岩浆作用中微量元素的行为及定量模型	(75)
一、分离结晶作用中微量元素的定量模型.....	(75)
二、同化混染作用和岩浆混合作用中微量元素的定量模型.....	(85)
三、部分熔融作用中微量元素的定量模型.....	(90)
第六章 火成岩的造岩作用与同位素信息	(105)
一、氧同位素.....	(106)
二、锶同位素.....	(110)
三、钕同位素.....	(117)
四、铅同位素.....	(124)
附表.....	(130)
参考文献.....	(133)

第一章 绪 论

一、微量元素的基本概念

在岩石学中研究的微量元素 (Trace elements) 又称为痕量元素, 顾名思义, 它是指存在于岩石圈内和天体岩石中含量极少 ($<0.1\%$) 的那一类分散的元素。它赋存于固体矿物相的晶格、熔体和其他流体相中, 一般情况下, 它既不能独立形成某种矿物相, 也不是某种矿物相的主要组成部份。

盖斯特 (Gast, 1968) 将微量元素定义为不作体系内任何相主要组份存在的非化学计量的分散元素。由于岩石的成份千差万别, 所以微量元素的分散性和极少性应具相对的含义, 如在超基性岩中, K、Na就可作微量元素。而在花岗岩中锆的含量仅有万分之一, 但是, 若我们研究的样品 (体系) 中存在有锆英石矿物相, 则锆在该体系内不应作微量元素, 因为锆已是锆英石矿物相的主要组成部份了。同样的道理, 若在含有稀土矿物的岩石中研究岩石的稀土分配型式则要十分小心。所以说仅根据含量来划分微量元素是不准确的。因此有必要从物理化学的角度来严格定义微量元素, 即只要某元素在研究的地质相中的含量低到可以近似地用稀溶液定律来描述其行为, 则该元素可称为微量元素。

微量元素的概念与稀有元素的概念有所不同, 尽管在含量极少这一点上是共同的, 但前者强调分散性, 以致不能形成以它为主要组成的矿物相; 后者强调罕见性和适用性, 所以说后者又是一个经济地质术语, 它不限于能形成独立的矿物相。

微量元素在岩石中存在的形式有下面几种: 第一、微量元素呈类质同象代换占据矿物内晶体化学性质相似的其他元素的原子位置, 这是最主要的一种形式, 如钾长石中的铷 (Rb) 和锶 (Sr)。第二、在快速结晶过程中被保留在火山岩的基质中, 如我国四川的峨嵋玄武岩基质内就含有多种稀土元素, 其中La为61.4ppm, Eu为2.4ppm。第三, 它以杂质的形式存在于矿物晶体缺陷的间隙内。晶体内部的晶粒之间存在有晶界, 晶界间或晶粒本身有时会产生位错和裂隙, 少量的杂质就会居于其中, 这样的微量元素往往与晶体的主要组成没有什么联系, 晶体化学性质也不同。虽说杂质元素对于矿物学和材料科学的研究是十分重要的, 但是在岩石学中它的影响是微乎其微的。

二、岩石学中微量元素的研究现状

岩石学领域中微量元素的研究主要是通过对岩石和矿物中微量元素含量、分布、组合、变化及地球化学性质的研究来讨论岩石的起源、分异、结晶、岩石的形成及其形成的条件, 从而为探索地球及天体的演化规律提供一定的信息。

众所周知, 岩石中常量元素的变异是非常大的, 不同的成岩作用和不同的成岩条件使得岩石的化学成份发生很大的变化, 这种复杂性为我们研究岩理学问题设置了障碍。如变质岩中某些岩石的原岩恢复, 通过常量元素的研究是较难解决的, 然而微量元素的研究就可以弥

补其不足。库列斯(Cullers, 1973)就提出泥质岩经绿片岩到角闪岩直至麻粒岩相的进变质中, 稀土元素的丰度可能发生改变, 但稀土分配型式不会发生改变。另外, 一些主要元素含量大致相同的岩石却在微量元素丰度方面存在着差异, 这也为岩类划分提供了新的依据, 如大洋拉斑玄武岩和碱性玄武岩之间, Rb、Ba、Sr有两个数量级的差别, K/Rb、Rb/Sr比值可有大于一个数量级的变化。久野久(1954)很早就提出, 火山岩中微量元素的测定将为解决日本列岛岩区的划分及岩区与大地构造关系提供重要的资料。现代研究也证实了久野久预言的正确性。另外, 岩石中常量化学成份的研究多为统计规律加以运用, 然而地质事件的复杂性往往使我们得到意外的结论。但是, 微量元素在岩石学领域中的应用却是以物理化学理论为基础的, 所以它有广阔的前景。

微量元素在岩石学中的应用仅分为两个阶段: 第一阶段为本世纪五十年代以前, 主要是获得微量元素在地壳和岩石中丰度、分布的数据, 所应用的理论主要是晶体化学原理(原子、离子半径、电负性、电离势、键型等), 所测的数据也仅是半定量精度。第二阶段为六十年代以后, 微量元素地球化学研究有了突飞猛进的发展, 其主要的刺激因素是近代分析技术和基础科学理论的渗透, 现代测试技术能使微米区域内的微量分析达到ppm和ppb级的精度, 高温高压实验还可以对微量元素在地壳和地幔条件下的行为进行模拟, 电子计算机的应用和热力学理论的运用, 把微量元素行为在岩石学中的应用推向一个更高的水平, 使岩石学本身得到迅速发展。仅就1972年不完全统计, 国外在稀土元素岩石、矿物学中发表的文章就有150余篇, 分析样品数目1000余个。近十年来, 有关这方面的文献更是举不胜举, 以致到了无法统计的地步。特别是哈特等人(Hart, et al., 1978)撰写了《火成岩石学中的微量元素》专著, 使得这方面的研究有了更高的水平。我国在这一领域的起步较晚, 主要是测试技术落后, 测试精度不够的缘故, 仅在八十年代的文献中才有所提及和报导。但是, 随着我国科学技术的发展, 上述困难也是一定能够克服的, 岩石学中微量元素的应用也一定会得到发展。

三、岩石学研究中微量元素的划分

世界上目前已发现有108种元素, 岩石学中所涉及的微量元素主要有数十种, 它们主要集中在门氏周期表第四周期以后的位置, 这是因为自然界中克拉克值大的元素其原子序数小, 而克拉克值小的元素其原子序数大的缘故。随着测试技术的进步, 测试手段的提高, 使岩石学研究中涉及的微量元素种类日益增多。近年来, 有人就对深海拉斑玄武岩中的惰性气体元素和第二过渡族元素进行了系统的测定, 借以讨论岩石成因。看来, 在岩石学研究中, 人们除了利用某一、二个元素的行为进行讨论外, 更注重一组元素的信息。鉴于这种情况, 有必要对微量元素进行划分。本文的划分不是经典的, 除了考虑元素自身的化学性质外, 还依据了岩石学研究中的习惯用法并进行归并。这种归并在一起的若干元素通常称为元素组。现将划分的各元素组介绍如下。

1. 第一过渡族元素(TE)

该组元素主要指Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等九种, 最常用的是中间七种元素。它们为周期表中第一过渡族元渡。

Allègre等(1973)研究了地壳中过渡族元素球粒陨石标准化后的分配型式, 认为从超基性的橄榄岩到酸性的花岗岩, 其分配曲线越来越象“W”形(图1-1)。由图可知, 地

幔岩石的分配曲线趋于平缓，经地幔岩派生的岩石的分配曲线则趋于“W”形，且岩石酸性“W”形愈明显。更有意义的是，人们还注意到分异程度与“W”形明显程度的关系，据研究，同源的岩石其分异程度愈强者“W”形也愈明显。

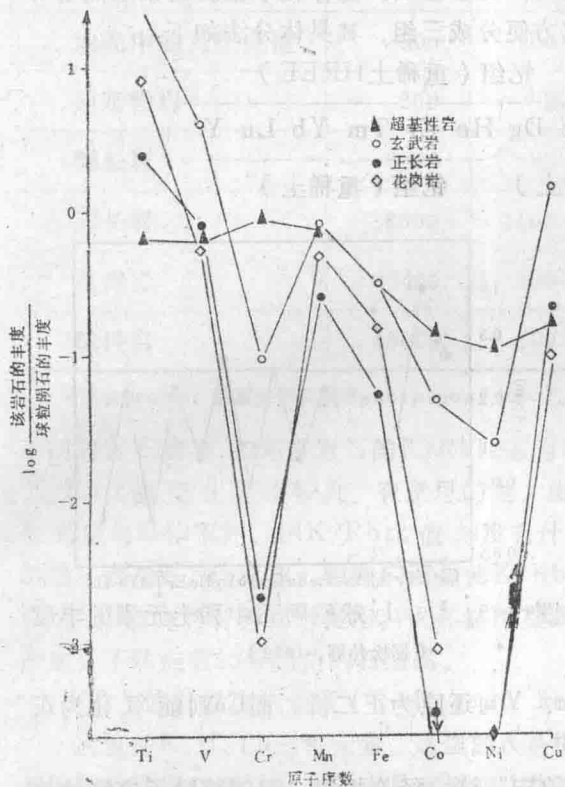


图1—1 不同火成岩中过渡族元素球
粒陨石标准化的分配型式
(据Allègre等, 1968)

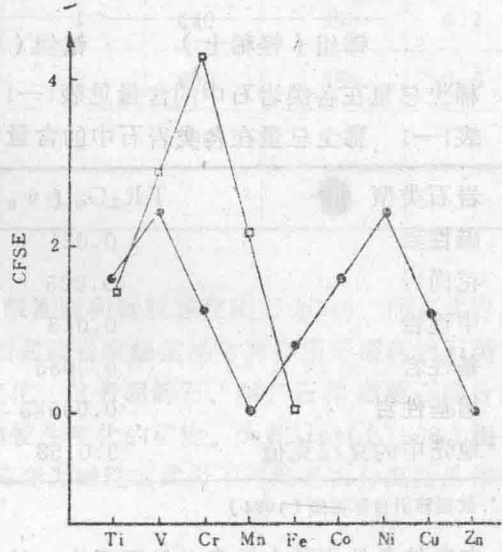


图1—2 过渡族金属离子在八面
体配位中的晶体场稳定能
口—三价离子 ●—二价离子
(据Allègre等, 1973)

图1—1 表明，由地幔岩派生的岩石相对于球粒陨石来说均具不同程度的Ti正异常和Cr、Ni负异常，而地幔岩及其类似岩石不具这一特征。这是因为Cr、Ni易保留在地幔矿物相（橄榄石、辉石）之中的缘故。

过渡族元素具有一些特殊的地球化学性质。如 Ni^{2+} 的电负性($210 \times 4.186 \text{ KJ/mol}$)较大，本应在晚结晶的矿物中集中，但事实是易在最早晶出的橄榄石中富集，究其原因则需用晶体场理论来解释。晶体场理论告诉我们：晶体结构中每一个离子都处于一个结晶场之中，该结晶场又称为配位体场，每一种元素的离子在八面体或四面体配位环境中的稳定化能即晶体场稳定能(CFSE)是可以计算的。Allègre(1973)将过渡族金属阳离子的CFSE值投影于CFSE—原子序数坐标系中(图1—2)，显然 Cr^{2+} 、 Ni^{2+} 的八面体晶体场稳定能较高。如 Cr^{3+} 的八面体晶体场稳定能为60.0， Ni^{3+} 为9.3。又知两者的四面体晶体场稳定能分别为13.3、26.5，这两者的差称为八面体择位能(OSFE)， Cr^{3+} 的择位能为46.7， Ni^{2+} 为22.8。这一能量差促使离子优先进入八面体位置，差值越大(OSFE值大)进入八面体的优先性越高。对于岩浆的结晶作用而言， Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 则易从以四面体为主的熔浆中进入早结晶的八面体配位的辉石、橄榄石中。因两者在其中均具八面体配位。

2. 稀土元素 (REE)

稀土元素是镧系元素和钇的总称, 共16个元素, 它们属周期表的ⅢB族。

稀土元素为典型的亲石元素, 由于其原子结构、化学性质、晶体化学性质极相似而密切共生。通常将稀土元素划分为两组, 有时为研究方便分成三组, 其具体分法如下:

钪组 (轻稀土 LREE)								铈组 (重稀土 HREE)							
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
钪组 (轻稀土)								铈组 (中稀土)				铈组 (重稀土)			

稀土总量在各类岩石中的含量见表1—1。

表1—1 稀土总量在各类岩石中的含量*

岩石类型	TR_3O_3 (wB)
碱性岩	0.021
花岗岩	0.025
中性岩	0.013
基性岩	0.0085
超基性岩	0.00045
地壳中的克拉克值	0.0158

* 数据转引自陈德潜 (1982)

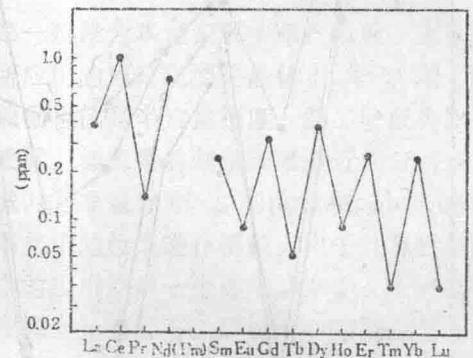


图1—3 Leedy球粒陨石中稀土元素的丰度 (据松井等, 1979)

在自然条件下稀土元素多呈正三价, 其中Eu、Y可还原为正二价, 而Ce则能氧化为正四价。

稀土元素在地质相中的分布量也遵循“奇偶效应”这一经验规律, 即偶数原子序数的镧系元素和钇的丰度较之相邻的奇数原子序数的元素的丰度高, 如Leedy球粒陨石(图1—3)。出现这种情况是因为前者常具多种稳定同位素而后者仅具一种稳定同位素的缘故。图中的丰度折线在Pm处中断, 显然这一元素在自然界是不存在的。此外, 从元素La到Lu随原子序数的增大, 三价镧系元素的离子半径逐渐减小, 这就是“镧系收缩”原理。其原因是原子序数增大, 则原子核对外层电子吸引力逐渐增强, 以致使离子半径减小。由于上述原因, 也使稀土元素的碱性程度从La到Lu是逐渐降低的。

稀土元素在岩石学研究中的应用是非常广泛的, 这将在后面的专门章节中介绍。

3. 亲石元素 (Lithophile element)

这是一大类造岩元素的总称, 它们主要富集在岩石圈, 特别是地壳之中。依据其性质和习惯用法可对该类元素作进一步的划分:

(1) 大离子亲石元素 (LIL)

该组元素包括K、Rb、Cs、Sr、Ba、Tl等。它们为周期表中的ⅠA族、ⅡA族位置。它们在各类岩石中的平均丰度见表1—2。

在岩石学研究中, 它们有时联合起来使用, 有时则利用两两比的比值来分析岩石成因。如Rb、Tl的离子半径比K大, 在岩浆作用的晚期它们的富集程度较之K强烈, 因此K/Rb比值, K/Tl比值对确定岩浆的演化性质具有一定的指示意义。同时, Rb/Tl比值还可作同源岩浆判别的重要参数, 因为在同源岩浆成因的矿物中Rb/Tl比值是恒定的。该比值不取决于矿物的类型和形成次序, 而只与岩浆的初始Rb、Tl含量有关。此外, 利用K/Rb等比值还可区分

表1—2 钾、铷、铯、锶、钡、铀在各类岩石中的丰度*

岩石类型	K	Rb	Cs	Sr	Ba	Tl
地壳中的克拉克值	500	150	30	40	5×10^{-2}	
超基性岩	300	2	0.1	27	1	0.01
辉长岩	8300	45	1	440	300	0.2
闪长岩	23000	100	2	800	650	0.6
花岗岩	33400	300	5	300	830	1.5
碱性岩	48000	190	6.8			

*单位为ppm, 数据主要取自Виноградов (1962)。

不同的岩石类型,如地幔岩石的K/Rb比值为710,酸性岩和碳质球粒陨石为200,而玄武岩的K/Rb比值变化范围较大。有意思的是,由原始玄武岩浆经结晶分异作用形成的岩石虽然含K量与母体不同,但K/Rb比值却没有什麼变化,这表明辉石、斜长石和橄榄石的分离结晶不改变K/Rb比值。但角闪石是使K/Rb比值发生变化的矿物。为此Gast (1968)根据K/Rb比值资料计算结果提出:大洋拉斑玄武岩转变为碱性玄武岩不可能是由分离结晶作用产生,不然应有90%的角闪石结晶。

(2) 放射性生热元素 (Radiogenic heat element)

这包括K、U、Th三种元素。这里的K是指钾的放射性同位素 ^{40}K ,它也具有蜕变生热的性质。 ^{40}K 仅占地质相内钾总量的极小部份,这里只是用钾的丰度(包括了 ^{40}K)来描述 ^{40}K 而已。铀和钍也为典型的亲石元素,两者在自然界均以四价氧化态存在,而且有相近的离子半径($\text{U}^{4+}=1.05\text{\AA}$, $\text{Th}^{4+}=1.10\text{\AA}$),故能广泛地相互代换,这就解释了两者的地球化学上的共聚性。铀和钍在各类岩浆岩中的丰度见表1—3。

表1—3 铀和钍在各类岩石中的丰度*

岩石类型	U(ppm)	Th(ppm)	Th/U
地壳中的克拉克值	2.6	13	5
超基性岩	0.3	0.5	1.7
基性岩	0.9	3	3
中性岩	1.3	7	5.4
酸性岩	3.5	18	5.1
碱性岩	1.5	17—35	11—23

*数据取自Войткевич (1970)

铀和钍在球粒陨石中的丰度分别为 1×10^{-2} 和 1×10^{-2} ppm,这些值可作为铀、钍在地幔中低丰度的标志。在部分熔融和分离结晶过程中,铀和钍浓集于液相中。一般说,花岗质岩石较玄武质岩石富集铀和钍,后者较地幔岩富集铀和钍。此外,研究认为,铀在酸性岩中丰度较高,而钍在碱性岩中较富集,这说明铀与硅关系密切,钍与钾的亲合力强。再者,铀在氧化态还可呈正六价而具迁移性。两者的地球化学差异使得铀和钍在一定条件下发生分离。尽管如此,同源演化的岩石的Th/U比值仍保持相对固定。故利用K、U、Th丰度及其两者的比值不仅可划分岩石类型,而且为讨论岩石成因提供了信息。此外,K、U、Th的丰度对于研究地质体所处的热条件是有意义的。

(3) 非活动性元素 (Immobile element)

该组元素是对应于活动性元素 (Mobile element) 提出来的,主要指Nb、Ta、Zr、

Hf、P等元素。顾名思义，活动性元素是指易溶于流体相且易被流体携带运移的元素，主要指K、Rb、Sr、Ba等，也即前面提到大离子亲石元素。而“非活动性”当然是指不易溶于流体相并且不被其携带的意思。两者的划分用 Z/R 比值确定， Z/R 是 $\frac{2Z^2}{R}$ 的简单表达形式，（e为在一个电子上的电荷），此式表达了与氧结合的离子键的结合能力，其中Z为离子正价态的电价数（离子位），R为离子半径，即离子作用的范围（离子场）。

$Z/R > 3$ 的元素为非活动性元素，具高的离子位（Ionic potential）和低的离子场强（Ionic fieldstrength），如Zr、Hf、Nb、Ta、P等。

$Z/R < 3$ 的元素为活动性元素，具低的离子位和高的离子场强，如K、Rb、Sr、Ba等。

Pearce等（1979, 1981, 1982）就是利用元素的活动性来划分不同构造环境的玄武岩的，如岛弧处于板块消减带，大洋板块俯冲必然携带活动性元素的离子进入岛弧下的地幔，使得该环境下形成的玄武岩较之其它环境下形成的玄武岩更富含活动性元素。

此外，非活动性元素中的铌和钽、锆和铪的原子结构相同，地球化学性质相近，在自然界能密切共生，形成完全的类质同象，利用它们各自的丰度及Nb/Ta、Zr/Hf比值可以讨论岩石成因。

非活动性元素、铌、钽、锆、铪在各岩浆岩中的丰度见表1—4。

表1—4 锆、铪、铌、钽在各类岩石中的丰度*

岩石类型	Zr	Hf	Nb	Ta	Zr/Hf	Nb/Ta
地壳中的克拉克值	200	3	24	2.1	66.7	11.4
超基性岩	45	0.6	16	1	75	16
基性岩	140	2	19	1.1	70	17.3
闪长岩	280	5	3.6	0.7	56	5.1
花岗岩	200	4	21	4.2	50	5
碱性岩	310—680	11—35	310	0.8	43—45	388

*单位为ppm，据Виноградов，1962

实际上，亲石元素还包括稀土元素（REE），但稀土元素自身的特有性质及其在岩石学中的应用较为广泛，故通常将其作为独立的一组元素来描述。

4. 同位素

同位素在地质学领域中的应用已成为一门独立的地质学分支。本书并不涉及同位素地质年代学的有关内容，而仅就它在岩石学领域中的应用作一些介绍。

世界上已发现的同位素种类达1700余种，其中，微量元素的同位素理所当然的属微量之列，如 ^{143}Nd 、 ^{144}Nd 。就是常量元素的同位素中，同一元素中丰度小的那些核素在地质相中的丰度也是极小的，如地壳中含量最多的元素氧，同位素 ^{17}O 的近似丰度为氧总量的0.039%。故我们将其归入微量元素范围。

岩石学研究中有指示意义的同位素主要为氧同位素、铍同位素、铅同位素和钨同位素等。

除此以外，有人还根据研究的目的将上述元素进行划分。最常用的莫过于相容元素和不相容元素两大类，这是林伍德（Ringwood，1975）在研究地幔岩及其派生的玄武岩浆时提出来的。

相容元素 (Compatible element): 指易被结晶相收容的那些元素, 即在地幔岩部分熔融形成玄武岩浆时易保留在地幔残留矿物相中的元素, 同样也是在玄武岩浆分离结晶时易进入结晶固相矿物中的元素。它包括一部分过渡族元素, 如Sc、Cr、Ni、Co (对于地幔矿物Ol、Cpx、Opx、Gr), 和一部分大离子亲石元素, 如Sr (对Pl)、Rb、K (对金云母、韭闪石)。

不相容元素 (Incompatible element): 这是指不易被结晶相收容的元素, 也即在部分熔融地幔岩时易进入玄武岩浆, 而在玄武岩浆分离结晶时又易保存在残余熔体中的那些元素。不相容元素又据其进入熔体的能力按从小到大的次序分为:

弱不相容元素, 又称弱亲岩浆元素 (Less Hygromagmatophile), 如Y、Tb、Ti等。

中等不相容元素, 又称为中等亲岩浆元素, 如La、Ce、Sr、Nb、P、Zr、Hf、Th、U等。

强不相容元素, 又称为强亲岩浆元素, 如Cs、Rb、Ba、Th、U、K。

显然, 上面讨论元素的相容性是对共存的结晶相 (固相) 和熔体相 (液相) 而言的, 这种固相可以是与液相平衡的某种矿物结晶相, 也可以是与液相平衡的若干矿物集合体一岩石。这种相容性也不只限于表达元素在地幔岩和玄武岩浆之间的分配关系, 也可以推广到其它化学性质的岩石与熔体、熔体与熔体、矿物与矿物之间。须知地幔或地壳物质通过部分熔融生成岩浆的过程和岩浆通过分离结晶而固结成岩石的过程均有共存的结晶相和熔体相存在, 这样, 元素相容性的讨论对岩浆成因、演化就具有一定的指示意义了。

综上所述, 划分的元素组仅是一种相对归并, 因为有的元素可以属不同的元素组, 如K可以是放射性生热元素, 也可以是活动性元素。应用何种元素组来讨论岩石成因则需视研究对象、目的而定。

第二章 微量元素的分配系数及其在岩石学中的应用

早在19世纪70年代,伯塞洛特(Becthelpt)就发现了微量组份在平衡共生相之间的分配规律。事隔20年后,能斯特(Nernst)用热力学的理论证明了这一点,所以人们称之为能斯特定律,又称为分配定律。这一定律真正用于地质学领域还是本世纪40年代的事。起初也只涉及少数几个微量元素。直到60年代,麦金太尔(McIntire 1963)系统全面地评述了分配系数理论在地质学领域中的应用之后,分配系数理论才较多地应用于岩石学、矿物学、地球化学和矿床学的研究之中,分配系数的引入为通过热力学方法研究地球物质成份的运移和分配打下了基础。

近十年来,随着测试技术的革新,积累了许多微量元素在不同成因条件下的分配系数数据,这也为进一步研究岩石成因提供了条件。

一、稀溶液的性质

1. 溶质、溶剂和稀溶液

微量元素在不同相内的存在犹如溶质溶于溶剂之中。由于微量元素的含量很少,若把该相当作一种溶液的话,则相对于微量元素而言须把这种溶液称为稀溶液。那么什么是溶液呢?广义地说,两种或两种以上物质均匀混合而且彼此呈分子状态分布者称为溶液。溶液可分为气态、液态、固态,对于地质相来说,当然多为固态溶液。其中,含量较少的部分称为溶质,含量较多的称为溶剂,具很小成份比例的溶质则称为稀溶液。如玄武岩中含镍橄榄石,其中的 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 为溶剂,而 Ni_2SiO_4 就是溶质。对于 Ni_2SiO_4 而言,这种橄榄石就是一种稀溶液。在稀溶液中,溶质和溶质间的作用是微不足道的,而溶质和溶剂的相互作用则制约着溶质和溶剂的性质。拉乌尔定律和亨利定律就是描述这种性质的。

2. 稀溶液的性质

拉乌尔定律是稀溶液所遵循的经验定律之一。它是基于在溶剂中加入非挥发性溶质后溶剂的活度降低得出的,所以它是描述稀溶液中溶剂性质的定律。其表达为:“在定温下稀溶液中溶剂的活度等于纯溶剂的活度乘以溶液中溶剂的摩尔分数”。用式表示为:

$$a_i = a_i^0 \cdot X_i \quad (2-1)$$

式中 a_i^0 为纯溶剂 i 的活度, X_i 为液液中液剂 i 的摩尔分数。对于任何理想的固溶体来说,规定 $a_i^0 = 1$, 故(2-1)式变为

$$a_i = X_i \quad (2-2)$$

式(2-2)表明,加入液质(i)的量越多(X_i 变小)则溶剂 i 的活度越小。

遵循拉乌尔定律的稀溶液称为理想溶液。

亨利定律是稀溶液所遵循的最重要、最有意义的经验规律,即“在一定条件下,稀溶液

中溶质的活度与溶质的摩尔分数成正比”。用式表达为

$$a_i = \gamma_i X_i \tag{2-3}$$

式中， a_i 为溶质 i 的活度， X_i 为溶质 i 在稀溶液中的摩尔分数， γ_i 为溶质 i 的活度系数，又称亨利常数。显然，活度 a 相当于有效浓度。

理想溶液和遵守亨利定律稀溶液的活度—组份摩尔分数关系可用图2—1表示。由图可知，活度系数 γ 为实际溶液对理想溶液的偏离度；遵守亨利定律的稀溶液也属非理想溶液范畴，只不过在一定的摩尔分数区间，其 γ 值为一恒定的常数而已，此时 γ 值不等于1且小于1。另外也可知，溶液愈稀释就愈有可能符合亨利定律，即符合亨利定律稀溶液的溶质(i)的量是有一定的范围的，超过某一极限值则会使溶液不遵守亨利定律而成为不遵守亨利定律的非理想溶液。

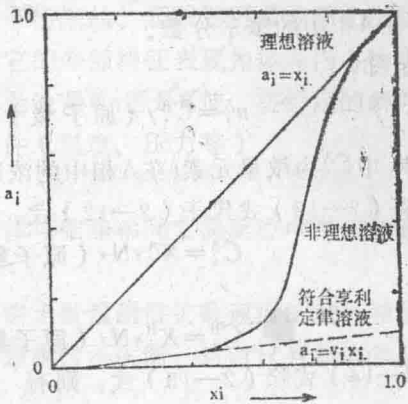


图2—1 稀溶液的 a — X 关系
(据Wood, 1978, 修改)

二、分配系数 (Partition coefficient)

1. 简单分配系数 (K_D)

简单分配系数又称为能斯特分配系数。它是能斯特分配定律的表征形式。能斯特分配定律表达为：“在一定的温度、压力下溶质在两平衡相间的浓度比为一常数。”其表达式为：

$$K_{D(i)}^{A/B} = C_i^A / C_i^B \tag{2-4}$$

$K_{D(i)}^{A/B}$ 为微量元素 i (溶质) 在平衡的两相(A、B)间的分配系数，又称为简单分配系数。其热力学推导如下：

令 μ_i^A 、 μ_i^B 分别代表两溶液(A、B)中溶质 i (微量元素)的化学位，当A、B两相平衡时，则有

$$\mu_i^A = \mu_i^B \tag{2-5}$$

$$\text{其中 } \mu_i^A = \mu_i^{O, A} + RT \ln a_i^A \tag{2-6}$$

$$\mu_i^B = \mu_i^{O, B} + RT \ln a_i^B \tag{2-7}$$

$$\text{则有 } \mu_i^{O, A} + RT \ln a_i^A = \mu_i^{O, B} + RT \ln a_i^B \tag{2-8}$$

$$a_i^A / a_i^B = e^{\frac{\mu_i^{O, B} - \mu_i^{O, A}}{RT}} = K_{D(i)}^{A/B} \tag{2-9}$$

将(2—3)式 a 值代于(2—9)式，则有：

$$K_{D(i)}^{A/B} = a_i^A / a_i^B = \gamma_i^A \cdot X_i^A / \gamma_i^B \cdot X_i^B \tag{2-10}$$

又因溶质 i 在平衡的两稀溶液A、B中， γ_i^A / γ_i^B 为常数，故

$$K_{D(i)}^{A/B} = X_i^A / X_i^B \tag{2-11}$$

再令:

$$X_i^A = n_i^A / N \quad (2-12)$$

其中的 n_i^A 为微量元素 i 在 A 相中的摩尔数, N 为体系内不同组份总的摩尔数, X_i^A 为微量元素 i 在 A 相中的摩尔分数。

已知:

$$n_i^A = C_i^A / (\text{原子量})_i \quad (2-13)$$

其中 C_i^A 为微量元素 i 在 A 相中的浓度, $(\text{原子量})_i$ 为微量元素 i 的原子量, 也即分子量。

将 (2-13) 式代于 (2-12) 式, 得到

$$C_i^A = X_i^A \cdot N \cdot (\text{原子量})_i \quad (2-14)$$

同理

$$C_i^B = X_i^B \cdot N \cdot (\text{原子量})_i \quad (2-15)$$

将 (2-14) 式除 (2-15) 式, 则有

$$K_{D(i)}^{A/B} = X_i^A / X_i^B = C_i^A / C_i^B \quad (2-16)$$

$K_{D(i)}^{A/B}$ 常简化写成 K_D

从上面的推导可知, 亨利定律是论证能斯特分配定律的前提。

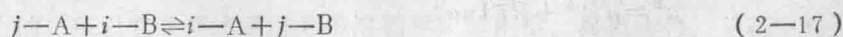
地质上对岩矿样品测定的微量元素浓度值一般是 ppm 级 (即 C 值), 这样 (2-16) 式为我们直接利用给定的测试结果计算微量元素在平衡两相内的分配系数提供了方便, 从而避免了通过摩尔分数计算的复杂性。

简单分配系数的适用条件是: (1) 两相必须平衡。 (2) 溶质的浓度极少, 从而符合稀溶液的亨利定律。 (3) 溶质在各相中 (A、B 两相中) 的赋存形式相同。 (4) 各地质相 (如矿物、熔体) 的化学成份均一。

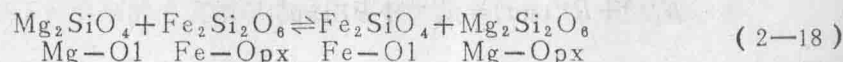
2. 复合分配系数 (K)

成岩作用是非常复杂的一个过程, 实际上各地质相 (矿物, 溶体) 的化学成份并非完全均一, 如矿物的环带结构。因此简单分配系数往往随体系基本成份的变化而改变。为了研究的方便, 我们总希望分配系数在物化条件确定的体系中保持不变, 在自然界复杂的条件下接近一个常数, 尽可能减少体系组成变化对分配系数的影响, 这时有必要用复合分配系数来代替简单分配系数达到上述目的。

复合分配系数又称交换反应的分配系数。交换反应是指在平衡的两相 (A、B) 之间共有组份 (i 、 j) 发生相互交换的一种化学反应。其通式表达为:



如反应



$$\text{平衡常数} = \frac{a_i^A \cdot a_j^B}{a_j^A \cdot a_i^B} \quad (2-19)$$

据亨利定律,

$$\frac{a_i^A \cdot a_j^B}{a_j^A \cdot a_i^B} = \frac{X_i^A \cdot X_j^B}{X_j^A \cdot X_i^B} \cdot \frac{\gamma_i^A \cdot \gamma_j^B}{\gamma_j^A \cdot \gamma_i^B} \quad (2-20)$$

令

$$K_{i,j}^{A/B} = \frac{X_i^A \cdot X_j^B}{X_j^A \cdot X_i^B} = \left(\frac{X_i^A}{X_j^A} \right) / \left(\frac{X_i^B}{X_j^B} \right) = K_{D(i)}^{A/B} / K_{D(j)}^{A/B} \quad (2-21)$$

$K_{i,j}^{A/B}$ 即为复合分配系数,简写为 K 。

注意,复合分配系数(K)不等于平衡常数,只有当A、B两相为理想溶液时($\gamma=1$)平衡常数才等于复合分配系数。另外, $K_D \equiv K$, 前者是研究同一组份在两平衡相间的分配时所得到的一个固定值,它是通过该组份在两平衡相中的浓度比表征出来的。而后者可看成是化学反应所达到平衡限度的标志,虽然这种平衡是动态平衡,但它的外部特征表现为体系内各物质的浓度在一定条件下都不会发生改变。两者相类似的是,无论是 K_D 还是 K 值,在给定的条件下均为固定值,反推之,已知 K_D 或 K 值则可推测给定的条件(温度、压力等)。

3. 对数分配系数(λ)

该分配系数主要用于讨论晶体从熔体结晶时,熔体与结晶相间交换反应中微量元素的分配关系。

严格地说,当晶体在熔体中生长到一定尺度时,由于微量组份扩散速度的差异和结晶环境的变化,使得晶体内部微量组份与熔体中对应的微量组份不平衡,这时只有晶体表面与熔体达到平衡。据(2-21)式可得

$$\frac{(C_S^i/C_S^j)_{\text{晶体表面}}}{(C_L^i/C_L^j)_{\text{熔体}}} = \lambda \quad (2-22)$$

设 $C_{O,L}^i$ 和 $C_{O,L}^j$ 分别为结晶前初始熔体中微量元素 i 、 j 的浓度。在无限小时间内晶体内微量元素 i 、 j 的变化满足下式:

$$dC_S^i/dC_S^j = \lambda[(C_{O,L}^i - C_S^i)/(C_{O,L}^j - C_S^j)] \quad (2-23)$$

经变换得

$$dC_S^i/(C_{O,L}^i - C_S^i) = \lambda[dC_S^j/(C_{O,L}^j - C_S^j)] \quad (2-24)$$

对结晶过程积分,则有:

$$\int_0^{C_S^i} \frac{dC_S^i}{C_{O,L}^i - C_S^i} = \lambda \int_0^{C_S^j} \frac{dC_S^j}{C_{O,L}^j - C_S^j} \quad (2-25)$$

$$\ln \frac{C_{O,L}^i}{C_L^i} = \lambda \ln \frac{C_{O,L}^j}{C_L^j} \quad (2-26)$$

其中 C_L^i , C_L^j 分别是结晶时熔体中 i 、 j 的浓度。由(2-26)式变为:

$$\lambda = \ln \frac{C_{O,L}^i}{C_L^i} / \ln \frac{C_{O,L}^j}{C_L^j} \quad (2-27)$$

λ 即为对数分配系数,它表示非平衡结晶过程初始熔体中微量元素 i 的浓度与结晶后任一时刻的浓度比的对数除以此时另一元素 j 的浓度比的对数为—常数。若结晶过程是无限缓慢的,熔体和结晶相始终保持平衡,则 $\lambda=K$ 。所以元素的对数分配更接近地质上的实际情况,而复合分配和简单分配才是理想的极端情况。

4. 总分配系数(D)

总分配系数又称为岩石的分配系数(注意:不是矿物的),它用来讨论微量元素在岩石(矿物集合体)和与之平衡的熔体之间分配关系。如在部分熔融和分离结晶过程中也均涉及岩石与熔体之间的关系。为了讨论岩浆发生和演化,有必要建立总分配系数的概念。

总分配系数实际上是简单分配系数与岩石中各矿物含量乘积之和,其表示为

$$D^i = \sum K_D^i \cdot X = K_{D(i)}^{a/L} \cdot X^a + K_{D(i)}^{b/L} \cdot X^b + \dots \quad (2-28)$$

式中 X^α 、 X^β ……为岩石中的 α 、 β ……相各自占的重量百分数， D 常简写为 D 。

总分配系数(D)在后面将要讨论的定量模型计算中是非常重要的参数之一。

三、影响分配系数的因素

由于 λ 和 D 均是 K_D 和 K 派生的分配系数，故这里讨论的分配系数是指简单分配系数和复合分配系数。

1. 化学组成对分配系数的影响

这是指体系总组成发生变化时对分配系数的影响。总组成的改变致使微量元素浓度发生变化，从而使分配系数改变，表2—1、表2—2清楚地说明了这一点。从表中可知，不同样品代表了不同的化学组成，而不同的化学组成就有不同的分配系数值。其中化学总组成改变对简单分配系数的影响较大（ K_D 的改变比 K 的改变要大一个数量级），而对复合分配系数影响较小。特别是近年来，实测各种天然岩石中斜长石—基质间大离子亲石元素的复合分配系数（ $K_{Sr,Ca}$ 、 $K_{Ba,Cs}$ ）值为一常数也证实了这一点。

表2—1 二价阳离子在玄武岩的橄榄石—基质间的分配系数*

号品第	$K_{D_{Ni}}$	$K_{D_{Mg}}$	$K_{D_{Fe}}$	$K_{D_{Co}}$	$K_{D_{Mn}}$	$K_{Ni,Fe}$	$K_{Mg,Fe}^M$	$K_{Co,Fe}$	$K_{Mn,Fe}$
1	1.6		2.2		1.3				0.59
2	13.2		2.2	3.4	1.3			1.5	0.59
3	18.6		3.0	4.5	1.8			1.5	0.60
4	13.5	4.9	1.9			7.6	2.8		
5	15.1	3.7	1.9			8.0	2.6		
6	15.9	8.0	2.2			7.8	2.0		

*据Randohr (1973)

表2—2 Sr在斜长石—熔体间的分配系数*

样品号	$K_{D(Sr)}^{Pl/L}$	$K_{Sr,Ca}^{Pl/L}$
1	2.01 ± 0.09	1.69 ± 0.17
2	3.06 ± 0.21	1.42 ± 0.16

* 据Wood (1978)

2. 温度对分配系数的影响

热力学推导表明了分配系数与温度的关系：

系：

$$\ln K_D = \left(-\frac{\Delta H}{R} \right) / T + B \quad (2-29)$$

$$\ln K = \left(-\frac{\Delta H'}{R} \right) / T + B' \quad (2-30)$$

两式中 B 、 B' 为常数， ΔH 小于 $\Delta H'$ 。现证明如下：

由于 K_D 仅是一种微量元素在两平衡相间的分配，而 K 却涉及两种元素，此时因温度引起的熵变要大于前者，故有

$$\Delta S' > \Delta S$$

$$\text{又因 } \Delta S = \Delta H / T \text{ (据 } \Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 \text{ 推导)}$$

$$\text{故 } \Delta H' > \Delta H$$

$$\text{所以有 } -\Delta H' < -\Delta H$$

因此用 $\ln K_D$ 和 $\ln K$ 分别对 $1/T$ 作图,对于相同的微量元素, $\ln K_D$ 对温度的回归直线斜率要大于 $\ln K$ 对温度的回归直线斜率。即简单分配系数(K_D)对温度的变化比复合分配系数(K)明显(如图2—2)。所以,用 K_D 作地质温度计要比 K 优越,且计算也简单些。

上述两种因素由于研究较为方便,故两者同时对分配系数的影响已有较多的涉及(图2—3)。

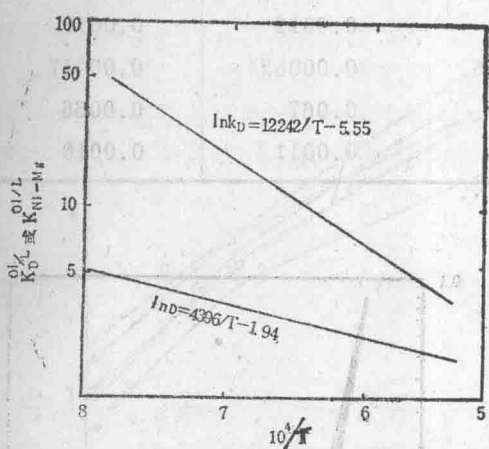


图2—2 玄武质熔浆中橄榄石—熔体间Ni的分配系数与温度关系图
(据Leeman等, 1978)

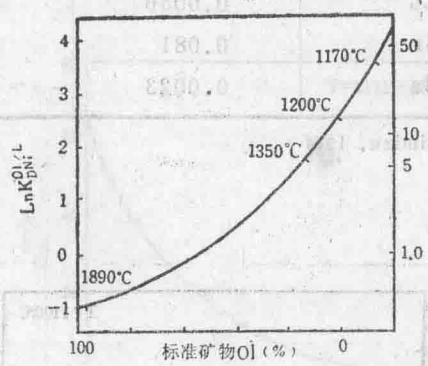


图2—3 不同成份玄武质熔浆(OI分子不同)中橄榄石—熔体间Ni的分配系数与温度关系图
(转引自Wood, 1978)

3. 压力对分配系数的影响

当温度和组成固定时,分配系数与 ΔV 的关系为

$$\left(\frac{\partial \ln K_D}{\partial p} \right)_{T, X} = - \frac{\Delta V}{RT} \quad (2-31)$$

压力的改变总是引起 ΔV 的改变的,进而使 K_D 值变化。但一般地说,地质上研究的体系(固+固,固+液)的 ΔV 改变是很小的,故 K_D 值变化范围不大,表2—3的数据证实了这一点。然而,压力达到足够大时也会使分配系数有所改变,Nobumich等(1974)作的Di—Ab—An—H₂O体系中大离子亲石元素分配系数的测定就是一个很好地说明。图2—4表明,Sr的分配系数 $K_D^{Cpx/L}$ 值较之其它大离子亲石元素高,且不因压力而改变;随原子序数增大,K、Ba、Rb、Cs的分配系数值(Cpx—L间)有减小的趋势,且压力愈大,减小愈明显。图2—5说明,在15kbar时,Rb、Cs比K富集于单斜辉石之中,但在20kbar以上,Rb、Cs较之K又亏损于单斜辉石中,这主要是因为两种压力条件下单斜辉石成份发生改变的缘故。其中,15kbar时单斜辉石的Na₂O含量为0.34w_B,Al₂O₃为2.63w_B;而20kbar时Na₂O仅为0.61,Al₂O₃为5.21,含量增加约一倍。Na₂O和Al₂O₃含量的增加使单斜辉石中硬玉分子的量增加,从而导至单斜辉石摩尔体积减小,促使排除其中较大半径的离子(Rb、Cs),而保留较小的离子(K),故在低压 $K_D^{Cpx/L}$ 值小而 $K_D^{Cpx/L}$ 值大,在高压时则出现相反的情况。

表2—3 不同压力条件下单斜辉石—熔体间大离子亲石元素的分配系数*

分配系数数值 元素 \ 压力	15=kbar	20=kbar	25=kbar	30=kbar
K	0.0014	0.0021	0.0022	0.0026
Rb	0.0041	0.0019	0.0019	0.0016
Cs	0.0036	0.00063	0.00052	0.00047
Sr	0.081	0.066	0.067	0.0066
Ba	0.0023	0.0013	0.0011	0.0010

*据Shimizu, 1974

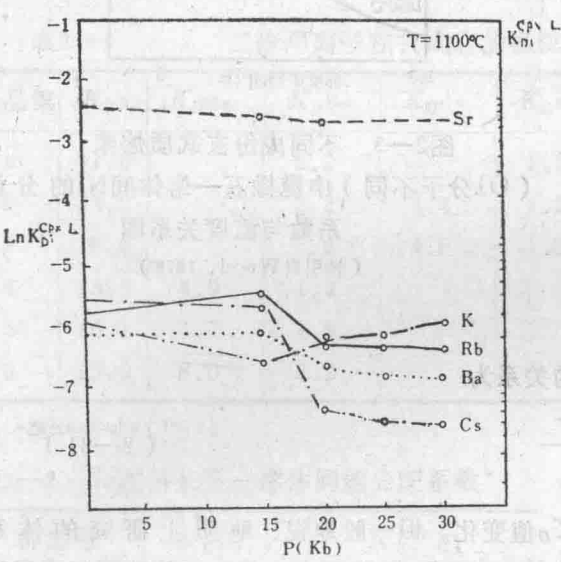


图2—4 不同压力条件下大离子亲石元素在单斜辉石—熔体间的分配系数，元素排列按原子序数增大次序
(据Shimizu, 1974)

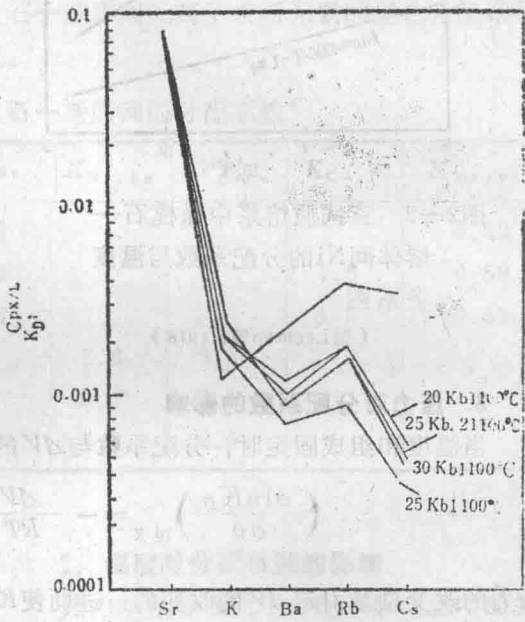


图2—5 1100°C时单斜辉石—熔体间大离子亲石元素的分配系数—压力关系
(据Shimizu, 1974)

4. 晶体场效应对分配系数的影响

第一过渡族金属阳离子在熔体中处于四面体和八面体位置上，而在结晶的镁铁造岩矿物中它均处于八面体位置。所以说，岩浆结晶析出固相时过渡金属阳离子在固—液相间的分配实质上是它们在岩浆八面体、四面体与晶体八面体之间的分配。各离子从熔体进入晶格过程中的热焓变化与其八面体择位能 (OSPE) 有关。热焓的变化影响到自由能的改变，进而使 K_D 改变，故 K_D 与 OSPE 之间呈一定的关系 (见图2—6)。图中可知：过渡族元素 Mn、Co、Ni 的择位能是依次升高的，其分配系数也升高，从而说明 Ni 是最优先进入橄榄石中的。研究表明，熔体中四面体的比例受熔体中碱金属离子、 Al_2O_3 含量变化制约。 Al_2O_3 在硅酸

盐熔体结构中既可是四次配位（这时需阳离子如 Na^{+1} 平衡电荷），又可呈六次配位存在于各 Si-O 四面体或 Al-O 四面体之间，但首先呈四次配位，有多余的 Al^{3+} 才呈六次配位。

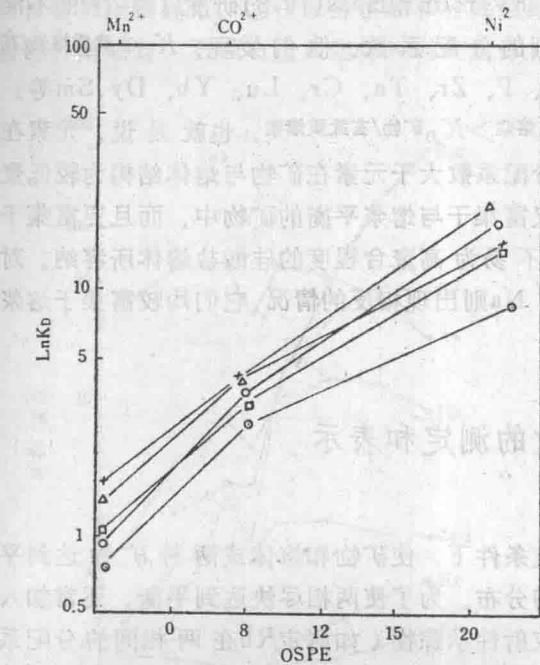


图2—6 过渡族二价阳离子 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 在玄武质熔体—橄榄石间的择位能（OSPE）与分配系数（ K_D ）关系
（据Scheidegger, 1977）

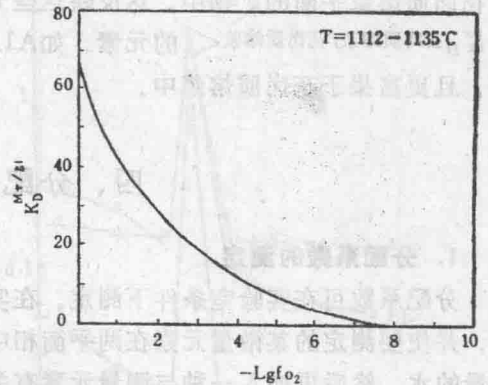


图2—7 玄武岩中磁铁矿—基质间 V 的分配系数与氧逸度关系
（据Lindstrom, 1976）

当 $\text{Na}/\text{Al}=1$ 时，全部 Al^{3+} 呈四次配位构成 AlO_4 四面体，所有的 Na^{+1} 紧靠 AlO_4 四面体起平衡电荷的作用。当 $\text{Na}/\text{Al}>1$ 时，全部 Al^{3+} 仍为四次配位与氧构成四面体。而 Na^{+1} 多余。在 $\text{Na}/\text{Al}<1$ 时，一部分 Al^{3+} 呈四次配位构成 Al-O 四面体，多余的 Al^{3+} 才呈六次配位。除此之外，由于熔体中的 Si^{4+} 只呈四次配位构成硅氧四面体，所以熔体中 SiO_2 含量的增高四面体比例增高。各过渡族金属阳离子的 K_D 值将依各自八面体择位能的大小顺序不同程度增加。

5. 结晶速度对分配系数的影响

晶体在液相中的结晶速度实际上是组份 i 从浓度为 C_L 的液相中扩散到晶体表面的扩散速度。据研究，此时的分配系数受扩散速度的改变控制。如瑞尔等(Riehl等, 1930)发现： Ba-Ro 溴化物从 20°C 水溶液中缓慢晶出时分配系数为9.2，当晶出速度快5倍时在同样温度条件下测得分配系数为6.0，当沉淀速度不变时其分配系数不变。所以说，只有当结晶速度不变时其分配系数不变。

6. 氧逸度变化对分配系数的影响

实验表明，变价元素的分配系数与体系所处的氧逸度条件有关。所以人们利用变价元素的分配做地质氧逸度计（如图2—7）。在异价置换时晶体内电荷平衡往往靠另一种离子的电价来补偿，可能使晶格位置产生空缺，而离子电价是影响离子迁移性的重要因素之一，所以异价置换对分配系数的影响较大。