

第一章 岩石地球化学数据的控制因素和分析方法

第一节 引言

本书主要讨论岩石地球化学数据及其如何获取有关地质过程和成因信息的方法。按照习惯，地球化学数据可分四类：主要元素、微量元素、放射性成因同位素和稳定同位素地球化学数据。表 1.1 列出文献中地球化学数据的一个常见的实例。我们将以这四类地球化学数据为主线，分别来进行介绍。每一章将说明如何用特定的地球化学数据来追索一套岩石的成因，讨论数据的表达方式和评价其优缺点。

表 1.1 津巴布韦 Belingwe 绿岩带科马提岩的全岩地球化学数据 (据 Nisbet 等, 1987)*

主要元素氧化物(wt%)	ZV14	ZV85	ZV10	微量元素(ppm)	ZV14	ZV85	ZV10
SiO ₂	48.91	45.26	45.26	Ni	470	1110	1460
TiO ₂	0.45	0.33	0.29	Cr	2080	2770	2330
Al ₂ O ₃	9.24	6.74	6.07	V	187	140	118
Fe ₂ O ₃	2.62	2.13	1.68	Y	10	6	6
FeO	8.90	8.66	8.70	Zr	21	16	14
MnO	0.18	0.17	0.17	Rb	3.38	1.24	1.38
MgO	15.32	22.98	26.31	Sr	53.3	32.6	31.2
CaO	9.01	6.94	6.41	Ba	32	12	10
Na ₂ O	1.15	0.88	0.78	Nd	2.62	1.84	2.31
K ₂ O	0.08	0.05	0.04	Sm	0.96	0.68	0.85
P ₂ O ₅	0.03	0.02	0.02	放射性成因同位素比值	ZV14	ZV85	ZV10
S	0.04	0.05	0.05	ε _{Nd}	+2.4	+2.4	+2.5
H ₂ O+	3.27	3.41	2.20	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.7056	0.70511	0.70501
H ₂ O-	0.72	0.57	0.28	稳定同位素比值(‰)	ZV14	ZV85	ZV10
CO ₂	0.46	0.84	1.04	δ ¹⁸ O	+7.3	+7.0	+6.8
总计	100.38	99.03	99.20				

*注：主要元素和微量元素 Ni, Cr, V, Y 由 XRF 测定；FeO 由湿化学法测定；H₂O 和 CO₂ 由重量法测定；Rb, Sr, Sm, Nd 由 IDMS 测定。

主要元素 第三章 是指在任何岩石中占绝对多量的元素 如 Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K 和 P。它们的含量用氧化物重量百分数表示 (wt%)。主要元素的测定通常只测其阳离子，并假设有适量的氧与之相匹配。因此，主要元素氧化物的总量大约是 100%。岩石样品的主要元素氧化物分析数值的总和，可以作为其分析方法的可靠性的粗略指标，一般要求误差不能大于 ±1%。铁可测定为 FeO 和 Fe₂O₃，但有时以总铁表示，即以 FeO_(total) 或 Fe₂O_{3(total)}

形式表示。

微量元素 第四章 是指含量低于 0.1%的那些元素，它们的含量用 ppm（百万分之一）表示，或者更为稀少以 ppb（十亿分之一）表示。然而，大家可能注意到并不是总按照这样约定的，有时含量高于 0.1%(1000ppm 元素也被列为微量元素 表 1.1)。从后面的表 1.5 和图 4.1，我们将会看到微量元素在地球化学中的重要性。

有些元素在一类岩石中呈现为主要元素，而在另一类岩石中则表现为微量元素。例如，K 是流纹岩的主要组分，含量高于 4.0 wt%；它是正长石和黑云母的基本结构元素。但是，K 在某些玄武岩中的含量极低，不存在含 K 的单矿物相。在这种情况下，K 的地球化学行为表现为微量元素。

挥发份 如 H_2O ， CO_2 和 S 一般包括在主要元素分析数据之中(表 1.1)。结合于硅酸盐矿物晶格中的水，若温度高于 $110^\circ C$ 才会释放出来，这种水叫做结晶水，以 H_2O^+ 表示。附着于岩石矿物裂隙或缺陷中的水，在温度低于 $110^\circ C$ 就会释放出来，这种水称为吸附水，以 H_2O^- 表示。吸附水不是岩石的主要组分。有时用温度为 $1000^\circ C$ 的烧失量来确定岩石的挥发份含量，以 LOI 表示 Lechler 等，1987)。

同位素可分为放射性成因同位素和稳定同位素。放射性成因同位素 第六章 包括那些因天然放射性而自发衰变的同位素以及衰变体系最终的子体。例如，母体-子体对：Rb-Sr，Sm-Nd，U-Pb，Th-Pb 和 K-Ar 等。放射性成因同位素以同位素比值表示，如 $^{87}Sr/^{86}Sr$ ，或者相对于一个参考标准，换算为 ϵ 值来表示(表 1.1)。

地球化学研究中的稳定同位素(第七章)集中在那些自然存在的轻元素的同位素，如 H，O，C，S 等。它们的同位素因其质量的差异而发生同位素之间的分馏。例如， ^{18}O 比 ^{16}O 重 12.5%，它们在水的蒸发过程中必然发生分馏，轻的 ^{16}O 富集在蒸气之中，较重的 ^{18}O 则在液体相中富集。稳定同位素在研究地质流体和挥发份中的意义很大，能够用来示踪流体的来源。稳定同位素以其比值相对于标准值表示为 δ 值的形式(表 1.1)。

本书的主体就是讨论上述概括的四类地球化学数据，介绍如何利用它们来识别地球化学过程。此外，第五章介绍了用微量和主要元素地球化学来确定某些火成岩和沉积岩形成时的大地构造环境。第二章讨论了在分析地球化学数据组时遇到的一些特殊的统计学问题，对数据的容许的和不容许的表示方法作了分析和讨论。

在本章里我们讨论 3 项内容：(1)自然界可能的地质过程及其地球化学指纹；(2)野外地质工作和地球化学数据解释的相互关系；(3)当前用于现代地球化学中的分析技术和方法。

第二节 地质过程及其地球化学指纹

本书的一个主要目的就是介绍如何利用岩石地球化学数据来识别岩石形成的地质过程。这一节以图(图 1.1 至图 1.3)和表(表 1.2 至表 1.4)的形式扼要地总结火成作用、沉积作用和变质作用过程的主要地球化学指纹或者特征。这里先作简要的说明，在后继的章节里再做全面的介绍和讨论。表 1.2 至表 1.4 列举了地质过程及其地球化学指纹，标明了后继的章节里哪里可以找到用主要元素或微量元素、放射性成因同位素或稳定同位素判别特定的地质过程的内

表 1.2 后续章节将讨论的火成作用过程的地球化学指纹

	主要元素指纹	微量元素指纹	放射性同位素指纹	稳定同位素指纹
近地表过程				
去气作用				第七章第四节
				第七章第五节
与地下水的相互作用				第七章第三节
岩浆房过程				
分离结晶作用	第三章第三节	第四章二节		第七章二节
		第四章三节		第七章第五节
		第四章七节		
		第四章九节		
混染作用		第四章二节	第六章三节	第七章二节
				第七章第五节
同化混染作用和分离结晶作用	第三章第三节	第四章二节	第六章三节	
		第四章九节		
岩浆混合作用		第四章九节	第六章三节	
开放体系过程(RTF 岩浆房)		第四章二节		
		第四章九节		
液体不混溶作用		第四章五节		
源区过程				
部分熔融作用	第三章第三节	第四章二节		
	第三章第四节	第四章三节		
		第四章九节		
区域溶化		第四章二节		
源区混合作用		第四章九节	第六章三节	第七章二节
源区特征		第四章七节	第六章三节	第七章二节
大地构造环境	第五章二节	第五章二节		
		第五章三节		
		第五章五节		

表 1.3 后续章节将讨论的沉积作用过程的地球化学指纹

	主要元素指纹	微量元素指纹	放射性同位素指纹	稳定同位素指纹
物源区研究				
碎屑沉积物的大地构造环境	第五章第四节	第四章七节		
		第五章第四节		
物源区化学	第五章第四节	第四章三节	第六章二节	
		第四章第四节	第六章三节	
物源区混合作用	第三章第三节			
风化作用	第三章第三节	第四章三节		

续表 1.3 后续章节将讨论的沉积作用过程的地球化学指纹

	主要元素指纹	微量元素指纹	放射性同位素指纹	稳定同位素指纹
搬运和侵蚀作用				
沉积物成熟度	第三章二节	第四章二节		
		第四章三节		
河水化学		第四章三节		
海水化学			第六章三节	第七章二节
				第七章三节
				第七章四节
大气水化学				第七章三节
				第七章四节
沉积过程				
元素在海水中的滞留时间		第四章三节	第六章二节	
		第四章二节		
化学沉积物的沉淀		第四章三节		第七章五节
黑色页岩的沉积				第七章四节
硫酸盐的还原作用				第七章五节
成岩作用		第四章三节		
		第四章二节		
成岩温度				第七章二节
				第七章三节
孔隙水成分				第七章三节
石灰岩的成岩作用				第七章四节

表 1.4 后续章节将讨论的变质作用过程的地球化学指纹

	主要元素指纹	微量元素指纹	放射性同位素指纹	稳定同位素指纹
原岩				
火成的	第三章二节			
沉积的	第三章二节			
构造混合的	第三章三节			
元素的活动性	第三章三节	第四章二节	第六章三节	
		第四章四节		
		第四章八节		
		第四章九节		
		第五章一节		
固态扩散作用				
封闭温度			第六章二节	
温度计				第七章二节
				第七章四节
流体运移				
H ₂ O				第七章三节
CO ₂				第七章四节

容。这样安排可能有助于读者阅读和使用本书。

一、制约火成岩石化学成分的地质过程

从本质上来看，火成岩石的化学成分受其源区的化学成分和矿物成分所制约。熔体的主要元素和微量元素组成由部分熔融过程类型和部分熔融程度而决定，尽管熔体在从源区迁出上侵定位的过程中或许受到很大程度的调整 图 1.1)。火成岩石的放射性成因同位素组成能够准确地限定其源区的性质，因为其初始比值在部分熔融和岩浆房过程中保持恒定。源区的本身成分是曾经发生在源区的各种地质过程共同作用的结果。这对于地幔的研究尤其重要。在过去十年中，通过对幔源大洋玄武岩的同位素研究，我们对地幔动力学的理解已经获得突破性的进展 第六章第三节)

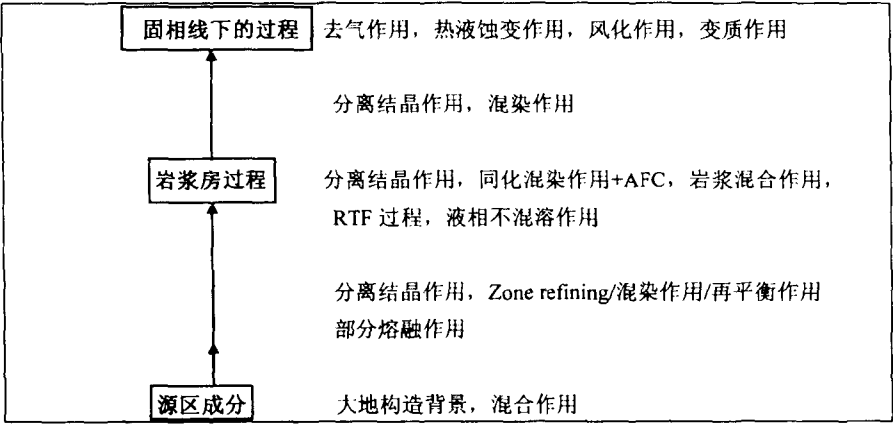


图 1.1 制约火成岩的化学成分的主要过程流程图

大多数岩浆在侵位至地表或近地表之前都经过了岩浆房的渗透作用。岩浆房过程通常要改变由源区经部分熔融作用形成的原始岩浆的化学成分；岩浆房过程包括分离结晶作用、岩浆混合作用、混染作用或者几种这些过程的动力学混合。理解这些不同的过程的化学效应需要完整的地球化学手段，即主要元素和微量元素研究以及放射性成因同位素和稳定同位素成分的分析测定。Hall(1987)和 Wilson(1989)都曾详细地讨论了岩浆房过程。

随着岩浆的侵位或者喷出，火成岩石的化学成分可能受到去气作用或者与流体相互作用而发生显著的变化。火成岩的去气作用主要影响稳定同位素成分，而与流体相互作用可能影响所有的岩石化学成分。理想的情况是，化学分析样品应选择新鲜的火成岩，但是在实际工作中有时难以找到新鲜的样品。例如，大多数采自海底的样品都发生了程度不同的风化作用或者甚至遭受了海水的蚀变作用。许多侵入岩体在其侵位的过程中，首先引起围岩中发生地下热水循环，进而导致火成岩自身发生化学蚀变作用。如以下将讨论的，变质火成岩石与流体相相互作用，其化学成分同样也发生了明显的调整。

二、制约沉积岩石化学成分的地质过程

沉积岩石物源区的化学成分可能是控制沉积岩化学成分的主要因素，尽管随后的过程对它们的化学成分有很大程度的调整 图 1.2)。物源区的化学成分是大地构造环境的函数。风化

条件可能将其指纹留在沉积物中，沉积岩的主要元素研究表明沉积物的化学成分能够反映其风化条件(第三章第三节)。在搬运的过程中，化学成分发生很大的变化。某些微量元素富集于粘土矿物和重矿物中，而另外一些元素分散在富石英的粗粒部分之中。这些过程从很大程度上取决于侵蚀和沉积作用的时间跨度。

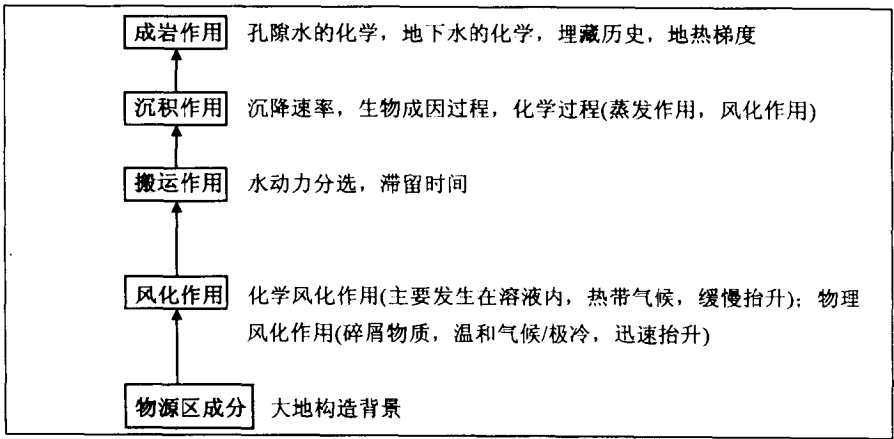


图 1.2 制约沉积岩的化学成分的主要过程流程图

在沉积过程中，化学变化取决于沉积环境；沉积环境受沉降速率控制。化学和生物化学控制元素在海水中的溶解度，海水中的风化和氧化还原条件同样对特殊沉积物来说是重要的制约因素。利用稳定同位素可以很好地研究沉积后的过程。氧和氢稳定同位素是海水类型的重要示踪剂，它们在研究成岩流体中起关键作用。碳和氧同位素可用于石灰岩的成岩作用研究。与温度有关的氧同位素分馏作用能够用来研究成岩过程中的地热梯度，并可以对岩石的埋藏历史进行制约。

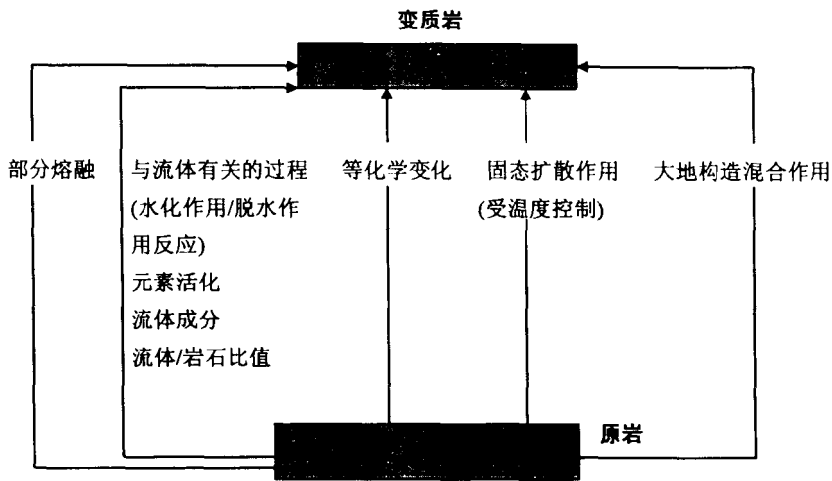


图 1.3 制约变质岩的化学成分的主要过程流程图

三、制约变质岩石化学成分的地质过程

控制变质岩石化学成分的主要因素是变质之前的原岩成分。有时，变质重结晶作用可能是等化学的，但是伴随的化学成分变化是极为常见的现象（图 1.3）。这主要受变质作用过程中流体的运移和热力学条件的控制。变质作用常伴有变形；尤其在高级变质作用中，或许有不同成分的原岩因构造作用而叠置在一起，构成混合比例不同的变质岩石。

在变质作用中，因水化作用和脱水作用反应而出现水的渗入和溢出，促使某些元素被活化转移，引起母岩的化学成分发生变化。这些过程受流体相成分、温度和变质流体与寄主岩的比例等因素所制约。

高级变质作用常伴有含水流体的熔融作用，这种熔体的分离和移出，把原岩分异为成分截然不同的残留体和熔体两个部分。在此种情况下，化学成分变化的特征主要受熔融程度和熔融过程所控制。

在无流体相条件下，变质岩的化学成分变化受固态离子扩散作用控制。这与矿物稳定性和变质反应相对应，它们是变质作用 P-T 条件的函数。

第三节制约岩石地球化学数据的地质因素

验证一个特定的模式或者假说是地球化学研究中最富有成果性的工作。这最终将给出对地质关系清晰的理解。所以，任何成功的地球化学研究都必须建立在对研究区域的地质学的正确认识的基础之上。仅仅进行网格式系统采样，采集大量样品回到实验室进行分析测试，而不了解样品之间的关系以及样品与区域地质的关系，是难以达到地球化学研究的目标的，往往是事倍功半，以失败而告终。利用地质学解释地球化学数据是大家常用的方法。但是，反过来却很少见。如果野外的地质关系没有观察清楚，即便最好的地球化学数据也可能给出模棱两可的解释。所以，我们强调扎实的地质基础是从事岩石地球化学研究工作的前提。再好的地球化学数据自己也不会说话，必须要人来进行解释，从而给出合理的结论。

举个例子来说，考虑一个包括若干个世代的来自不同源区的熔体的混合岩地体。按照网格式系统采样进行的区域研究，这从统计学上似乎是精确的，但是实际上对混合杂岩体的成因只能提供非常有限的信息。在这类研究中所需要做的是，通过适当比例尺的地质填图，查明混合岩地体中各地质单元间的先后时代关系，然后仔细地从一个单元采集典型的样品，这样，就可以研究每个单元内的化学变化特点，比较各单元间的差异，模拟它们的相互关系，解决混合岩地体的成因问题。因此，我们强调地球化学研究必须建立在对地质关系有清楚认识的基础之上。

这种方法自然地导致了地球化学数据具有特定的表达方式，即进行二变量和三变量投影作图。图解的坐标变量取自地球化学数据。讨论这些图解即是本书的基本内容。然而，如果把地质因素考虑进去，那么附加的时间和空间变量也可用于投影作图。显然，在有些情况下，考察沉积剖面化学成分随时间的变化图解可以获取更多的有用信息。此外，研究地球化学数据的空间分布也是很有价值的。根据不同的研究目的，地质研究的尺度可以是微观的，也可以是全球规模的。例如，Hart(1984)描述了在世界地图上地幔铅同位素异常的投影点； Shimizu

等 1982)分析了单个方铅矿颗粒铅同位素成分的分布图。这些不同尺度的研究都具有重要的科学意义，可以说明不同性质的地球化学问题。

第四节岩石地球化学中的分析方法

这一节简单地介绍一下地球化学中常用的实验分析方法。表 1.5 总结了目前常用的地球化学分析技术及其适用的分析元素。下一节将讨论不同的分析方法的优缺点。首先，有必要考虑一下评价一种分析技术优与劣的标准。运用地球化学数据来推测地球化学过程，数据的质量显然是极为重要的。数据质量的好坏可以根据它们的精度、准确度和检测限来进行判断。

表 1.5 XRF, INAA, IDMS, AAS, ICP 和 ICP-MS 可分析的元素

原子序数	原子符号	XRF	INAA	IDMS	AAS	ICP	ICP-MS
1	H						
2	He						
3	Li				*	*	*
4	Be				*		
5	B						*
6	C						
7	N						
8	O						
9	F						
10	Ne						
11	Na	*			*	*	
12	Mg	*			*	*	
13	Al	*			*	*	
14	Si	*			*	*	
15	P	*				*	
16	S	*					
17	Cl	*					
18	Ar						
19	K	*			*	*	
20	Ca	*			*	*	
21	Sc	*	*			*	*
22	Ti	*			*	*	
23	V	*			*	*	
24	Cr	*	*		*	*	

续表 1.5 XRF, INAA, IDMS, AAS, ICP和ICP-MS 可分析的元素

原子序数	原子符号	XRF	INAA	IDMS	AAS	ICP	ICP-MS
25	Mn	*			*	*	
26	Fe	*			*	*	
27	Co	*	*		*	*	
28	Ni	*	*		*	*	
29	Cu	*			*	*	
30	Zn	*			*	*	
31	Ga	*					
32	Ge	*					
33	As	*					
34	Se						
35	Br						
36	Kr						
37	Rb	*		*	*		*
38	Sr	*		*	*	*	*
39	Y	*				*	*
40	Zr	*				*	*
41	Nb	*				*	*
42	Mo						
43	Tc						
44	Ru		*				
45	Rh						
46	Pd		*				
47	Ag		*				
48	Cd						
49	In						
50	Sn	*					
51	Sb						
52	Te						
53	I						
54	Xe						
55	Cs	*					*
56	Ba	*			*	*	*
57	La	*	*	*		*	*
58	Ce	*	*	*		*	*
59	Pr					*	*
60	Nd	*	*	*		*	*

续表 1.5 XRF, INAA, IDMS, AAS, ICP 和 ICP-MS 可分析的元素

原子序数	原子符号	XRF	INAA	IDMS	AAS	ICP	ICP-MS
61	Pm						
62	Sm	*	*	*		*	*
63	Eu		*	*		*	*
64	Gd		*	*		*	*
65	Tb		*				*
66	Dy		*	*		*	*
67	Ho					*	*
68	Er			*		*	*
69	Tm		*				*
70	Yb		*	*		*	*
71	Lu		*	*		*	*
72	Hf		*				*
73	Ta		*				*
74	W						
75	Re		*				
76	Os		*				*
77	Ir		*				
78	Pt		*				
79	Au		*				
80	Hg						
81	Tl						
82	Pb	*		*	*		*
83	Bi						
84	Po						
85	At						
86	Rn						
87	Fr						
88	Ra						
89	Ac						
90	Th	*	*	*			*
91	Pa						
92	U	*	*	*			*

精确度是指分析测试的可靠性。它是指测试方法的可重复性，由进行同一样品的重复测定而确定。精度的限制因素是使用装置的计数统计学。精度可用变化系数来定义，即 100 乘标准偏差除以平均值 (Till, 1974)，也称为相对标准偏差 (Jarvis 等, 1989)。然而，一个常用的

办法就是用方程把平均值与标准偏差联系起来(Norman 等, 1989)。区分给定分析时间的精度(重复性)与经过几天或者几个星期的分析精度(再现性)对研究也是很有帮助的。

准确度是指测定值与真值的接近程度。事实上,确定真值很困难,但是一般可参照地球化学参考标准的推荐值(见 Govindaraju, 1984; Abbey, 1989)。当然,可以获得精确的而不是真实的测定结果。对多数地质研究来说,精度比准确度更重要,因为假设分析数据由同一个实验室测定,岩石化学成分的相对差异可用于推断地球化学过程。

检测限是指能够被测试方法检测到的最低浓度。它是元素背景相对信号的函数(Norrish 等, 1967)。

下面简单介绍目前地球化学中常用的主要分析及测试方法。

一、X 射线荧光光谱(XRF)

X 射线荧光光谱(XRF)是目前用于分析岩石样品的主要元素和微量元素最常用的方法。XRF 的适用性很广,能够分析 80 多种元素,检测的浓度范围可以从 100%变化到几个 ppm。它是一种快速的分析方法,能在相对较短的时间里进行大量的精确分析。XRF 的主要缺陷就是不能分析比钨(原子序数=11)轻的元素。Norrish 等(1977), Tertian 等(1982), Williams(1987)和 Ahmedali(1989)很好地评述了 XRF 分析方法。

X 射线荧光光谱的原理是基于用 X 射线激发样品,使之产生二次 X 射线;样品中的元素具有特征的二次 X 射线波长。参照校正标准,并对仪器误差和样品的成分对其二次 X 射线发射的效应进行适当的校准,二次 X 射线的强度就可用来确定元素的浓度了。利用探测器测定 X 射线的能量和强度,X 射线可被检测出来而不必分成不同的频率。这种方法称为能量-色散 X 射线荧光,目前用于常规的微量元素分析测试和研究(Potts 等, 1990)。

典型岩石样品的 XRF 分析涉及两种不同形式的岩石样品制备方法:岩石粉末压片用于微量元素分析(Leake 等, 1969)和由岩石粉末与亚硼酸锂或者四方硼酸盐(lithium metaborate or tetraborate)熔融制成玻璃片用于主要元素分析(Norrish 等, 1969; Claisse, 1989)。测定主要元素只用一个 X 射线管,而测定微量元素则需一个或者多个 X 射线管。X 射线管极为精制,为了保持其使用寿命应尽量少换动。因此通常的做法是在几个星期或几个月时间内分析成批的样品,以便获得成批的数据。

二、中子活化分析(INAA 和 RNAA)

中子活化分析是一种灵敏的和多用途的岩石分析方法,主要用于微量元素分析,能同时测试大量元素而不损坏样品。目前有两种分析方法:仪器中子活化分析(INAA)和放射化学中子活化分析(RNAA)。前者用岩石或矿物粉末样品,后者涉及元素的化学分离处理。可分析的元素如表 1.5 所示,Muecke(1980)详细地描述了中子活化分析方法。

在仪器中子活化分析中,大约 100 毫克岩石或矿物粉末样品和标样一起放置在中子反应堆中,用中子流照射样品和标样长达 30 小时。中子流照射使样品中的元素产生新的短寿命的放射性成因同位素,它们发生 gamma 辐射。从 gamma 辐射的特征可以识别特定的同位素,辐射的强度与其同位素的含量成正比。为了测量不同半衰期的同位素,用 gamma 射线谱仪按设定的间隔(几小时、几天和几周)测量受中子照射的样品和标样,进行重叠谱线的校正,并与

同时分析的标样对比，就可确定元素的浓度。中子活化分析方法对稀土元素、铂族元素和许多高场强元素 特别敏感。

当样品元素浓度低于 2ppm 时，在用 gamma 射线谱仪测量之前，要对受中子照射的样品进行化学分离。这种方法叫做放射化学中子活化分析(RNAA)，具有显著提高灵敏度的优点。

三、等离子光谱(ICP)

等离子光谱(ICP)是较新的测试技术，在地球化学中具有巨大的潜力。原则上， ICP 方法能够测试周期表中的大多数元素，具有低检测限，精度可达若干个数量级，测定迅速的优点；样品制备后，一个完整的分析只需约两分钟。Walsh 和 Howie (1980)以及 Thompson 等 (1983) 对该方法及其应用做过全面的介绍。

等离子光谱 ICP)是一种火焰温度(6000K~10000K)技术。它同样也是溶液技术，利用标准的硅酸盐溶样，制备好的样品溶液由喷雾器喷出呈雾状导入氩等离子体中。等离子实际上是由高频特斯拉火花点火，氩原子流通过一个无线电频率箔的导热进行加热。在氩等离子体中，样品中的大量原子和离子被激发而发射出特征的谱线。用光电倍增管检测这些谱线，并与校正线比较，将其强度转换成浓度。

四、原子吸收光谱(AAS)

原子吸收光谱(AAS)基于观察原子对电磁辐射的吸收。每种元素发生原子化时，吸收的可见光的波长是一定的。所以，原子吸收光谱仪由原子化设备、光源及探测器组成。在样品发生原子化作用过程中，作为原子吸收的结果，探测器对光线的反映能够被校准，对 ppm 水平的元素含量是十分敏感的。先制备样品溶液，通过喷雾器把溶液喷成雾状，在乙炔空气或者乙炔-氧化二氮火焰上发生原子化。Price (1972)详细描述了这种方法。利用 AAS 进行硅酸盐分析时受到两个方面的限制。一是样品必须制备成溶液，其次每次只能测定一个元素。但是，通过安装多转台灯座，后一种限制可以部分得到克服。

表 1.5 列举了 AAS 能够方便地测试的元素。例如，除 P 以外， AAS 能够测定所有的主要元素，并且具有 Na, K, Mg 和 Ca 的检测限极低的优点。用样品的同一溶液测定所有的主要元素已经有许多方法 虽然测定每一个元素都必须换相应的阴极灯(管)用 AAS 也能分析微量元素，例如，Ba, Be, Co, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Rb, Sr, V 和 Zn 等。

AAS 难以和 XRF 及 ICP 这样的较快的硅酸盐分析方法相比拟。然而， AAS 设备及其运转相对比较便宜，它在以下 3 个方面有其特殊的用途。

(1) 测定 Be 和 Li 这样的轻元素；由于它们的原子量太轻， XRF 不能测试。

(2) 从土壤或水系沉积物中浸取的过渡元素的常规测定。这一分析方法常常用于地球化学勘查中。

(3) 用 AAS 进行非常规的微量元素测定，例如将样品置于石墨炉中进行原子化。这样可以检测含量非常低的元素，而其它分析技术难以做到这一点。

五、质谱方法

质谱方法是测量同位素比值的最有效的方法。在质谱分析之前，必须要对样品的待测元

素进行化学分离。将制备好的样品放入质谱中，用电子气体源轰击气体样品或者在由高熔点金属制成的灼热灯丝（固体源）使样品气化，将待测元素转化为带电的离子。带电的离子束被加速沿着一个弯曲的管道，通过强电磁场，这样就可以按照质量的差异分离出质量不同的同位素。质谱技术使较轻的离子以较小的曲率半径发生偏转。对两个或多个质量数的同位素信号进行定量地检测，就可计算同位素比值。气体源质谱用于稳定同位素研究和氡同位素地质研究，而固体源质谱用于地质年代学 and 同位素地质学应用研究(Rb-Sr, Pb-Pb, U-Pb 和 Sm-Nd)，以及用同位素稀释进行微量元素分析。

1. 同位素稀释质谱法 (IDMS)

同位素稀释质谱法 (IDMS)是所有微量元素分析技术中最精确和最灵敏的方法，尤其适合测量浓度很低的元素。Henderson 和 Pankhurst(1984)介绍了这种技术，IDMS 的特点是把一种同位素示踪剂或“稀释剂”加到样品中，稀释剂含有已知浓度的特定元素，其同位素组成也是已知的。若把已知数量的稀释剂和已知数量的样品混合，确定了混合物的同位素的比值，那么就可计算出待测样品的元素浓度。

IDMS 对测定低浓度的 REE 丰度特别有效，但是有 4 个稀土元素(Pr, Tb, Ho, 和 Tm)，它们只有一种同位素，不能用此方法测定。IDMS 的主要缺点是费时、昂贵，因此通常用来校准其它比较快的分析方法。

2. 等离子光谱质谱法(ICP-MS)

ICP-MS 是从等离子光谱发展起来的一种相对新的测试技术(Date 等, 1989)。ICP-MS 日益成为非常重要的测定微量元素和同位素的分析手段，因为它具有非常低的检测限和良好的精度及准确度。将少量的样品制成的单一溶液，可用 ICP-MS 分析很多元素。从等离子体中把待测元素离子取出，通过针壁大小的孔洞泵入真空系统，经离子透镜聚焦，进入质谱进行分析。

3. 火花源质谱法(SSMS)

火花源质谱法 (SSMS)是在地球化学中运用的比较少的分析方法，但是已经用于分析微量元素。Taylor 和 Gorton(1977)介绍过 SSMS; Kronberg 等 1988 以及 Jochum 和 Hofman(1989)讨论了它的用途。SSMS 能够同时测定大约 40 种微量元素，具有高灵敏度，检测限低达 1ppb~10ppb，用样少，当运用同位素稀释技术($\pm 2\% \sim 5\%$)时还有高精度及高准确度的特点。样品与石墨混合，制成圆柱状电极。在两个样品电极之间产生真空放电。用位于质谱聚焦平面上的质量光板检测分析元素。分析质量谱，由光板上的谱线黑度确定离子的强度，达到分析其含量的目的。

六、电子探针分析 (EMPA)

电子探针分析 (EMPA)的原理与 X 射线荧光光谱十分相似，只是前者是用电子束而不是 X 射线激发样品而已。通过分析二次 X 射线的波长，相对于标样记录峰的面积，用适当的模型进行校正，将峰的强度转换成浓度 (Long, 1967)。能量-色散电子探针分析利用一个能量对强度谱（而非波长-强度谱），可以同时测定感兴趣的元素。

电子探针分析 (EMPA)主要用于矿物的主要元素分析，但也可用于熔融岩石（玻璃）样品的主要元素分析。EMPA 不是用来分析微量元素的仪器。它的主要优点是具有优良的空间分辨率，可以用电子束直径为 1~2 μm 进行分析。这意味着可以分析极其小的样品面积。岩石样品

的常规分析局限于天然的和合成的玻璃样品。在这种应用中，常用非聚焦的电子束，以减小玻璃非均匀性问题。硅酸盐玻璃的电子探针分析在实验岩石学中具有特殊的重要性，但是很少利用电子探针进行岩石粉末的熔融片的主要元素分析。Staudigel 和 Bryan(1981)报道了这种应用给出的结果接近于 XRF 分析的结果。Bender 等 (1984)列举了利用直径为 $35\mu\text{m}$ 电子束分析玄武岩玻璃成分的标准偏差为： SiO_2 (0.30%)， Al_2O_3 (0.16%)， TiO_2 (0.04%)， FeO (0.15%)， MgO (0.05%)， CaO (0.20%)， Na_2O (0.05%)。利用长的计数时间和精确的背景测量，电子探针分析的检测限可能延伸到微量元素的范围 (Merlet 等, 1990)，但这种应用实例并不多见。

七、离子探针分析 (IMPA)

在 60 年代后期，离子探针分析 (IMPA) 技术得到了商业化的发展，但是它在地球化学领域的应用还是最近 10 年的事情。离子探针把质谱的高精度和准确度与电子探针的细微空间分辨率有机地结合起来。它用于当前的地质年代学、稳定同位素地球化学和微量元素分析研究，以及矿物的元素扩散研究。Reed (1989) 和 Hinton (1990) 评论了离子探针分析方法及其应用。高度聚焦的氧离子束轰击一定面积的样品（通常直径 $20\sim 30\mu\text{m}$ ），致使二次离子的发射。离子化作用过程，也称作溅射过程，离子束将样品表面钻成一个小孔洞。用二次离子质谱 (SIMS) 分析样品的同位素组成。然而，把二次离子谱与硅酸盐的成分联系起来是相当复杂的，为了解决这些问题，在发展离子探针技术及其在地球科学中的应用方面花费了大量的人力、财力和时间。可以预见，IMPA 技术在地球化学领域的应用具有广阔的前景。

第五节 选择适当的分析技术

在地球化学中选择何种分析技术完全取决于待解决的问题的性质。了解需要测定哪些元素，它们的浓度大约为多少，需要什么样的分析精度，这些都是很重要的。此外，还需考虑诸如要测定多少样品，达到的分析速度，这也和要解决的问题有关系。

进行主要元素的分析测试可以选择 XRF 或者 ICP。对于 XRF 分析，样品必须制成熔融玻璃片；在 ICP 分析中，样品必须制成溶液。ICP 法极其迅速，而 XRF 则较为精确 (Thompson 和 Walsh, 1983)。

分析微量元素有许多方法可供选择，如 XRF, INAA, RNAA, AAS, ICP, IDMS, SSMS, ICP-MS 首要的问题是要分析哪些元素。XRF 和 ICP 法的用途最广，可以分析广泛的元素，并且具有良好的精度和较低的检测限。然而，XRF 不能分析比钠轻的元素，只得用 AAS 或者 ICP 法测量那些较轻的元素。分析低浓度的样品需要低检测限的分析方法，如 INAA, RNAA, IDMS 和 SMSS。对于稀土元素，IDMS 虽然是最精确的分析方法，但是很费时、成本高且有些稀土元素不能分析。RNAA 同样能够精确地分析低浓度的元素。当前运用的其它方法在分析之前需要通过离子交换法进行 REE 分离，ICP (Walsh 等, 1981; Zachmann, 1988; Roelands, 1988) 和 XRF (Robinson 等, 1981) 都能给出良好的分析结果。

同位素比值分析常用质谱方法，近来也有许多利用离子探针分析 (IMPA) 的例子。

第六节岩石地球化学数据中的误差来源

分析结果出现误差和偏差可能存在许多原因，以下作一些简单的介绍。

一、污染

在样品制备过程中的污染可能是地球化学分析中产生偏差的主要来源之一。碎样过程中或者由前一个样品的交叉污染或者碎样设备本身带来的污染，是造成污染的主要原因。不过，交叉污染可以通过仔细清洁制样设备和用待粉碎的样品来预先污染制样设备，这样便可以消除交叉污染。在样品的粉碎过程中，污染能够通过研磨表面的性质来控制。对于要求高精度的分析样品，粉碎应该在玛瑙研磨设备内进行，但是这种设备是精细的和昂贵的。此外，甚至玛瑙偶尔也会引起污染(Jochum 等，1990)。碳化钨是一种常用的研磨材料，用它制成粉碎盒或者环形研磨机粉碎样品，会引起相当大的钨污染和明显的 Co, Ta 和 Sc 污染及微量的 Nb 污染(Nisbet 等，1979; Hichson 等，1986; Norman 等，1989; Jochum 等，1990)。另外，W 的谱线叠加到其它元素上，造成其浓度的假象的增加，除非能够识别这种谱线叠加，以消除其影响。铬钢材料会引起相当大的 Cr 和 Fe 的污染，中度的 Mn 和微量的 Dy 的污染；高碳钢会引起显著的 Fe, Cr, Cu, Mn, Zn 和微量的 Ni 的污染(Hichson 等，1986)。

其它的污染源是来自天然的，如：样品粘少量的地下水或海水溶液的沉淀薄膜。在粉碎样品之前，这种污染可以通过用 1M 浓度的 HCl 溶液浸泡样品碎块得以消除。在溶解和制备样品的过程中，不纯的化学试剂甚至超纯的化学试剂也可能是引起污染的重要原因。要了解这种污染的程度，可以通过分析用于样品制备的稀释剂中的化学试剂本身，确定“本底”的成分。

二、校准

以上介绍的分析方法，除采用质谱测定外，浓度测量都需相对于已知浓度的标样或者相对于校准曲线依据已知成分的标样作出的曲线而进行的。用于建立校准曲线的标样或者是超纯的化学试剂，或者是可靠的分析样品和国际有关组织推荐的标准样品(Govindaraju, 1984; Abbey, 1989)。在这两种情况下，标样都是用最精确的分析方法测定的。显然，最终的分析精度取决于用来校准的标样的精度，以及分析过程引入的系统误差。

三、峰的叠加

用于地球化学中的大多数分析技术，除质谱外，都试图把岩石或矿物样品的待测元素与其它元素分离开来。因此，存在谱线或者峰的干扰的可能性，即由于存在于样品中的其它元素的次要峰叠加的影响，造成测定值虚假的增高。所以，在分析结果校正时，必须计算和消除这些干扰效应。

四、岩石地球化学数据的误差检验

通过分析已有可靠的分析样品和国际推荐的标准样品，来检验实验室测试的地球化学数据的误差。了解已发表的数据的误差往往比较困难，除非作者给出了国际标准样品的测定值。我们在进行科研时，一定要注意这个问题。

第二章 岩石地球化学数据的处理方法

第一节 引言

在过去的 20 年~30 年中，已经建立了大量的数学方法进行地球化学数据的统计学处理。但是，也有些文献警告地球化学界某些统计学方法不够严格。而另一些文章涉及改进统计学的技巧，提供更适用于处理一些特殊性质的地球化学数据的统计学方法。然而，不幸的是，存在这样一个趋势，即地球化学数据统计学处理的整个课题似乎是专门留给那些“专家”去做的，结果造成这些文献的大部分被多数地球化学家所忽视。导致这种局面的部分原因是这些论文发表在数学地质专刊上。然而，另一个原因是数学地质学家发表论文的目的似乎是为了与数学家交流，而不是与地球化学家交流。无论原因如何，其结果是在长时期内，地质统计学家按照他们自己的方式研究他们自己的问题，似乎与地球化学不相干，因而地质统计学虽在发展，但并没有引起地球化学界足够的注意。

因此，本章的目的就是要吸引地球化学家对地质统计学家同行们的某些研究工作的重视，在表达和解释地球化学的内容中评价他们的工作。但是，这并不是要对应用于地球化学中的统计学作完整评述，要做到这一点又得写一本书了（如 Le Maitre, 1982; Rock, 1988a); 这里只讨论直接用于本书的某些统计学内容。表 2.1 给出本书要用的统计学术语的简要定义。

我们要认识到，在分析地球化学数据时，需要考虑的中心问题是地球化学数据是一种非同寻常的数据。成分数据被表示为整体的一部分，如百分比或者 ppm。这些数据由于是不受制约的数据，所以不能与相同类型的统计分析相吻合。大家知道，计算机软件包通常并不是为地球化学数据的特殊性而专门设计的。地球化学数据的特殊性引起了所有种类的将标准统计学技术应用于地球化学中的不吻合问题。

第二节 平均值

在地球化学数据的总结表中，地球化学家常用“平均值”表示他们的数据。另外，在与平均岩石的对比研究中，平均值也是非常有用的。例如，大洋中脊玄武岩和球粒陨石的平均值经常被用来作为微量元素研究中的标准化数值。在分析化学中，也用平均值，例如，利用几次测量数值的平均值作为最后的测定值。

然而，Rock (1987a, 1988b) 已经注意到，地球化学家经常用来计算平均值的方法的理由实际上是不充分的。最常见的是算术平均值，并用标准偏差作为数据分布的度量。几何平均