

# 火成岩微量元素岩石学

李昌年 编著

中国地质大学出版社

## 前 言

微量元素岩石学是岩石学和地球化学的交叉学科——岩石地球化学的分支科学。它是以岩石中微量元素为研究工具，以物理化学和地球化学为理论基础，并综合矿物学、构造地质学、同位素地质学和地球物理学研究成果提出的，而火成岩微量元素岩石学则是其中的重要组成部分。早在60年代就已有“稀土元素岩石学”的研究方向了。当今，岩石学与其他地球科学一样正在飞速发展，其主要的原因是其他科学的渗透和高技术测试手段的引进。因此，现在建立微量元素岩石学这一分支科学是可行的。火成岩微量元素岩石学除了能深化岩相学研究外，还能辅以阐述火成岩的岩浆起源、岩浆演化和岩石成因等岩理学问题，并为地球深部地质、地球热状态和地球动力学等重大课题的讨论提供一定的信息。

岩石中的稀土元素、微量元素和同位素这“三素”被广义地理解为微量元素，它们被称之为研究岩石学的三大要素。目前，国内尚无这一研究领域的系统教材。作者于1981年开始收集国外有关资料和研究成果，写出“微量元素及其在岩石学中应用”的专题课教材，并经历1983年、1986年两次印出和校内试用，得到许多地质界老前辈、地质工作者和校内外师生的好评和鼓励。这次，作者在1986年版校内教材基础上，收集了国内外最新研究成果（文献截止时间为1990年），结合近年来自己的科研和教学体会，本着阐述基本原理和介绍实际应用并重的原则，对其进行了重大的修改和补充。

本书有自己独立的体系，它是以分配系数为基础，以岩浆作用定量模型为核心，以“三素”在岩石中的性状为线索，以提供岩石学信息为目的而展开的。全书共分六章：第一章概述了岩石学研究中微量元素的概念和划分；第二章介绍了微量元素分配系数的有关理论和类型，并在讨论影响因素的基础上综述其岩石学意义；第三章较全面地论述了岩浆发生、演化的定量模型，其中非平衡的部分熔融、开放体系下的岩浆演化和动力学因素对岩浆作用模型制约的讨论能使理想的岩浆作用模型更加深化和接近地质实际。此外，该章还总结了定量模型图解的岩石学应用，从而使许多难以获得的模型计算参数从中得到解答；第四章阐述了稀土元素的数据处理和分配型式的岩石成因解释；第五章系统提出微量元素异常的判读和图解的类型，并为地球深部地质、地球的热状态和产生火成岩的地球动力学条件的研究提供了信息；第六章介绍了岩石学中常用的氧同位素、铈同位素、铷同位素和铅同位素及其在岩石学中的应用，并分析了开放体系下同位素分馏和演化的规律性，以示踪岩浆的起源和演化特征。除此之外，本书的附图还收集了确定构造环境的微量元素判别图，附表中列出了有关分配系数、标准样中微量元素丰度的数据，相信这对读者的研究工作是有利的。

本书是地质类高等院校岩矿、地化、地质和矿产等专业高年级大学生和研究生的专题课教材，也可作为上述专业教师、研究人员和野外地质工作者的参考书。

在编写过程中，莫宣学教授曾于1985年系统审阅过本文的初稿；这次，邱家骥教授全面审阅了本稿；王德滋、游振东、安三元、路风香、孙善平、王仁民、王人镜和王方正教授，韩郁菁和叶德隆副教授曾以书面或口头的形式给予许多指教、鼓励和支持。所以说，本书的出版与他们的帮助是分不开的。在此，谨致最深切的感谢。此外，中国地质大学出版社刘士

东同志在编辑工作中花费了许多的精力和时间，绘图室张咏梅同志还为本书绘制了精美的图件，在此一并致谢。

本书所涉及的内容和研究成果是十分丰富和广泛的，在编写中难免挂一漏十，再加之笔者水平有限，且编写时间较仓促，定会有不妥之处，敬请读者指正。

作者

1991年4月

# 目 录

第一章 绪论	( 1 )
一、微量元素的基本概念	( 1 )
二、岩石学中微量元素研究现状	( 1 )
三、岩石学研究中微量元素的划分	( 2 )
1. 第一过渡族元素	( 3 )
2. 稀土元素	( 4 )
3. 亲石元素	( 4 )
4. 同位素	( 6 )
四、采样、送样要求和测试方法	( 7 )
第二章 微量元素的分配系数及其在岩石学中的应用	( 9 )
一、稀溶液的概念及性质	( 9 )
1. 溶质、溶剂和稀溶液	( 9 )
2. 稀溶液的性质	( 9 )
二、分配系数类型	( 10 )
1. 简单分配系数 ( $K_D$ )	( 10 )
2. 复合分配系数 ( $K$ )	( 11 )
3. 对数分配系数 ( $\lambda$ )	( 12 )
4. 总分配系数 ( $D^1$ )	( 13 )
三、影响分配系数的因素	( 13 )
1. 化学组成	( 13 )
2. 温度	( 14 )
3. 压力	( 14 )
4. 氧逸度	( 16 )
5. 晶体场效应	( 16 )
6. 岩浆动力学因素	( 17 )
7. 熔体结构	( 17 )
四、分配系数的测定和表示	( 18 )
1. 分配系数的测定	( 18 )
2. 分配系数的表示	( 18 )
五、微量元素分配系数在岩石学中的应用	( 20 )
1. 地质温度计	( 20 )
2. 地质氧逸度计	( 23 )
3. 估算原生玄武质岩浆成分	( 26 )
4. 推测岩石成因	( 27 )

<b>第三章 岩浆作用的定量模型</b> .....	( 29 )
<b>一、岩浆形成的定量模型</b> .....	( 29 )
1. 部分熔融作用 .....	( 29 )
2. 非平衡部分熔融的SID模型 .....	( 38 )
<b>二、岩浆演化的定量模型</b> .....	( 41 )
1. 封闭体系下岩浆演化 .....	( 41 )
2. 开放体系下岩浆演化 .....	( 47 )
<b>三、定量模型图解及其应用</b> .....	( 57 )
1. 部分熔融和分离结晶中元素浓度的变异 .....	( 57 )
2. 分离结晶作用中矿物相的制约 .....	( 60 )
3. 混合作用方程及图解 .....	( 61 )
4. 确定定量模型中的参数 .....	( 65 )
<b>四、定量模型的动力学制约</b> .....	( 67 )
1. 带状岩浆房的分离结晶作用 .....	( 67 )
2. 元素的迁移性 .....	( 68 )
3. 原生岩浆聚集动力学的定量模型 .....	( 68 )
4. 地幔柱动力学的岩浆作用定量模型 .....	( 70 )
<b>第四章 稀土元素</b> .....	( 74 )
<b>一、稀土元素的数据处理及应用</b> .....	( 74 )
1. 特征参数值的类型 .....	( 74 )
2. 特征参数值的意义及其在岩石学中的应用 .....	( 75 )
<b>二、稀土分配型式的类型</b> .....	( 77 )
1. 概述 .....	( 77 )
2. 稀土分配型式的类型 .....	( 77 )
<b>三、各类岩石的稀土分配型式</b> .....	( 79 )
1. 超基性岩类 .....	( 79 )
2. 基性岩类 .....	( 84 )
3. 中性岩类 .....	( 86 )
4. 酸性岩类 .....	( 87 )
5. 碱性岩类 .....	( 88 )
6. 玻璃陨石 .....	( 89 )
7. 地幔不均一性 .....	( 90 )
8. 地壳演化 .....	( 90 )
<b>四、稀土元素的活动性及意义</b> .....	( 91 )
1. 分配系数的启示 .....	( 91 )
2. 流体相的影响 .....	( 92 )
<b>第五章 微量元素</b> .....	( 94 )
<b>一、引言</b> .....	( 94 )
<b>二、特征参数及岩石学意义</b> .....	( 95 )
1. 七值 .....	( 95 )

2. 异常值 .....	( 95 )
三、微量元素图解及应用 .....	( 97 )
1. 比值图解 .....	( 97 )
2. S-B图解 .....	( 99 )
3. Pearce图解 .....	( 102 )
四、微量元素比值蛛网图 .....	( 104 )
1. 比值蛛网图的类型和判读 .....	( 104 )
2. 各类岩石的微量元素比值蛛网图 .....	( 107 )
3. 微量元素比值蛛网图的应用 .....	( 109 )
五、构造岩浆的判别问题 .....	( 114 )
1. 原理 .....	( 114 )
2. 讨论 .....	( 114 )
3. 对策 .....	( 117 )
六、深部地质信息 .....	( 117 )
1. 地幔类型的划分 .....	( 117 )
2. 交代型地幔的特征 .....	( 119 )
3. 地幔混合作用 .....	( 119 )
4. 地幔柱的活动性 .....	( 120 )
5. 软流圈和岩石圈相互作用的讨论 .....	( 121 )
七、地球热状态研究 .....	( 122 )
1. 几个基本概念 .....	( 122 )
2. 地球热状态研究 .....	( 123 )
第六章 同位素 .....	( 126 )
一、氧同位素 .....	( 126 )
1. 氧同位素的特征参数 .....	( 126 )
2. 氧同位素分馏的地质温度计 .....	( 127 )
3. 开放体系下氧同位素的分馏 .....	( 129 )
4. 各类岩石的氧同位素特征 .....	( 130 )
二、铈同位素 .....	( 133 )
1. 铈同位素的特征参数 .....	( 133 )
2. 铈同位素的演化 .....	( 133 )
3. 铈和氧同位素结合的岩石学应用 .....	( 137 )
三、钕同位素 .....	( 140 )
1. 钕同位素的特征参数 .....	( 140 )
2. 钕同位素的演化及岩石的钕同位素成分 .....	( 142 )
3. 钕-铈同位素关系及岩石学应用 .....	( 143 )
四、铅同位素 .....	( 147 )
1. 基本概念 .....	( 147 )
2. 铅同位素的原始增长线 .....	( 148 )
3. 铅同位素的岩石学应用 .....	( 150 )

五、同位素年龄测定简述	(154)
1. K-Ar法	(154)
2. U-Pb法	(155)
3. Rb-Sr法	(156)
4. Sm-Nd法	(156)
5. $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 法	(157)
6. 年龄数据的讨论	(157)
附图 岩石类型划分和构造环境判别	(159)
I. 酸性岩类	(159)
II. 中性岩类	(162)
III. 玄武质岩石	(163)
IV. 碎屑岩类	(170)
附表 参数	(171)
I. 分配系数	(171)
II. 动力学有关参数	(177)
III. 微量元素的晶体化学参数	(178)
IV. 各种标准样的微量元素丰度及其比值	(179)
V. Pearce图的有关参数	(182)
主要缩写符号意义	(184)
主要参考文献	(187)

# 第一章 绪 论

## 一、微量元素的基本概念

应用于岩石学研究中的微量元素又称为痕量元素或痕迹元素，顾名思义，它是指存在于岩石圈内和天体岩石中含量极少的那一类元素。微量元素是一个时代的名词术语。最早，克拉克（1904）在确定地质样品中元素丰度时，将其中尚能检测出、但不能定量或半定量测定出含量的元素（一般小于0.1%）称为痕量元素（Trace element）。后来，Gast<sub>c</sub>（1968）将微量元素定义为不作体系内任何相主要组分存在的非化学计量的分散元素，即该元素既不能独立形成某种矿物相，也不是某矿物相的主要组成部分。微量元素的分散性和含量低的性质具有相对的含义。如在超基性岩中，常认为属常量元素的K和Na就可作为微量元素。而在花岗岩中锆的含量仅有万分之一，但是，若我们研究的样品中存在有锆英石矿物相，则锆在该岩石中不应作为微量元素。同样的道理，若研究含有众多稀土矿物的岩石的稀土分配型式，则需加小心。所以说仅根据含量来划分微量元素是不确切的。在此，有必要根据物理化学的溶液理论来科学的定义它：微量元素即指在研究的地质相中含量低到可以近似地用稀溶液定律来描述其行为的元素。由于含量低，所以它在样品中的丰度常用 $10^{-6}$ 和 $10^{-9}$ 作为其单位。

微量元素的概念不同于稀有元素。尽管在含量极少这一点上是共同的，但前者还强调分散性，以致不能形成以它为主要组成的相；后者可以说是一个经济地质术语，它可以形成独立的矿物相。

岩石中的微量元素以多种方式存在。最主要的是呈类质同象占据矿物晶格内晶体化学性质相近的其它元素的位置；其次是保存在快速固结和冷凝的火山玻璃和气-液包体中；第三是吸附在矿物的表面或以杂质的形式存在于矿物晶体缺陷的间隙内。后者中的微量元素往往与晶体的性质和主要组成没有直接的联系，但在岩石学研究中的影响不可低估。

## 二、岩石学中微量元素研究现状

岩石学领域中微量元素的研究主要是通过对岩石和造岩矿物中微量元素含量、分布、组合及迁移、变化的特征来划分岩石类型，分析岩石形成的物理-化学条件和构造背景，探讨岩石或岩浆的形成机理和演化规律。如化学成分相近的大洋拉斑玄武岩和碱性玄武岩之间微量元素Rb、Ba和Sr的丰度相差两个数量级。久野久（1954）曾提出，可利用日本火山岩中微量元素的特征来划分日本列岛的岩区并讨论相应的大地构造背景，后来的研究也证实了该预言的正确性。不仅如此，微量元素还常用于变质岩原岩恢复和变质条件的研究。因为事实表明，同一原岩在经绿片岩相、角闪岩相直至麻粒岩相的变质作用后，其稀土元素的丰度虽有所改变，



但稀土元素的分配型式一般不发生变化。重要的是，微量元素在岩石学中的应用是以物理化学理论为基础的，所以它有着更广阔的前景。

微量元素在岩石学中的应用可分为三个阶段：第一阶段为本世纪50年代以前，此期间主要是获得微量元素在各种岩石中的丰度、分布等数据，应用了有关晶体化学的理论（原子或离子半径、电负性、电价、电离势和键型等），所测定的数据仅是半定量的精度。第二阶段为70年代前后，微量元素的研究有了飞速的发展，其主要的原因是近代分析技术的应用和基础科学理论的渗透；高温、高压实验可以对微量元素在地幔和地壳条件下的行为进行模拟；计算技术的应用等。Hart等（1978）撰写的《火成岩石学中的微量元素》专著，则是这方面研究的集中代表，反映了当时这一领域的最高研究水平。80年代以来应属第三阶段，人们除了继续探讨岩石学研究中微量元素的规律性和热力学行为外，更侧重于研究热力学条件对微量元素动态行为的制约，探索在一定的地球动力学因素影响下微量元素迁移的规律性，揭示微量元素的地质载体与周围环境之间的实质性关系。

### 三、岩石学研究中微量元素的划分

在岩石学研究中，人们往往习惯将众多的微量元素划分为不同的元素组（表1-1）。然

表1-1 岩石学研究中微量元素的划分

元素组名称	缩写	划分依据	元 素
过渡元素	TE	周期表第一过渡族	Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu
稀土元素	REE	La系+Y	La Ce Pr Nd (Pm)Sm Eu Gd Tb Dy Ho Y Er Tm Yb Lu
亲石元素	LE		
大离子亲石元素	LIL	离子半径大	K Rb Cs Sr Ba Tl
放射性生热元素	RHE	放射性蜕变生热	K U Th
活动性元素	ME	$z/r < 3$	K Rb Sr
非活动性元素	IME	$z/r > 3$	Nb Ta Zr Hf P Y
不相容元素	ICE	$D^1 < 1$	HREE Zr Hf
亲岩浆元素	M	$D^1 < 1$	Ta Th La Ce
过亲岩浆元素	H	$D^1 < 0.2-0.5$	Cr Ni Co等
相容元素	CE	$D^1 > 1$	
同 位 素			

注：z为阳离子电价，r为离子半径。

而，这些划分是非经典的，仅是一种相对归并，并无统一的划分标准。表中前三类元素组是根据元素的晶体化学和地球化学性质确定的，而相容和不相容元素则是根据元素在地幔-玄武质熔体间的分配系数( $D^1$ )值来划分的。这里尤其值得指出的是，本书的“微量元素”术语有广义和狭义之分。广义的概念是泛指含量极少的元素，根据这一认识，表1-1中所列的同位素（除氧外）实际上也属微量元素范畴，只不过由于研究的方法、途径和目的不同而有别于其他微量元素而已。狭义的微量元素是指除稀土元素和同位素以外的元素，它包括过渡族元素、亲石元素等，本书第五章涉及的微量元素即指此。需要强调的是，严格地将某一元素划归为某一元素组是不可取的。如元素K，在花岗岩中虽说是常量元素，在玄武岩中可作为微量元素。此时，该元素可以是亲石元素，也可属放射性生热元素，还可属不相容元素，选择K作什么元素组来讨论岩石学问题需视研究的目的而定。随着测试技术的进步，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。

### 1. 第一过渡族元素

Allégre等(1973)在研究了地球上主要岩石过渡族元素球粒陨石标准化的分配型式后发现，从超基性的橄辉岩到酸性花岗岩，其分配型式更趋“W”的形状(图1-1)。从此图可知，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，且岩石愈酸性“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。

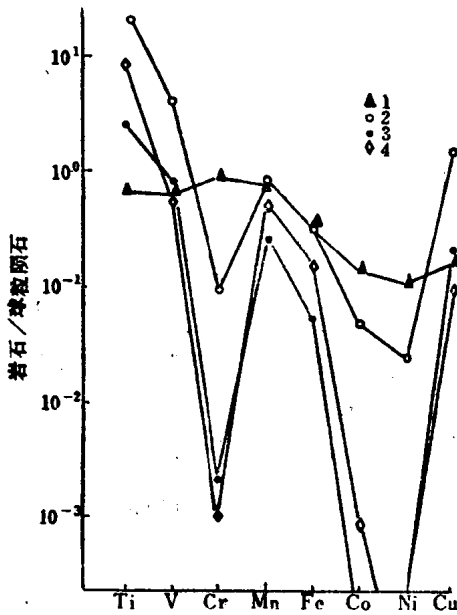


图1-1 不同火成岩中过渡族元素球粒陨石标准化的分配型式

1. 超基性岩; 2. 玄武岩; 3. 正长岩; 4. 花岗岩  
(据Allégre等, 1973)

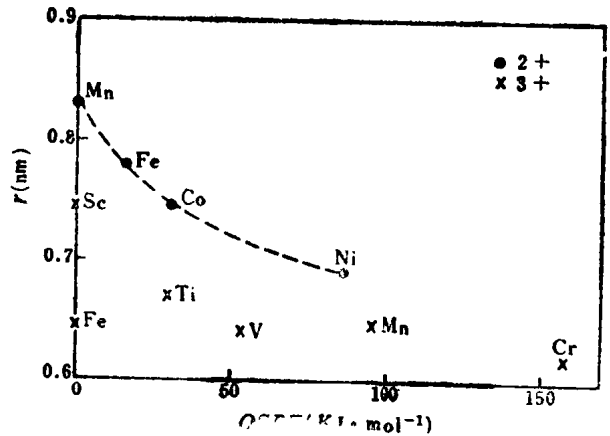


图1-2 二价和三价过渡金属阳离子半径与八面体择位能关系  
(据Henderson, 1982)

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(橄辉石、辉石)之中的缘故。

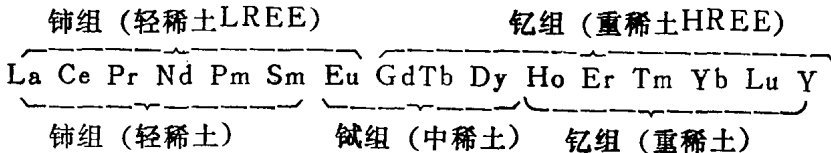
过渡族元素具有一些特殊的地球化学性质。如 $Ni^{2+}$ 的电负性较大，本应在晚结晶的矿物中集中，但事实是易在最早晶出的橄辉石中富集，究其原因则需用晶体场理论来解释。晶体场理论告诉我们：晶体结构中每一个离子都处于一个结晶场之中，该结晶场又称为配位体场，每一种元素的离子在八面体或四面体配位环境中的稳定化能，即晶体场稳定能(CFSE)，是可以计算的。如 $Cr^{3+}$ 的八面体晶体场稳定能为224.7kJ， $Ni^{2+}$ 为122.2kJ，四面体晶体场稳定能分别为66.9kJ和36.0kJ，两者的差称为八面体择位能(OSPE)， $Cr^{3+}$ 的择位能为157.8kJ， $Ni^{2+}$ 的为86.2kJ，这一能量差促使离子优先进入八面体位置，差值越大(OSPE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(图1-2)。

## 2. 稀土元素

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,但由于其原子结构、化学性质、晶体化学性质极相似而密切共生,且在岩石学研究中常作为一个元素组来使用,故将该组元素单列划分。通常又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:



稀土总量在各类岩石中的含量见表1-2。

表1-2 稀土总量在各类岩石中的含量(w<sub>B</sub>%)

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

注:数据转引自陈德潜(1982),除注明者外,均为三价氧化物的质量百分比。

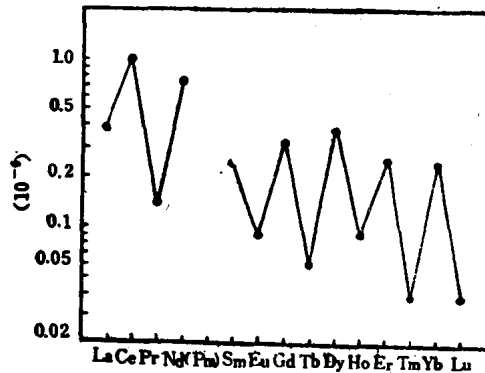


图1-3 Leedy球粒陨石中稀土元素的丰度 (据松井等, 1979)

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。

## 3. 亲石元素

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 large-ion lithophile element)

该组元素包括K、Rb、Cs、Sr、Ba、Tl等,在周期表中分别位于IA族、IIA和IIIA族位置。它们在各类岩石中的平均丰度见表1-3。

在岩石学研究中,它们有时联合起来使用,有时则利用元素对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

表1-3 钾、铷、铯、钶、钷、铀在各类岩石中的丰度( $10^{-6}$ )

岩石类型	K	Rb	Cs	Sr	Ba	Tl
地壳中的克拉克值	500	150	30	40	0.05	
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			

注：数据主要取自Виноградов。

值和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%的角闪石结晶出来。

(2) 放射性生热元素 (radiogenic product-heat element)

该组元素包括K、U、Th三种元素。这里的K是指钾的放射性同位素 $^{40}\text{K}$ ，它也具有蜕变生热的性质。 $^{40}\text{K}$ 仅占地质相内钾总量的极小部分，只是这里是用钾的丰度(包括 $^{40}\text{K}$ )来描述 $^{40}\text{K}$ 的。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( $\text{U}^{4+} = 0.105\text{nm}$ ,  $\text{Th}^{4+} = 0.110\text{nm}$ )，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1-4。

表1-4 铀和钍在各类岩石中的丰度

岩石类型	U( $10^{-6}$ )	Th( $10^{-6}$ )	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

注：数据引自Войткевич(1970)。

铀和钍在球粒陨石中的丰度分别为 $1 \times 10^{-8}$ 和 $4 \times 10^{-8}$ ，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。通常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以划分岩石类型，而且可以为讨论岩石成因提供信息。此外，K、U、Th的丰度对于研究地质体所处的热状态是有意义的。

(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，也即前面提到的大离子亲石元素。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 $\frac{2z^2e}{r}$ 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)和小的离子场(Ionic field strength)，如Zr、Hf、Nb、Ta、P等，又称为高场强元素(HFS)。

$z/r < 3$ 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，又称为低场强元素(LFS)。

J. A. Pearce等(1982、1984)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，形成完全的同质同象，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1-5。

表1-5 铌、钽、锆、铪在各类岩石中的丰度( $10^{-8}$ )

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—85	310	0.8	43—45	388

注：资料引自Виноградов(1962)。

#### 4. 同位素

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 $^{143}\text{Nd}$ 、 $^{144}\text{Nd}$ 。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 $^{17}\text{O}$ 的近似丰度为氧总量的0.039%，故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分类。其中最常用的莫过于相容元素和不相容元素两大类，这是Ringwood(1966)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，也是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、非闪石)。

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，据其进入熔体的能力（按从小到大的次序），可进一步分为：

弱不相容元素，如Y、Tb、Ti等。

中等不相容元素，如La、Ce、Sr、Nb、P、Zr、Hf、Sm等。

强不相容元素，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——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，也可以推广到其他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。

#### 四、采样、送样要求和测试方法

在岩石学研究中，微量元素样品的取样原则和方法基本上同于岩石全岩分析：首先要有目的性，即必须选择有地质意义和能说明岩石关系和成因的露头采集。第二，选择较新鲜和未发生交代及蚀变的岩石，对于稀土元素或非活动性元素的岩石样品也可适当放宽这一限制。第三，为了使资料配套，最好能用常量分析的全岩样品做微量和稀土的测试。这样可避免一些重复的工作，样品数目不必求多，这要视研究的需要和经费条件而定，但每件样品的测试项目尽可能全。为了说明问题，有时也需做若干单矿物的微量元素分析，最后必须说明的是：微量元素分析所需样品的量较少，为了减小污染程度，测试前的制样工作最好是自己完成。如采用粉碎、碾磨等无污染碎样方法后，过200目筛，然后均一、缩分等。这样可使样品更具代表性。

测定微量元素的方法是较多的。各种方法测定微量元素的低限值和精度列于表1-6。其中，以X-光荧光光谱法和等离子直读光谱法较普遍，样品需要量很少，全岩分析10g左右，单矿物分析2—3g。此外，中子活化分析精度较高，所需的样品量更少，一般约50—100mg即可，这对于难以挑选的单矿物的微量分析是极为有利的。需要指出的是，中子活化分析需将样品在原子反应堆上照射，而有些元素半衰期特别长，所需照射的时间也特别长，因此，无论从时间还是从经济上考虑，有时是不合算的。相反，有些元素，如Rb，利用X-光荧光光谱法测定较之中子活化分析其精度反而更高。

值得指出的是，在岩石学研究中有时为了方便和统一单位起见，常需将岩石中某元素氧化物的质量百分比（ $w_B\%$ ）换算成该元素在岩石中的丰度值（ $10^{-6}$ ）。在此，可按下列式计算便可：

设某元素为*i*，

$$i \text{ 的丰度值} = \frac{i \text{ 的质量百分比} \times i \text{ 的原子量} \times 10^6}{i \text{ 的氧化物的分子量}}$$

现举例说明，一岩石中NiO的含量为0.4%（ $w_B\%$ ），试确定Ni在该岩石中的丰度。

已知Ni的原子量为58.7，NiO的分子量为74.7，根据上式则有：

$$Ni \text{ 的丰度值} = \frac{0.4\% \times 58.7 \times 10^6}{74.7} = 3143$$

由计算可知, 该岩石中Ni的丰度为 $3143 \times 10^{-6}$ 。

表1-6 微量元素的测定方法、精度和低限值

测定方法	样品量	精 度	低 限 值 ( $10^{-6}$ )	说 明
中子活化分析 (NAA)	0.05—0.1	La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb; 2%—4% Lu, Tb; 3%—6% Gd, Ho, Tm; 4%—10% Dy, Pr, Er; >5%	Eu, Tm, Lu; 0.005 Ce, Nd; 0.05—0.1 其他稀土元素; 0.05	奇数原子序数的元素效果较好, Dy, Pr和Er误差较大
质谱同位素 稀释分析	0.1—1	1%—5%	0.01—0.001	不能测定Pr, 偶数原子序数的元素效果好 Ce, Nd, Yb, Sm, Eu, Gd精度高
电感耦合等离子 直读光谱 (ICP)	全 岩: 10± 单矿物: 2—3	2.3%—3.8%	2.3—80	可测定68个元素, 其中Ce, Td和Tm较难测定
原子吸收分光 光度计分析 (AAS)		稀土元素: 5%—10% 过渡族元素、亲石元素 20—30%	0.01—1	Ce不易测定, 除Lu外HREE较LREE反应灵敏
火花源质谱	0.01	10%—15%	0.1—0.5	可测定土壤和岩石中的50个元素
X-光荧光光谱 (X-RFS)	10	10%—20%	Tb, Dy; 3° Pr, Yb; 100—500° 其他稀土元素; 30—80° Rb和非活动性元素; 2	La, Ce, Lu较难测定
探针分析		5%	0.1%—1%**	适用于稀土矿物, LREE精度略高

注: 表中资料据湖北省岩矿测试中心提供, 并综合Henderson(1984)文献数据, 精度为标准偏差值; °单位为 $10^{-3}$ ; \*\*为质量百分比。

## 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 (Becthelot) 就发现了微量组分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，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分的运移和分配规律奠定了理论基础。

近10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、稀溶液的概念及性质

#### 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，具很小成分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  $\text{Ni}_2\text{SO}_4$  就是溶质。对于  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  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”。用公式表示为：

$$a_j = a_j^0 \cdot X_j \quad (2-1)$$

式中  $a_j^0$  为纯溶剂  $j$  的活度， $X_j$  为溶液中溶剂  $j$  的摩尔分数。对于任何理想的固溶体来说，规定  $a_j^0 = 1$ ，故 (2-1) 式变为



$$a_j = X_j \quad (2-2)$$

又因  $X_j + X_i = 1$  ( $X_i$  为溶质  $i$  的摩尔分数)，故(2-2)式表明，加入溶质 ( $i$ ) 的量越多 ( $X_i$  变小)，溶剂  $j$  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，用数学式表达为

$$a_i = \gamma_i X_i \quad (2-3)$$

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； $\gamma_i$  为溶质  $i$  的活度系数，又称为亨利常数。显然，活度  $a$  相当于有效浓度。

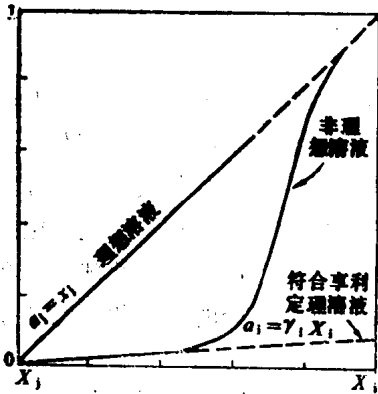


图2-1 稀溶液的  $a-X$  关系  
(据 Wood, 1978, 略有修改)

理想溶液和遵守亨利定律溶液的活度-组分摩尔分数关系可用图2-1表示。由图2-1可知，活度系数  $\gamma$  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  $\gamma$  值为一恒定的常数而已，此时  $\gamma$  值小于1。研究表明，符合亨利定律的稀溶液的溶质 ( $i$ ) 的量是有一定范围的，超过这一浓度范围的极限则溶液不遵守亨利定律而成为偏离亨利定律的非理想溶液。图2-2很清楚地表现出这种影响。如图2-2a中石榴石内  $Tm$  的浓度在  $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$  时， $Tm$  在石榴石中构成的稀溶液不遵守亨利定律。同样地，图2-2b中橄榄石内  $Ni$  在曲线上拐点处所

指的浓度值是  $Ni$  在橄榄石中遵守亨利定律的极限值，图中还表现出，随压力增大，偏离亨利定律的浓度极限值也增大。

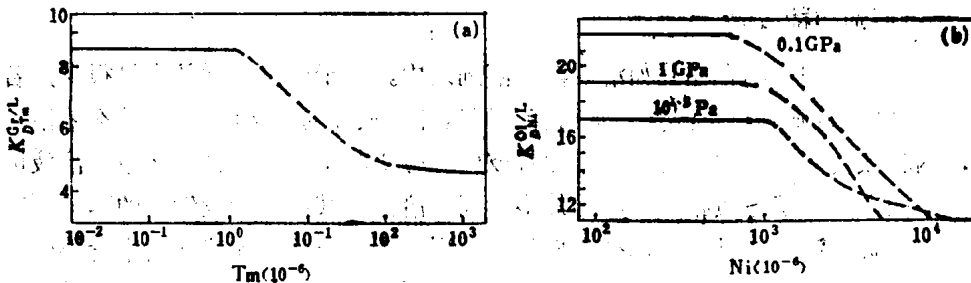


图2-2 矿物中微量元素浓度及其与稀溶液偏离亨利定律的关系  
(a) 石榴石中  $Tm$  的浓度 (Harrison, 1981) (b) 橄榄石中  $Ni$  的浓度 (Mysen, 1982)；  
图中虚线为不遵守亨利定律的浓度范围

## 二、分配系数 (Partition coefficient) 类型

### 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：

$$K_D^{A/B} = C_A^I / C_B^I \quad (2-4)$$