第六章　微量元素地球化学

☆微量元素地球化学基本理论

☆岩浆过程中微量元素的定量分配模型

☆稀土元素地球化学

☆微量元素的地球化学示踪作用

是研究微量元素在地球及其子系统中的分布特征、共生组合及化学演化规律的一门　　。它根据系统的特征和微量元素的特性，阐明它们在地球系统中的分布和分配，在自然体系中的性状以及在自然界的运动过程和演化历史

微量元素可以作为地质—地球化学作用的示踪剂，其特色之处就是能近似　　地解决问题，使实际资料与模型设计结合起来

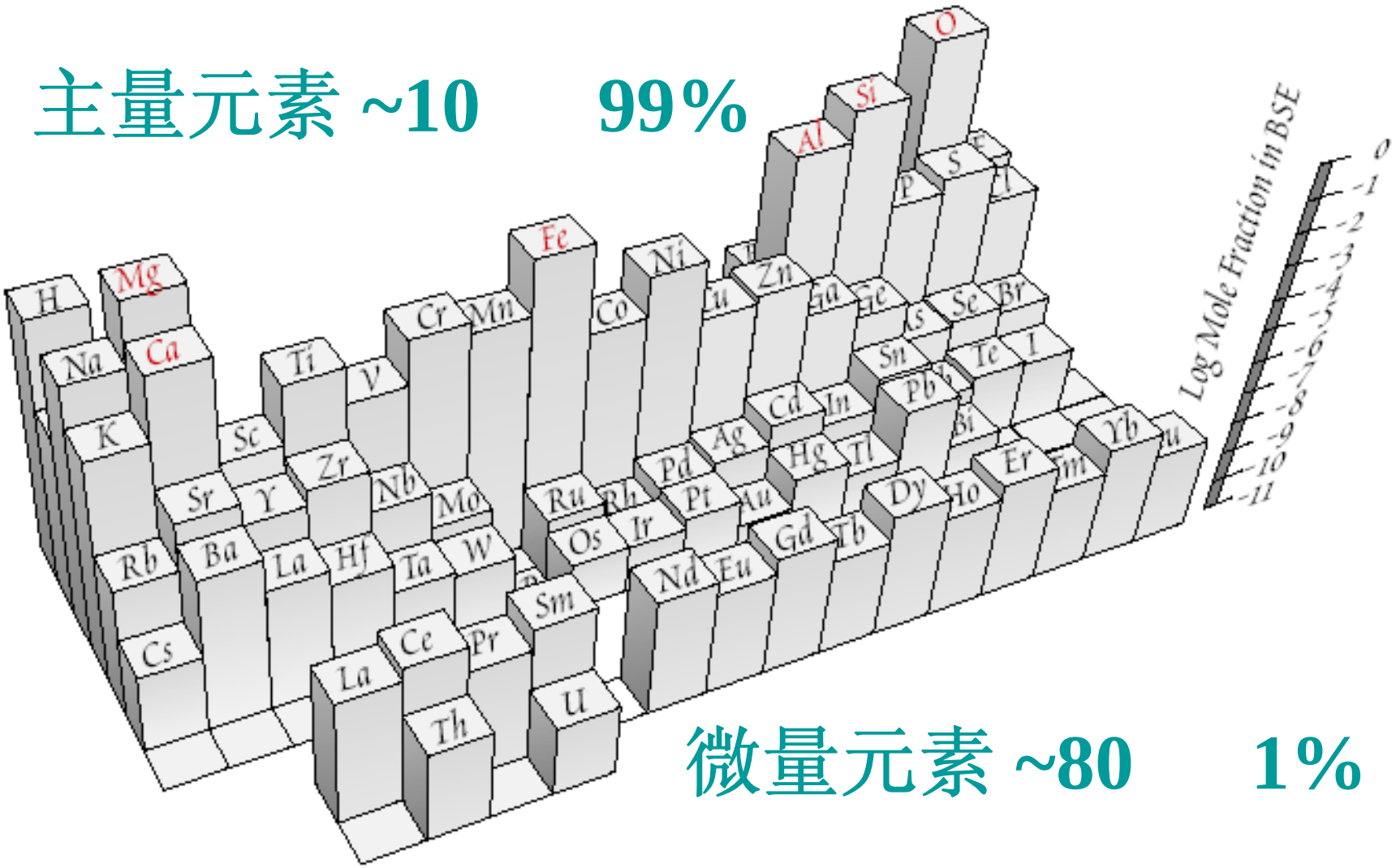
对微量元素而言，尽管它们常常在地球化学体系中有相对较小的丰度，但它们所提供的地球化学演化信息却比一些主要元素更为丰富！

1.许多微量元素在地球化学体系中的浓度变化常常很大

灵敏度大

2.微量元素种类多，选择余地大

主量元素 ~10　　99%



微量元素 ~80　　1%

3.微量元素反映地质信息的灵敏度高-“地球化学指纹”

不同的地球化学体系，往往有不同的微量元素（或同位素）组成，是微量元素地球化学示踪的理论基础

第一节：微量元素地球化学基本理论

相对主量元素而言，把地球化学体系中含量低于**0.1%**的元素，称为微量元素

相对的概念

不作为体系中任何相的主要化学计量组分存在的元素

在所研究的地球化学体系中，其浓度低至其地球化学行为服从稀溶液定律（亨利定律），

对体系的物理和化学性质不构成明显影响的元素

如何把握微量元素的定义？

- 相对于主量元素而言（相对概念）
- 在体系的矿物相中不计入化学计量式的组分
- 不影响所在体系的物理/化学特性
- 近似服从亨利定律（核心）

微量元素在矿物中的存在形式：

1. 吸留带内，晶体快速生长过程中，吸附在晶体表面的微量物质来不及离开晶体表面被新生长的晶体所包裹（不占晶格位）

2. 在主晶格的间隙缺陷中

3. 大多数情况，以类质同象形式进入固溶体

主量元素

微量元素　　浓度极低　不能形成独立矿物

自身及矿物晶体化学性质和环境物理化学条件控制　服从稀溶液定律

戈尔德斯密特类质同像法则

林伍德电负性法则

晶体场理论

分子轨道学说

量子力学、量子化学

上述理论主要用于定性解释元素行为，不能进行定量描述！

20世纪80年代以来，地球化学应用能斯特定律来定量认识微量元素在共存相中的分配

能斯特（Nernst）分配定律

表述：在一定的温度和压力条件下，微量元素在两相平衡分配时其浓度比为常数（K_D）

K_D称为分配系数，或称能斯特分配系数

微量元素在两相中可以形成液态或固态的稀溶液，这样，它们在相I和相II中化学势分别为

$$\mu_{\mathrm{I}} = \mu_{\mathrm{I}}^{\theta} + RT\ln(\alpha_{\mathrm{I}})$$

$$\mu_{\mathrm{II}} = \mu_{\mathrm{II}}^{\theta} + RT\ln(\alpha_{\mathrm{II}})$$

根据热力学原理，当各相处于平衡时，任一组分在各相中的化学势应该相等，即：$\mu_I=\mu_{II}$

因此有：$$\mu_I^0 + RT\ln(\alpha_I) = \mu_{II}^0 + RT\ln(\alpha_{II})$$

整理后得到：

$$RT[\ln(\qquad\qquad)] = \mu^0{}_I - \mu^0{}_{II}$$

进一步变换：$$\frac{\alpha_{II}}{\alpha_I} = e^{(\mu_I^0-\mu_{II}^0)RT}$$

由于$\mu^0{}_I$和$\mu^0{}_{II}$是常数，R是气体常数，故在一定的T、P下，$$\frac{\alpha_{II}}{\alpha_I} = 常数 = K_D$$

K_D称为微量元素在相I和相II之间的分配系数

K_D与元素浓度没有关系，但与T、P及体系中主量元素浓度有关

在一定的T、P条件下，K_D为常数

可以依据K_D建立地质温压计（如：当两相为凝聚相时，K_D受压力影响较小，反而与温度关系紧密）

$a_i = \gamma b_i$（浓度足够低时，$\gamma \approx 1$，则$a_i \approx b_i$）

分配达平衡时微量元素 *i* 在各相间的化学势相等，其活度（a_i）正比于其摩尔浓度（b_i）

对稀溶液而言，微量元素在两相中的活度系数 γ_{I}和 γ_{II}为1，故微量元素在两相中的分配系数可表示为：$K_D = \frac{X_{II}}{X_I} = \frac{C_{II}}{C_I}$

$\mu_I^o > \mu_{II}^o$, $\frac{X_{II}}{X_I} = K_D > 1$, 微量元素更多地进入相*II*

$\mu_I^o < \mu_{II}^o$, $\frac{X_{II}}{X_I} = K_D < 1$, 微量元素更多地进入相*I*

$\mu_I^o \approx \mu_{II}^o$, $\frac{X_{II}}{X_I} = K_D = 1$, 微量元素在两相中含量相等

复合分配系数

Ni在橄榄石和斜方辉石中可以替换主量元素**Mg**，故**Ni**在两矿物相间的复合分配系数表达为：

$$K_{Ni}=(Ni/Mg)_{ol}/(Ni/Mg)_{Opx}$$

体系中元素的总分配系数（D）

$$D = \sum_{i=1}^{n} K_D^i \omega_i$$

其中，K_D^i为某元素在各矿物相与熔体相之间的分配系数，ω_i为对应矿物在岩石体系中的质量分数。

分配系数的测定

地球化学研究中，分配系数多指平衡体系中微量元素在固相(常为结晶相)和熔体相(常为快速冷却的基质或平衡熔体)的分配，即两相中微量元素的浓度。为了获得平衡的两相中微量元素的浓度，进而计算分配系数，目前常用采用的方法有两种：　　和　　。

直接测定法

直接测定地质体中两平衡共存相的微量元素浓度，再按能斯特分配定律计算出分配系数。如：通过测定火山岩中斑晶和基质，或测定现代火山熔岩流中的矿物与淬火熔体（玻璃）以及测定岩石中的共存矿物。
目前应用最广泛的是斑晶-基质法，火山岩中斑晶代表熔体结晶过程中的固相，基质或淬火熔体代表熔体相-岩浆，两相中微量元素比值即为该元素的分配系数。





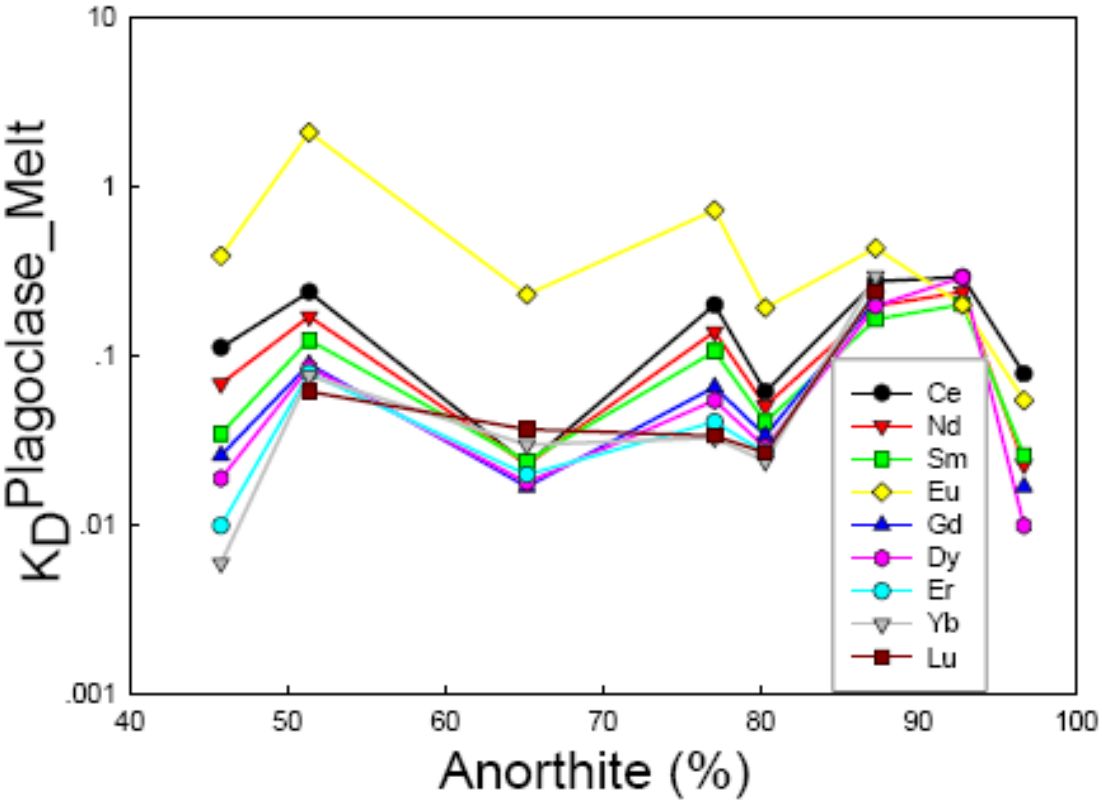
实验测定法

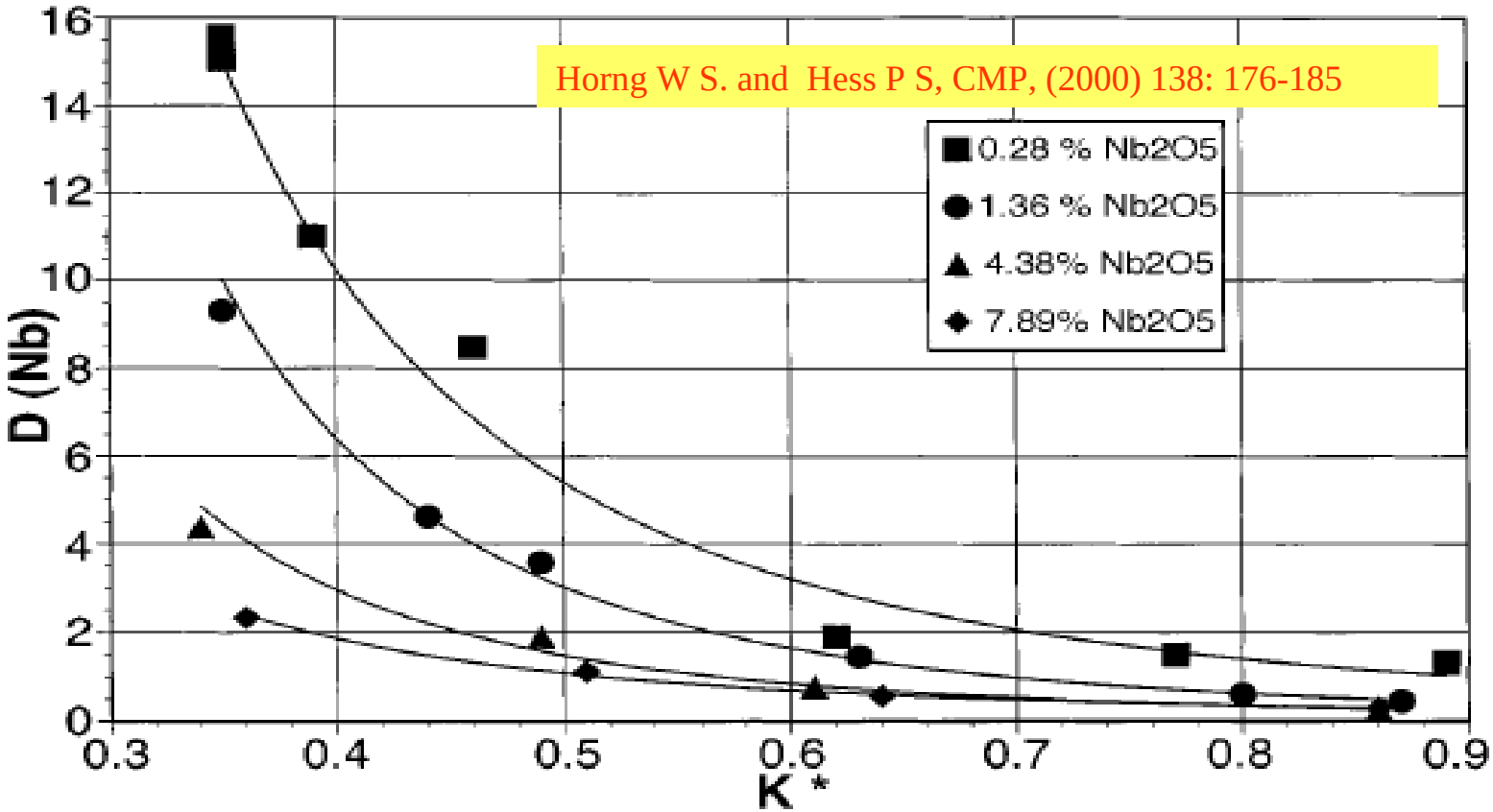
用化学试剂人工合成不同成分（与天然岩浆成分相似）熔体物，或直接采用天然物质（如拉斑玄武岩）作为实验初始物。在控制的温压条件下，使之结晶形成矿物与熔体，或两矿物之间达到化学平衡。将实验体系淬火后，测定微量元素在两相中的浓度，再计算分配系数。

分配系数的影响因素

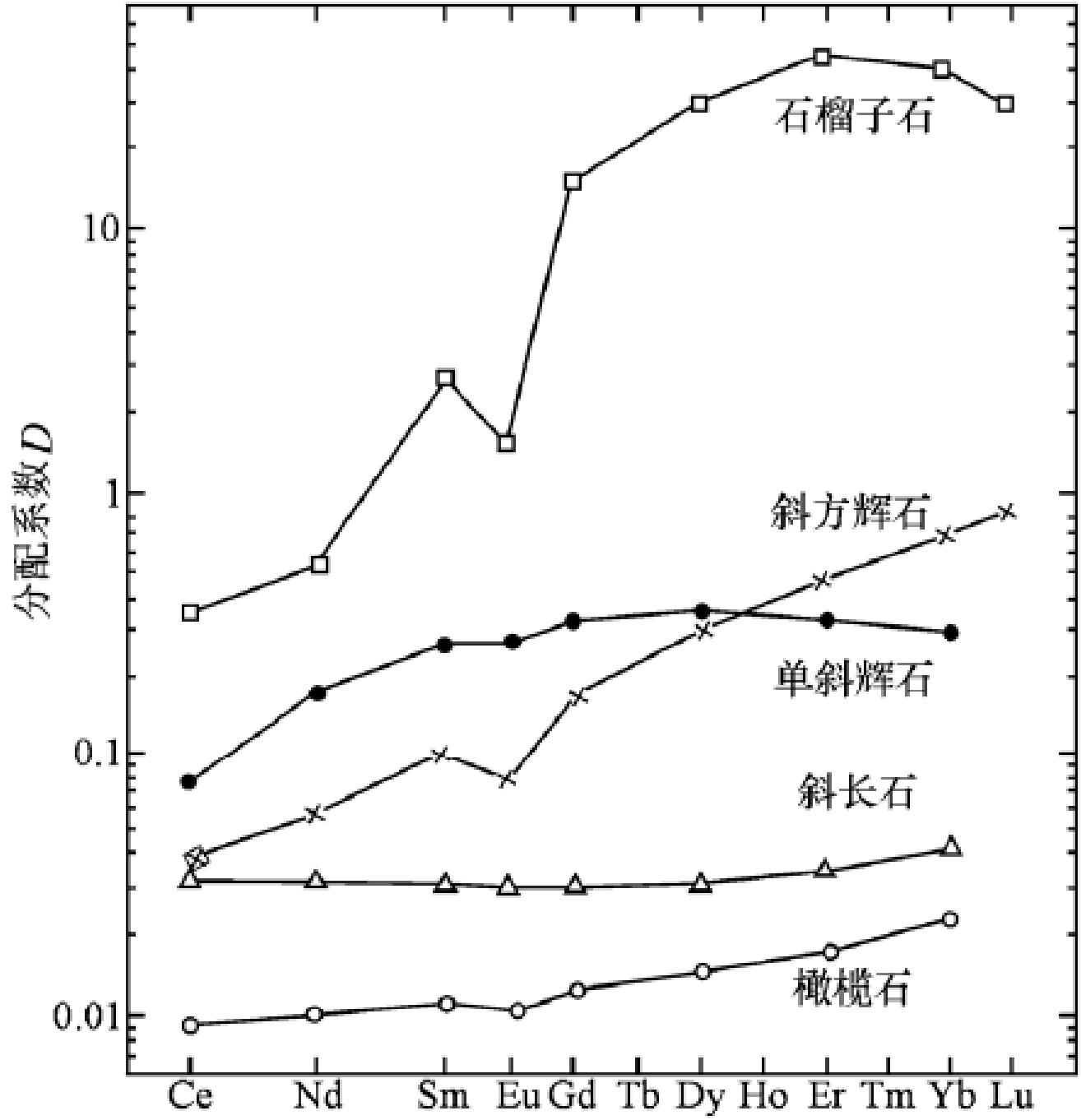
-
-
-

1.体系的组成


10
1
.1
.01
.001
40
50
60
70
80
90
100
K_DPlagoclase_Melt
Anorthite (%)
Ce
Nd
Sm
Eu
Gd
Dy
Er
Yb
Lu

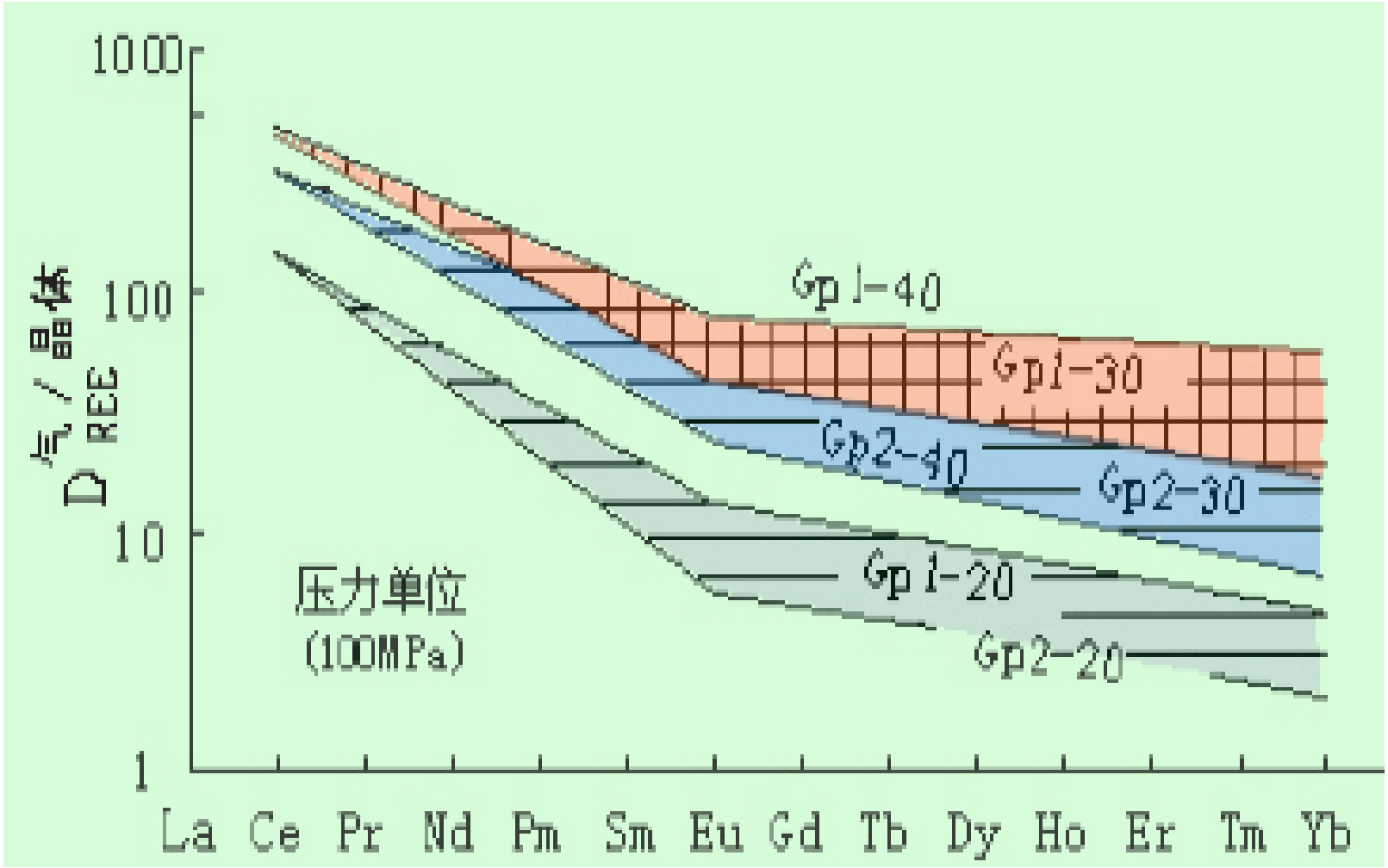


$K^* = K_2O/(K_2O + Al_2O_3)$摩尔数之比


分配系数D
10
1
0.1
0.01
石榴子石
斜方辉石
单斜辉石
斜长石
橄榄石
Ce
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu

2.温度

3.压力


1000
100
10
1
D 岩/晶体 REE
Gp1-40
Gp1-30
Gp2-40
Gp2-30
Gp1-20
Gp2-20
压力单位
(100MPa)
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb

分配系数的地球化学应用

第二节：岩浆过程中微量元素的定量分配模型

- 部分熔融过程中的微量元素分配模型
- 分离结晶过程中的微量元素分配模型

平衡部分熔融：

为了能够推导出微量元素在产生的熔体中的浓度与部分熔融程度的关系，需作如下假定:

（1）在整个部分熔融过程中微量元素在固相和液相之间的总分配系数始终保持不变;

（2）整个熔融过程中残余固相中各矿物相对形成熔体的贡献比例保持不变。

基于以上假设，在平衡部分熔融过程中，微量元素i在固相和熔体相中的浓度可由质量平衡关系获得：

$$C^i_o = F\,C^i_L + (1-F)C^i_S$$

式中：

C^i_o 是微量元素i于熔融作用发生前在固相母岩中的含量

C^i_L 是微量元素i在熔融过程中在熔体中的含量

C^i_S 是微量元素i在熔融过程中在残余固相中的含量

F 是部分熔融程度，即形成的熔体占母岩的重量百分比例，它反映部分熔融的程度。F值由0→1表明熔融程度不断增大。

实际上部分熔融可以看作微量元素在残余固相和熔体相之间的分配过程，可以用总分配系数D^i表示：

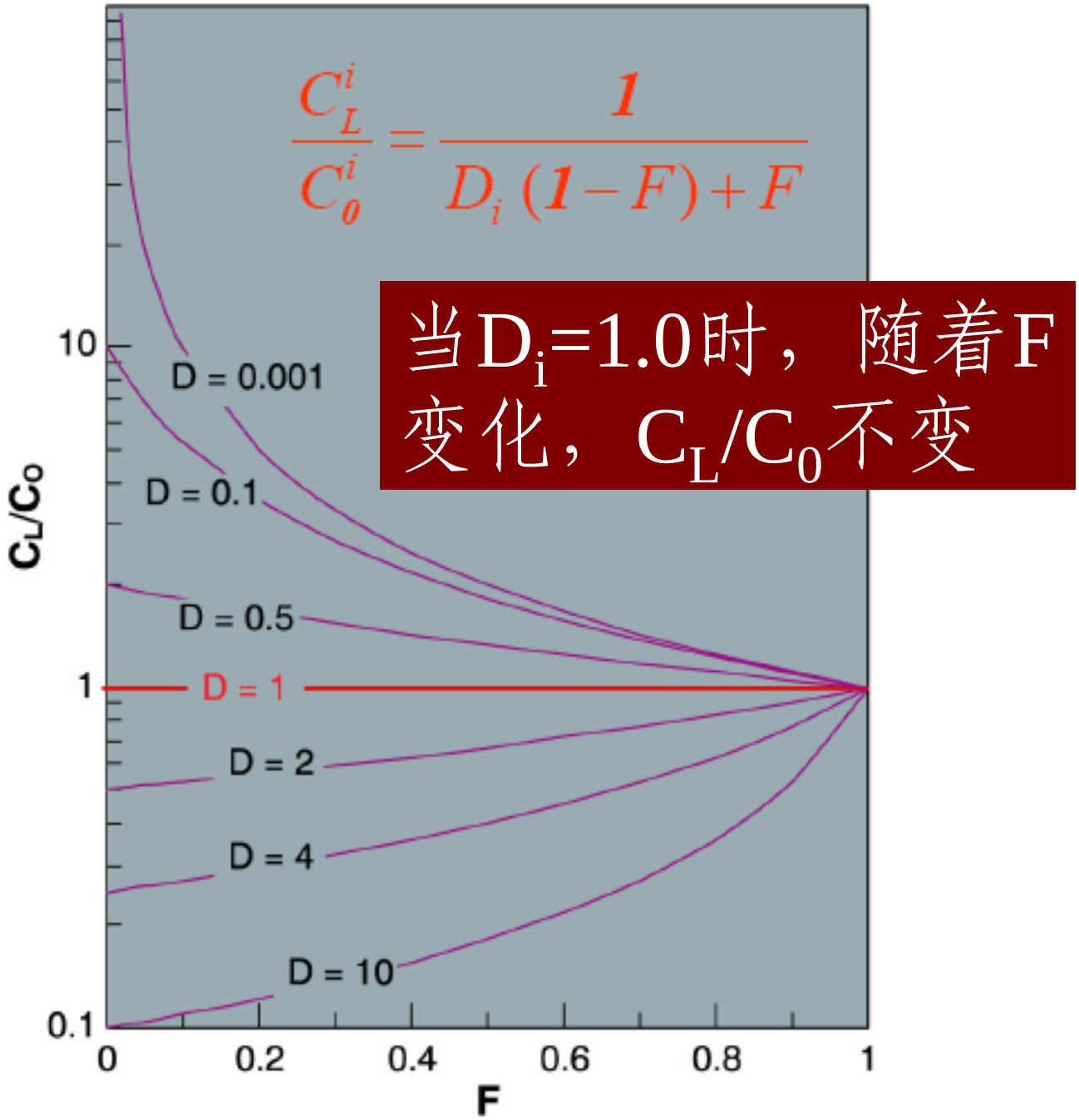
$$D^i=(C^i_S/C^i_L)$$

将C^i_S代入 $C^i_o=F\ C^i_L+(1-F)\ C^i_S$

得到平衡部分熔融模型的表达式为：

$$\frac{C_L^i}{C_0^i}=\frac{1}{D_i\,(1-F)+F}$$

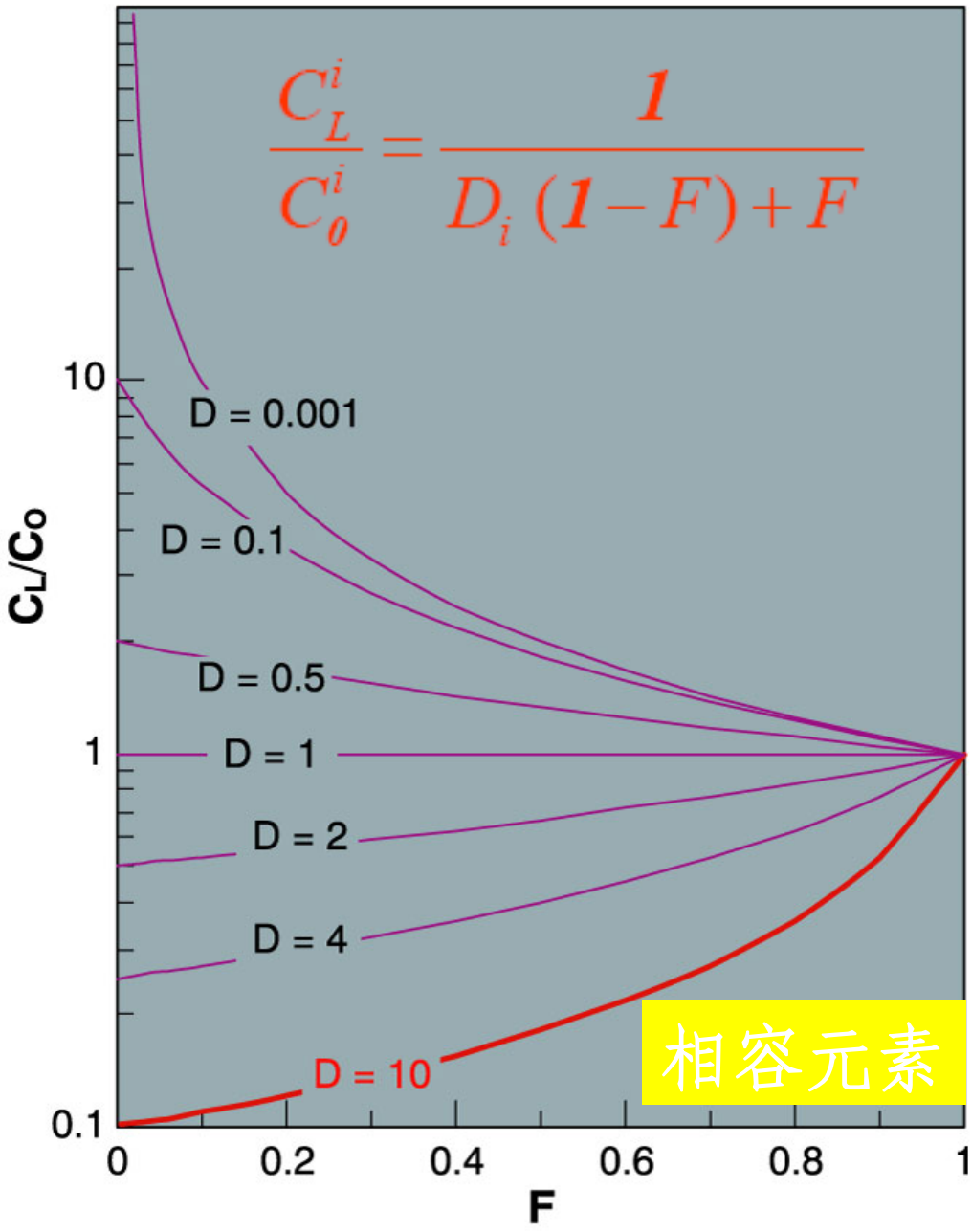
该模型涉及到母岩C^i_o和熔体C^i_L两相中微量元素浓度


$\frac{C_L^i}{C_0^i} = \frac{1}{D_i(1-F)+F}$
当D_i=1.0时，随着F变化，C_L/C_0不变
10
1
0.1
C_L/C_0
D = 0.001
D = 0.1
D = 0.5
D = 1
D = 2
D = 4
D = 10
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
F

当D_i>>1.0时，元素表现出相容性。

相容元素在部分熔融的熔体中发生贫化，特别是低度部分熔融。

贫化的速度随F的增大呈现出变缓的特征。



不相容元素

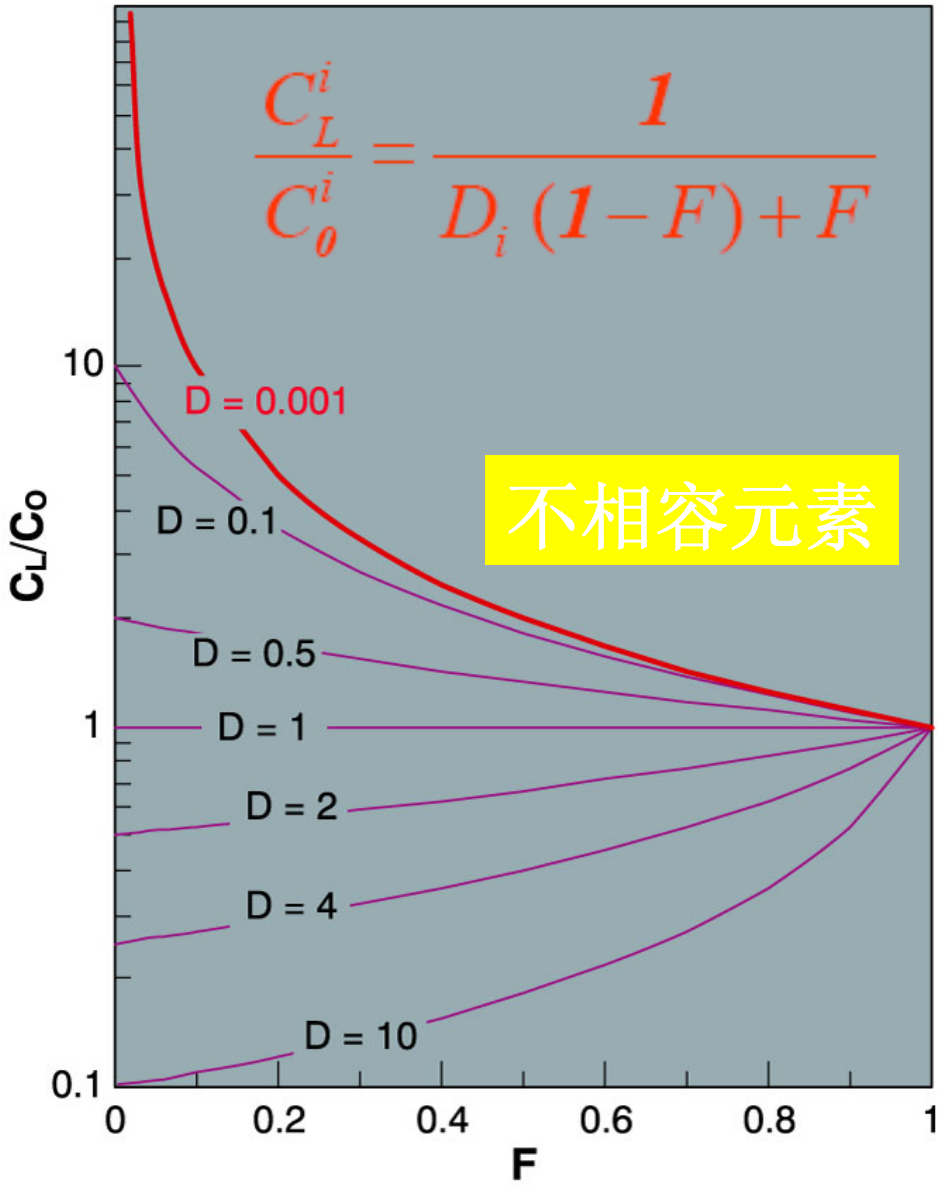
☆极大量富集在初始产生的极少量熔体中

☆随着F增加，富集程度减弱

☆其最大的富集浓度不能超出D=0的曲线，当D=0，$C^i_L/C^i_0=1/F$

应用意义：

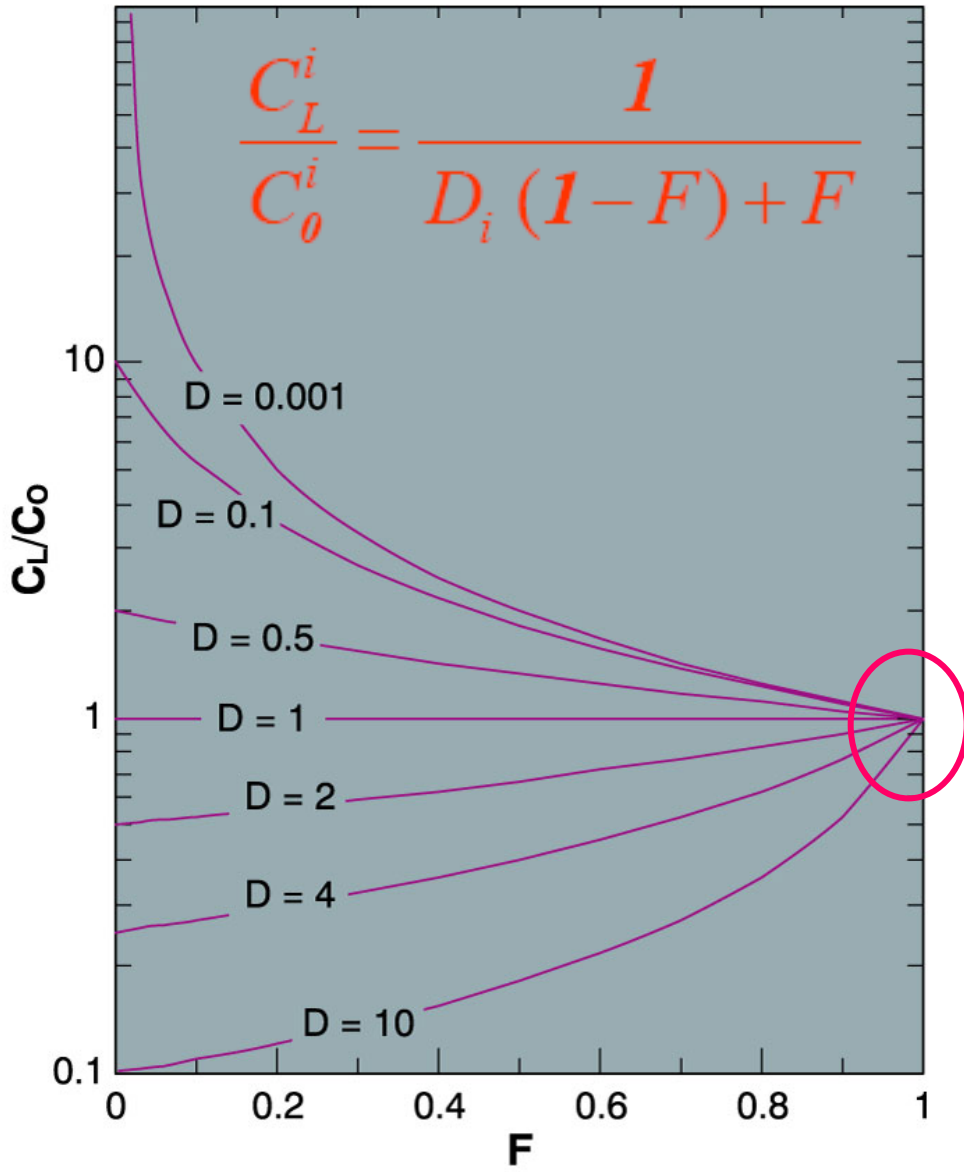
如果知道一个强烈不相容元素在岩浆和源岩中含量，就可以估算部分熔融程度F



当F→1时

$C^i_L/C^i_o=1$

岩石全熔，即熔体中所有元素的浓度与母岩中该元素的浓度趋于一致。

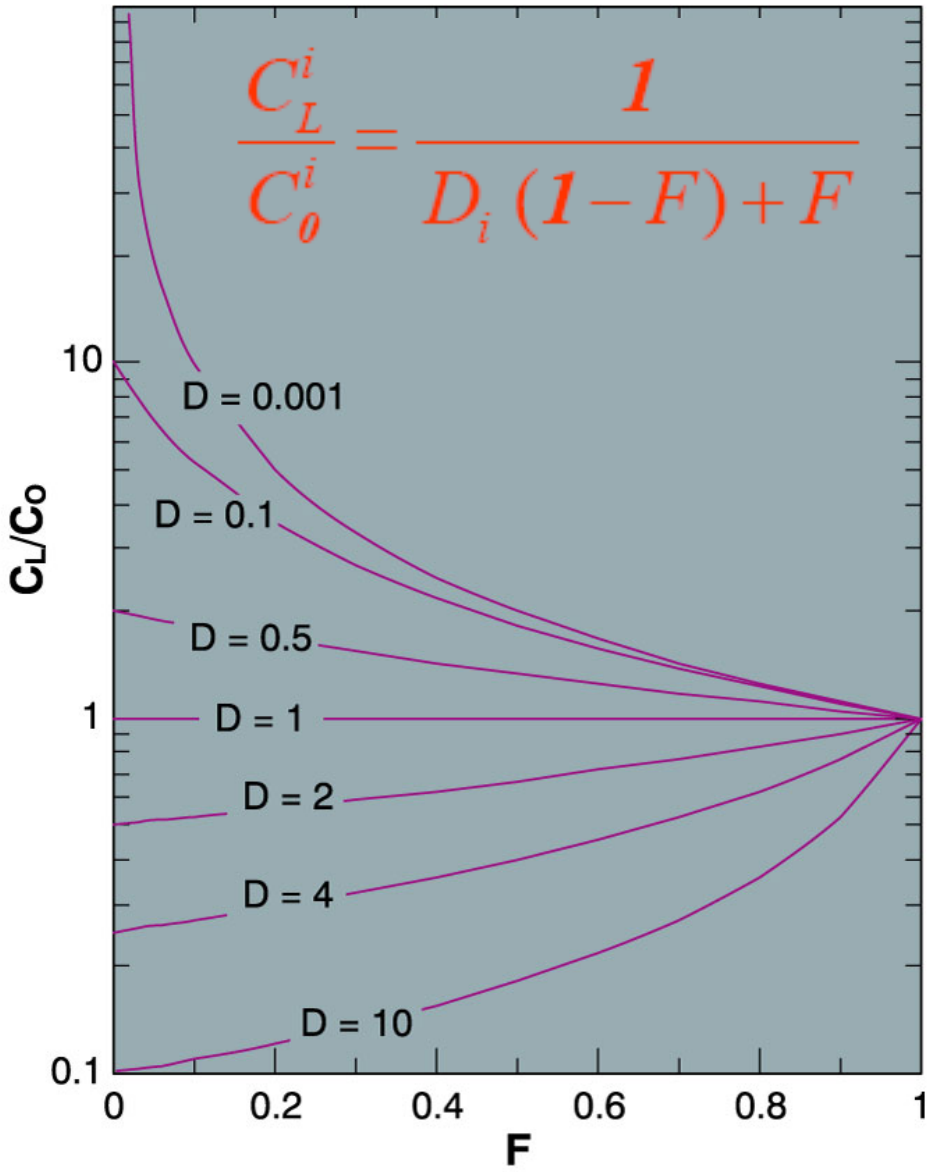


当F→0（部分熔融很小），

$C^i_L/C^i_o \rightarrow 1/Di$，即微量元素在所形成的熔体中的富集或贫化程度最大。随着F的增大，则熔体中微量元素的富集和贫化程度逐渐减少。

应用意义：

如果知道C_L 和岩浆起源于一个低度部分熔融过程，有D_i，就可以估算此元素在源区（C_0）中的含量。



岩浆结晶过程元素分配的定量模型

矿物从熔体中结晶的过程主要有下列两种：

其一，矿物与熔体只是表面平衡，其原因是微量元素在晶体中的扩散要比在熔体中慢得多，使得微量元素在晶体边缘和晶体核部分布不均一，导致晶体边部总与熔体达到平衡，而晶体内部不与熔体平衡，所以晶体与熔体只是表面平衡。

其二，矿物晶体与熔体始终保持平衡，并且产生的晶体无环带-平衡结晶（非常少见）

不平衡结晶过程（瑞利分馏）

瑞利分馏定律：

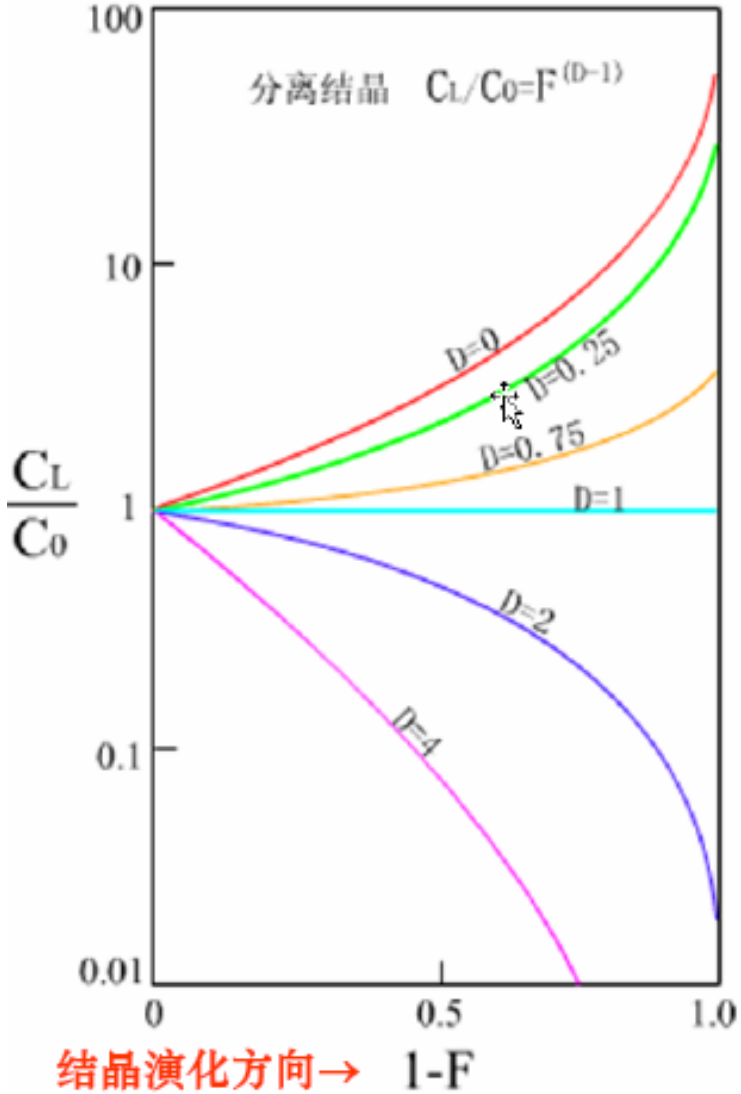
瑞利分馏定律:

$$C_L^i = C_0^i \cdot F^{D_i - 1}$$

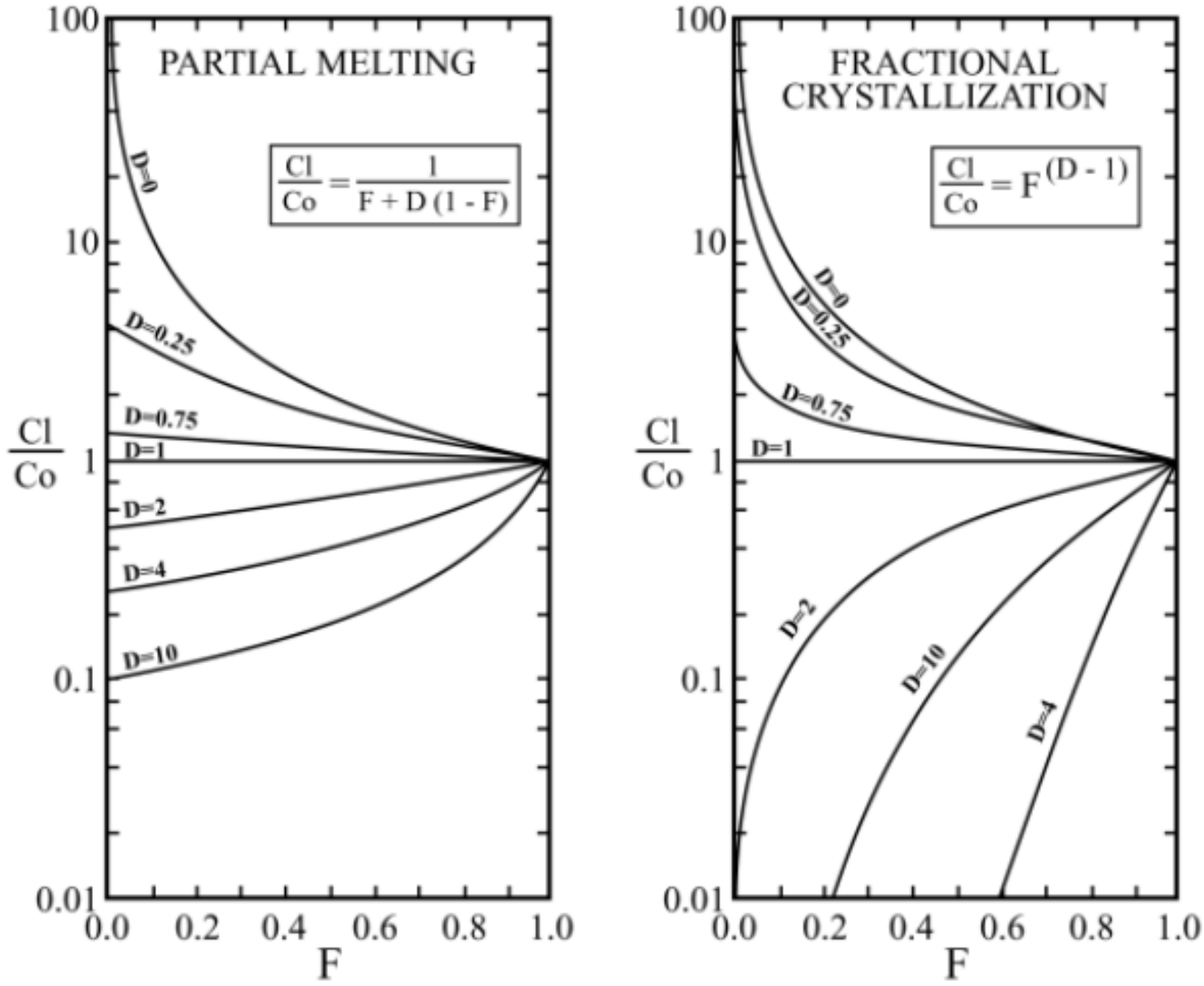
F=1　刚开始结晶

F=0　完全结晶

$$C_L^i = C_0^i \cdot F^{D_i - 1}$$



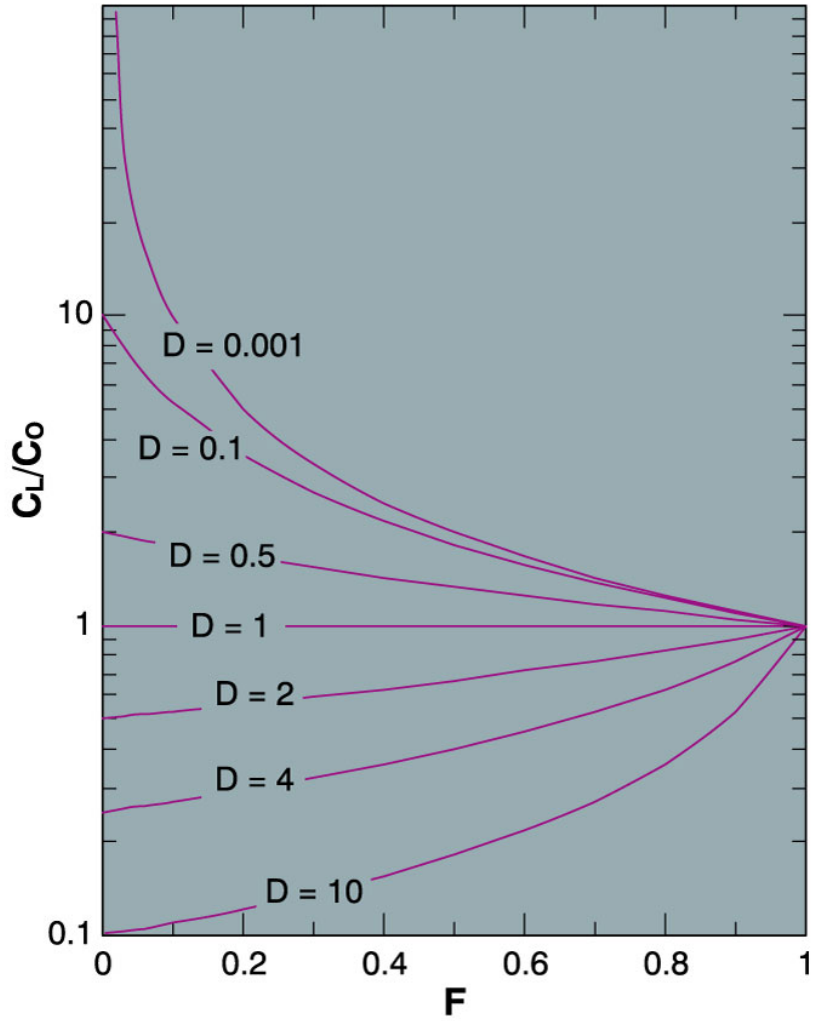
岩浆结晶过程中分配系数与微量元素在熔体中浓度的关系


PARTIAL MELTING
$\frac{Cl}{Co} = \frac{1}{F + D(1 - F)}$
D=0
D=0.25
D=0.75
D=1
D=2
D=4
D=10
Cl/Co
F
100
10
1
0.1
0.01
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
FRACTIONAL CRYSTALLIZATION
$\frac{Cl}{Co} = F^{(D - 1)}$
D=0
D=0.25
D=0.75
D=1
D=2
D=10
D=4
Cl/Co
F

平衡结晶过程

$$C_L^i = C_0^i \cdot \frac{1}{D_i(1-F)+F}$$

$C_L^i/C_0^i=1/\ [D_i(1-F)+F]$



元素分配定量模型研究的意义

1）定量分析元素的集中与贫化程度

2）对分析成矿作用具有理论意义

3）可分析岩浆源区的化学特征及岩石成因

岩浆成岩过程的鉴别

据微量元素分配系数的研究对成岩过程进行鉴别。

固-液相分配系数高的相容元素，如Ni，Cr等，在分离结晶作用过程中浓度变化很大，但在部分熔融过程中变化缓慢。

固-液相分配系数低的微量元素，如Ta-Th-La-Ce等（超岩浆元素），它们总分配系数很低，近于零，与0.2-0.5（多数情况下岩石部分熔融的F值上限）比较可忽略不计。在部分熔融过程中这些元素浓度变化大，但在分离结晶作用过程中变化缓慢。

固-液相分配系数中等的微量元素，如HREE-Zr-Hf等（亲岩浆元素），它们的总分配系数与1比较可忽略不计。

在批次部分熔融过程中

强不相容元素(H-Highly incompatible element)和中等不相容元素(M-Moderation incompatible element)的浓度可整理表示为

$$C^H_L \approx C^H_O / F$$ （强不相容元素）

$$C^M_L \approx C^M_O / (D^M + F)$$ （中等不相容元素）

其中

$$\frac{C_L^i}{C_0^i} = \frac{1}{D_i(1-F)+F}$$

第三节
稀土元素地球化学

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
镧	铈	镨	钕	钷	钐	铕	钆	铽	镝	钬	铒	铥	镱	镥

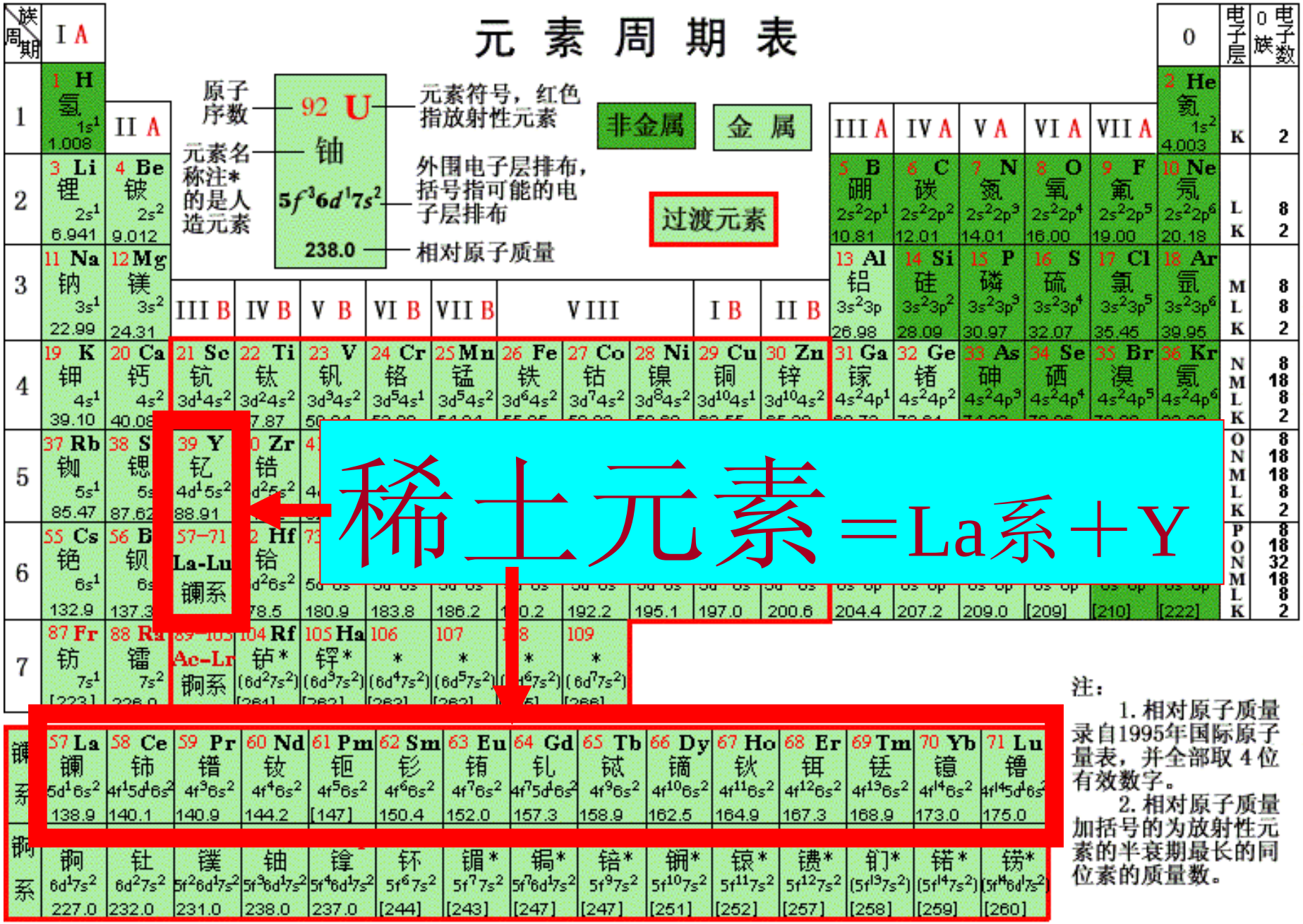
- 稀土元素是一组微量元素的总称，在周期表中占据同一位置。因此，稀土元素具有极为相似的化学性质，在地质作用过程中具有相对统一的地球化学行为。

- 稀土元素属不相容元素，在不同的源岩性质和构造背景下，稀土元素具有不同的地球化学特征，可对地质事件进行示踪。

- 除在岩浆形成过程稀土元素组成能受到明显影响外，后期的地质事件对其组成的影响相对有限，因此可较稳定地记录岩石形成时的地球化学信息。

- 稀土元素在三大岩类中分布普遍，可广泛地应用于各类岩石的地球化学研究之中。

元 素 周 期 表



注：

1. 相对原子质量录自1995年国际原子量表，并全部取 4 位有效数字。

2. 相对原子质量加括号的为放射性元素的半衰期最长的同位素的质量数。

稀土元素的共性：

(1)它们的原子结构相似

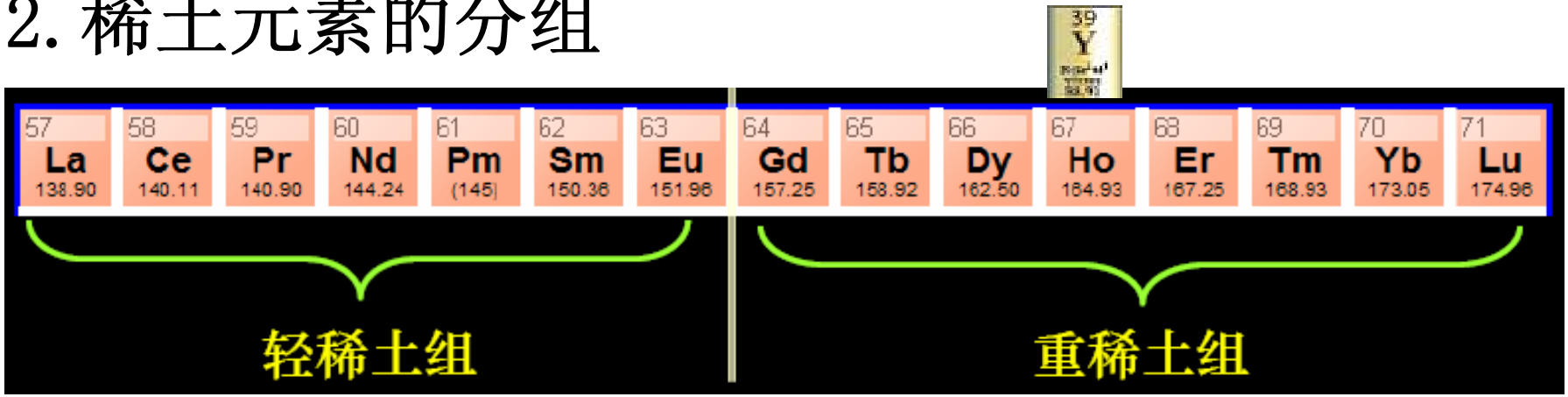
(2)离子半径相近**(REE^{3+}**离子半径**1.06Å-0.84 Å**）

(3)它们在自然界密切共生

（一）稀土元素的主要地球化学性质

1.为什么称为稀土元素

2. 稀土元素的分组



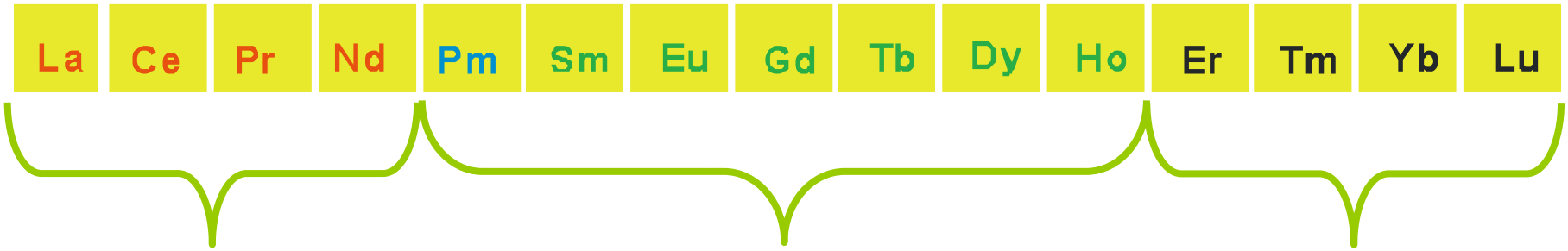
两分方案

轻稀土

重稀土

2. 稀土元素的分组





三分方案

四分方案：

铈组：La,Ce,Pr　　钐组：Nd,Pm,Sm,Eu

铽组：Gd,Tb,Dy　　钇组：Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Y

3. REE的亲和性、键性及价态

- REE在任何地质体中都倾向于成组出现，他们具有亲石性（亲氧性），属于高度不相容元素。但在一些副矿物（如锆石、磷灰石和独居石等）中会发生富集。
- REE是强的正电性元素，在结合性质上以离子键性质为主，只含有极少的共价成分。
- REE最外层的电子构型相同，易失去6s亚层上的两个电子，然后丢失1个5d(或4f)电子(5d或4f电子在能量上接近6s电子)。因此，REE大都呈+3价，但Ce和Eu有变价。

变价的Eu

∮ Eu的$4f^7$最稳定，当它仅失去6s层上两个电子，呈Eu^{2+}时，在能量上比Eu^{3+}稳定，因此在自然界中Eu可以呈+2价分布。

$$Eu^{3+} + e \longrightarrow Eu^{2+} \quad (\text{还原反应，} Eh_0 = -0.43 \text{伏特})$$

∮ Eu^{2+}与Ca^{2+}晶体化学性质相似，容易取代Ca^{2+}，使Eu^{2+}脱离REE^{3+}整体，而单独活动。因此，在岩浆结晶早期的结晶斜长石中含较高的Eu^{2+}，而出现“正Eu异常”，对应残余熔体则表现出“负Eu异常”。

变价的Ce

∮ Ce具有不稳定的$4f^2$电子层结构，加上其最外层的2个电子，Ce可形成+4价的离子而获得能量上的稳定。因此，自然界中Ce可呈+3和+4两种价态。

$$Ce^{3+} \longrightarrow Ce^{4+} + e \text{ (氧化反应，} Eh_0 = 1.61 \text{伏特)}$$

∮ 当铈以Ce^{4+}存在时，其化学性质与其它+3价的REE出现差异，导致Ce与其它REE之间不同程度的分离，形成Ce异常

∮ Ce的氧化比Eu的还原在能量上要求高，只有在极为还原的条件下才会发生Ce的氧化。

（二）稀土元素的分配系数

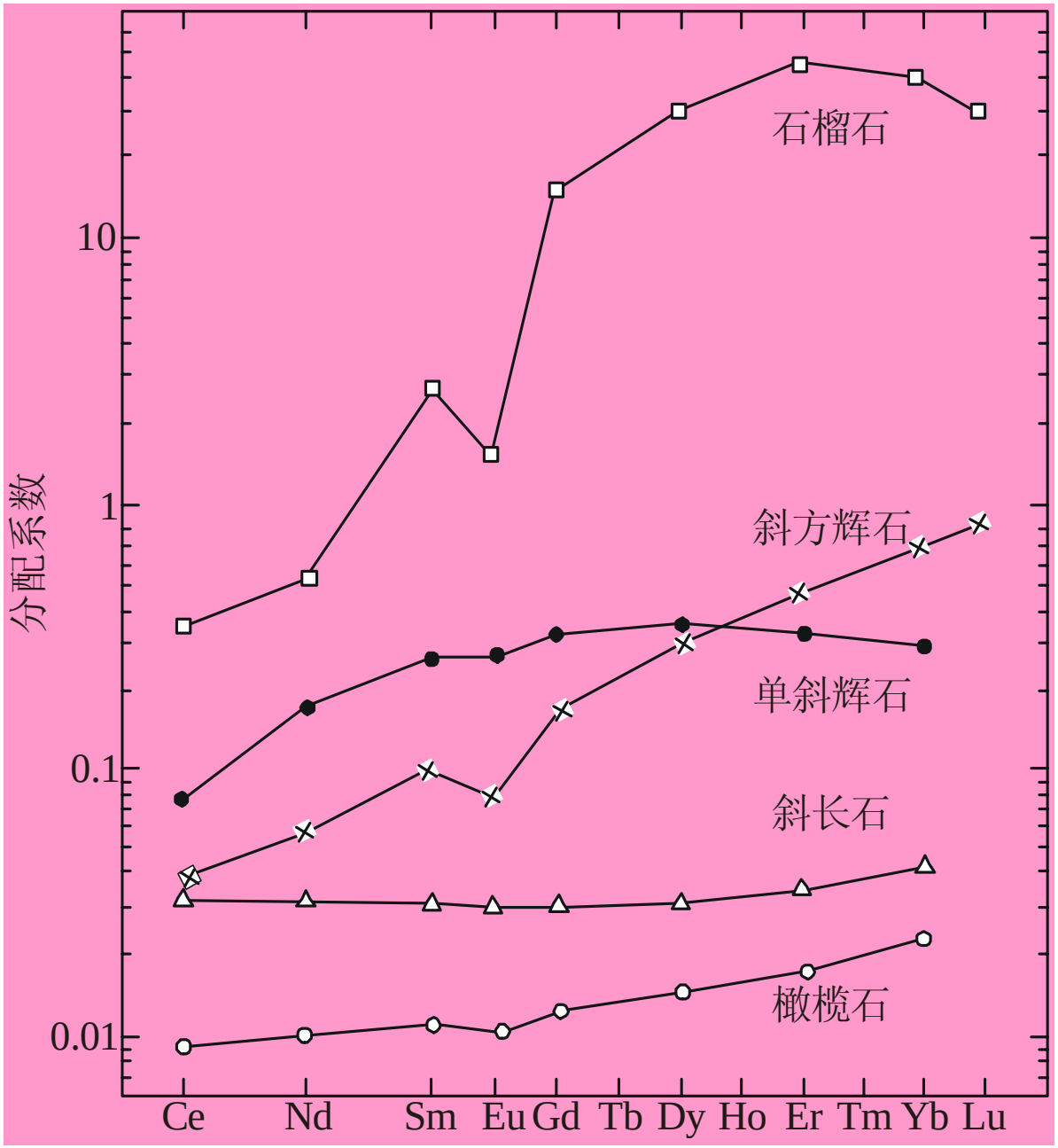
不同矿物相对稀土元素的组成模式控制主要是稀土元素在这些矿物中分配系数的差异引起。

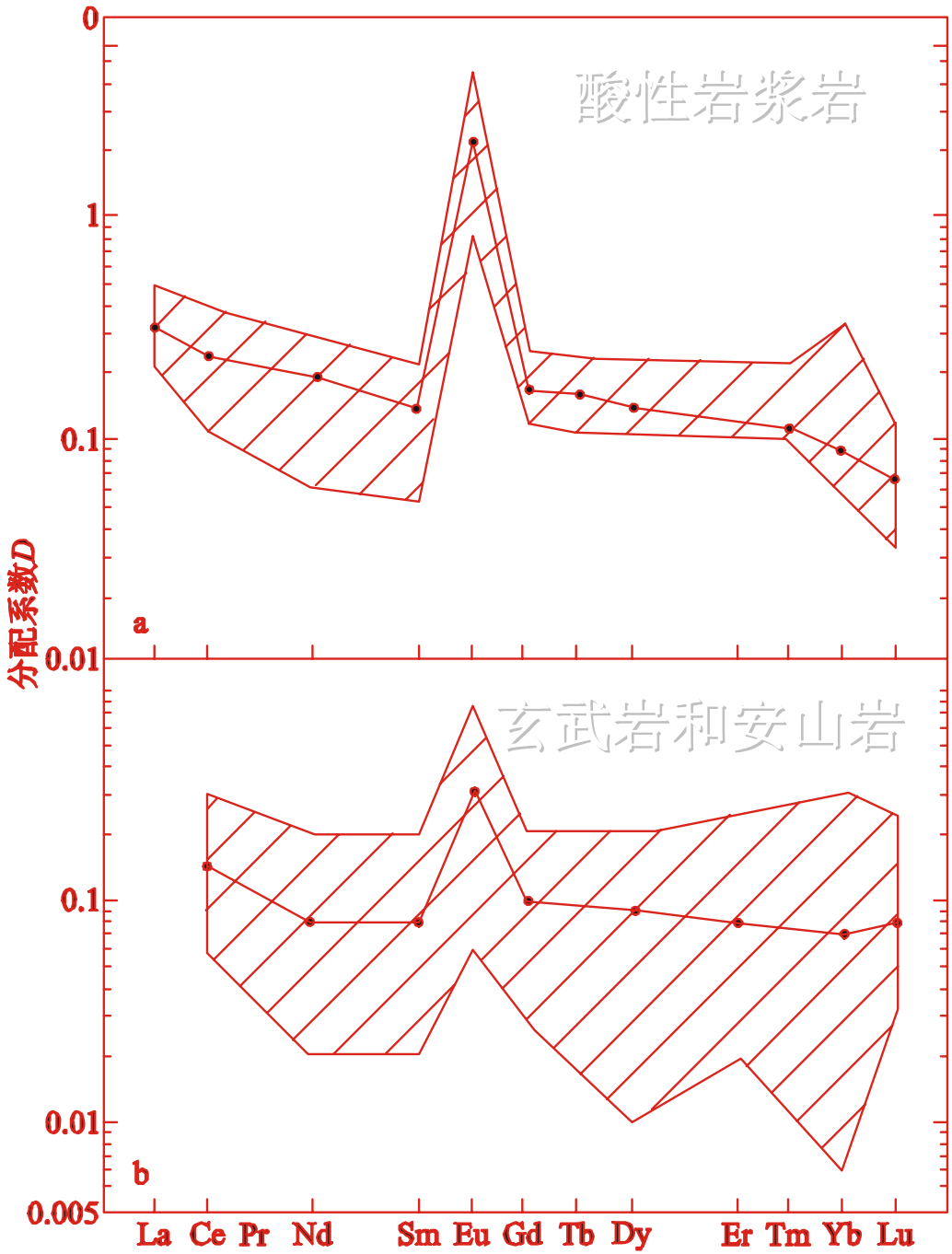
Table 9-1. Partition Coefficients for some commonly used trace elements in basaltic and andesitic rocks

		Olivine	Opx	Cpx	Garnet	Plag	Amph
Rb		0.006	0.02	0.04	0.001	0.1	0.3
Sr		0.01	0.01	0.14	0.001	1.8	0.57
Ba		0.006	0.12	0.07	0.002	0.23	0.31
Ni		14	5	2.6	0.4	0.01	3
Cr		2.1	10	8.4	0.17	10	1.6
La	Rare Earth Elements	0.007	*0.02*	0.08	0.05	0.14	0.27
Ce		0.009	0.02	0.34	0.05	0.14	0.34
Nd		0.009	0.05	0.6	0.07	0.08	0.19
Sm		0.009	0.05	0.9	0.06	0.08	0.91
Eu		0.008	0.05	0.9	0.9	0.1/1.5*	1.01
Tb		*0.01*	0.05	1	5.6	0.03	1.4
Er		0.013	0.31	1	18	0.08	0.48
Yb		0.014	0.34	0.2	30	0.07	0.97
Lu		0.016	0.11	0.82	35	0.08	0.89

data from Henderson (1982) * Eu^{3+}/Eu^{2+} *Italics* are estimated

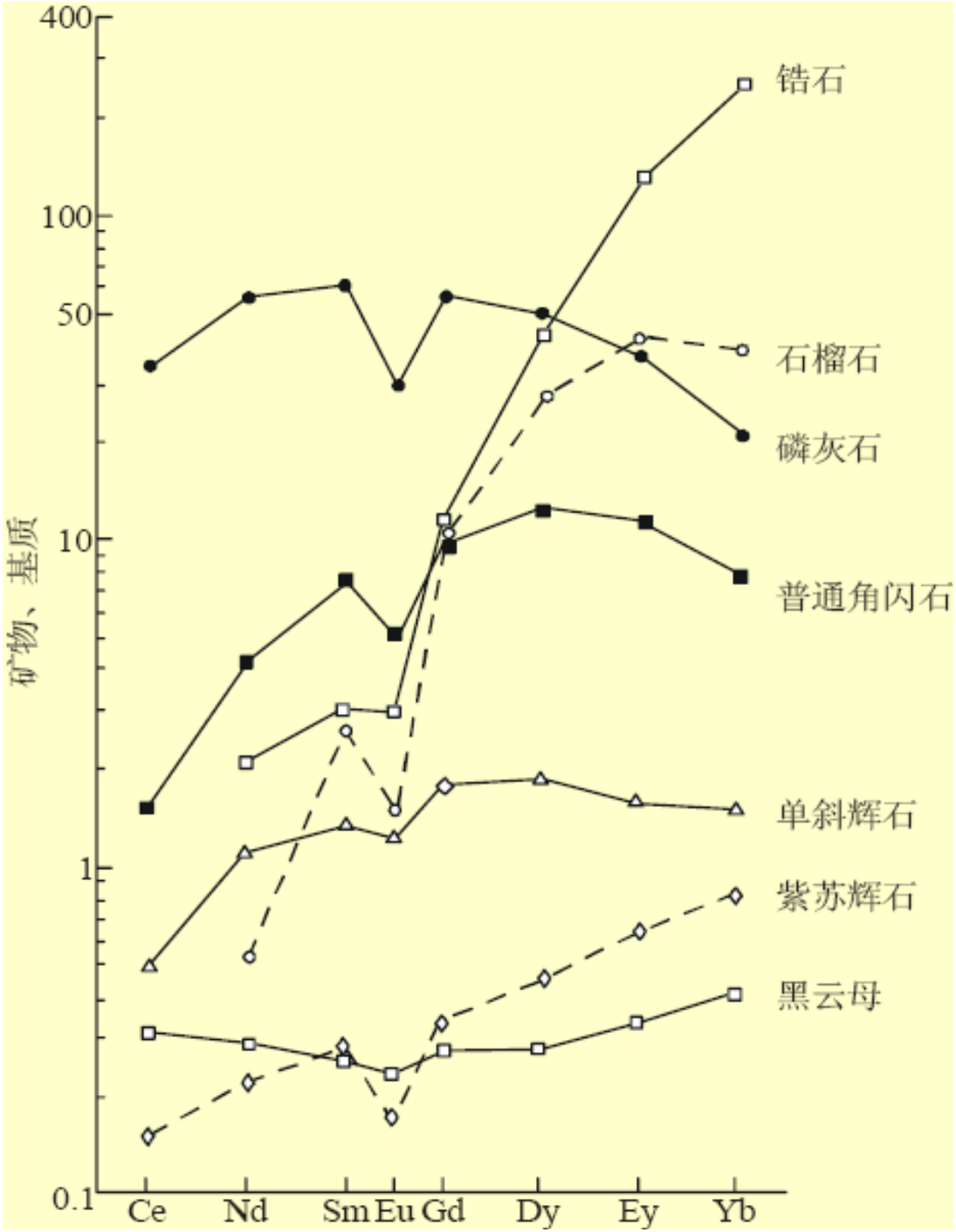
斑晶–基质法


石榴石
斜方辉石
单斜辉石
斜长石
橄榄石
分配系数
10
1
0.1
0.01
Ce
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu



斜长石/熔体对之间REE分配系数变化范围和平均值

据Henderson, 1982

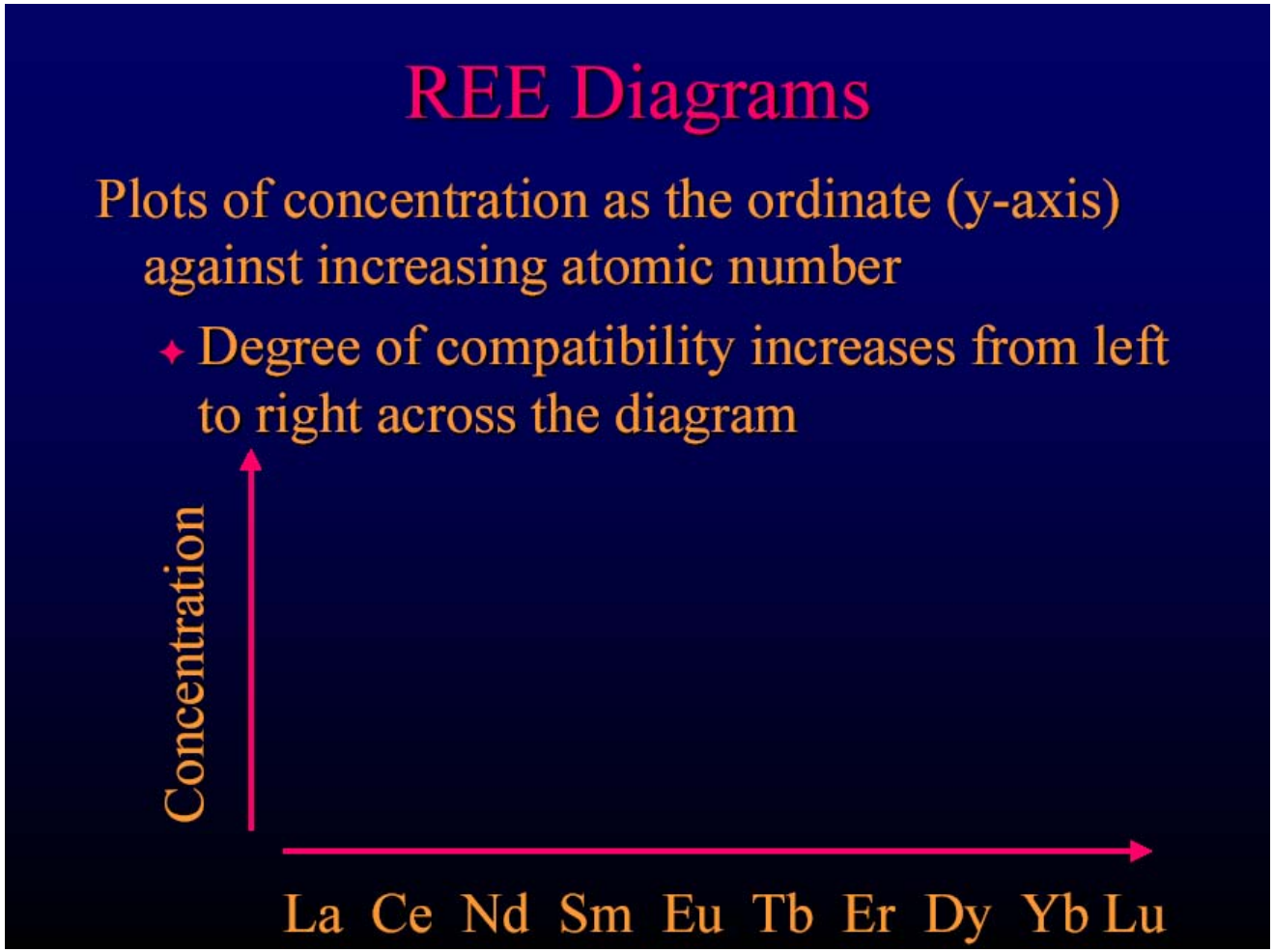


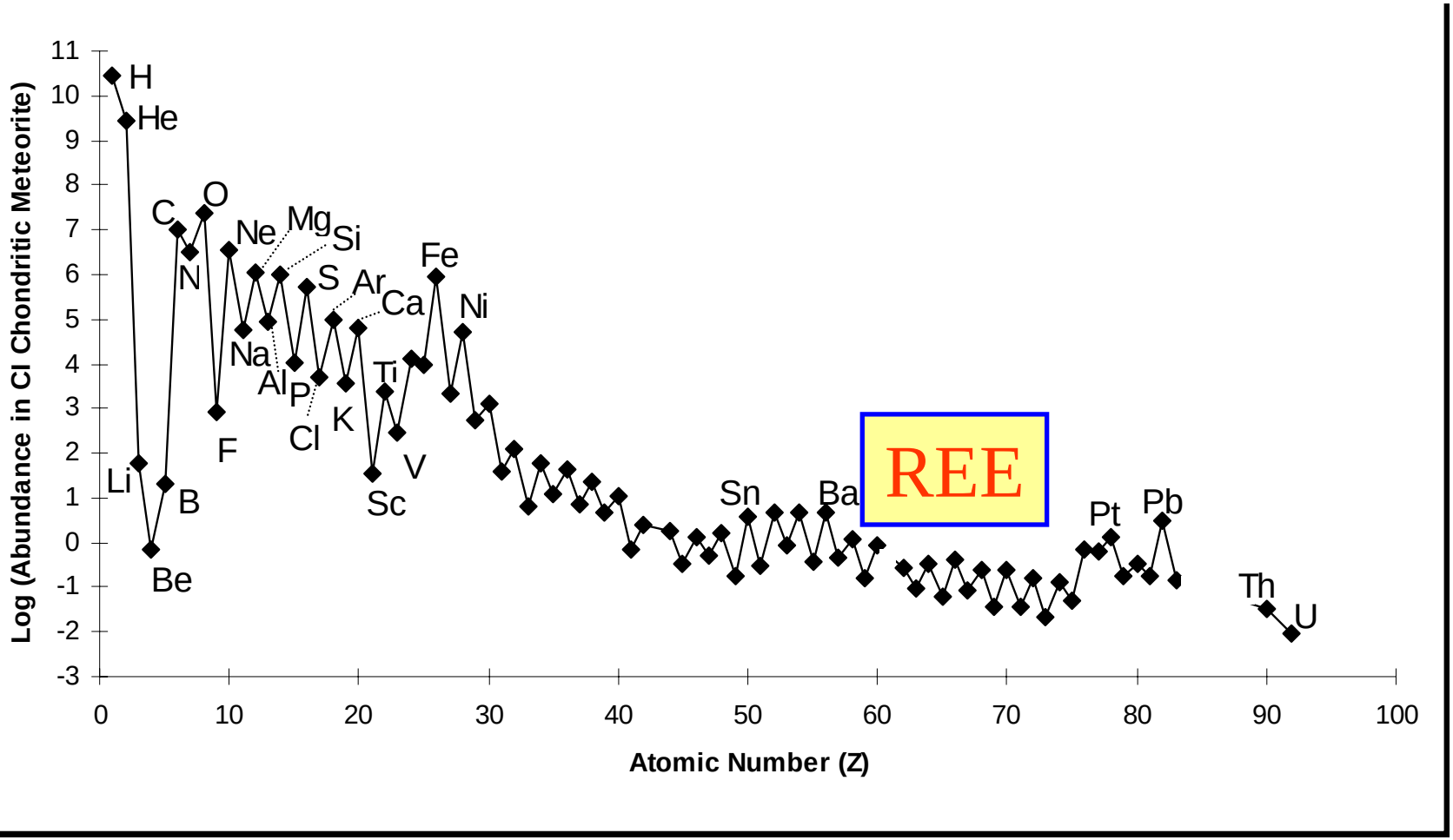
英安岩和流纹岩中矿物/熔体间**REE**的分配系数

据**Hanson, 1978**

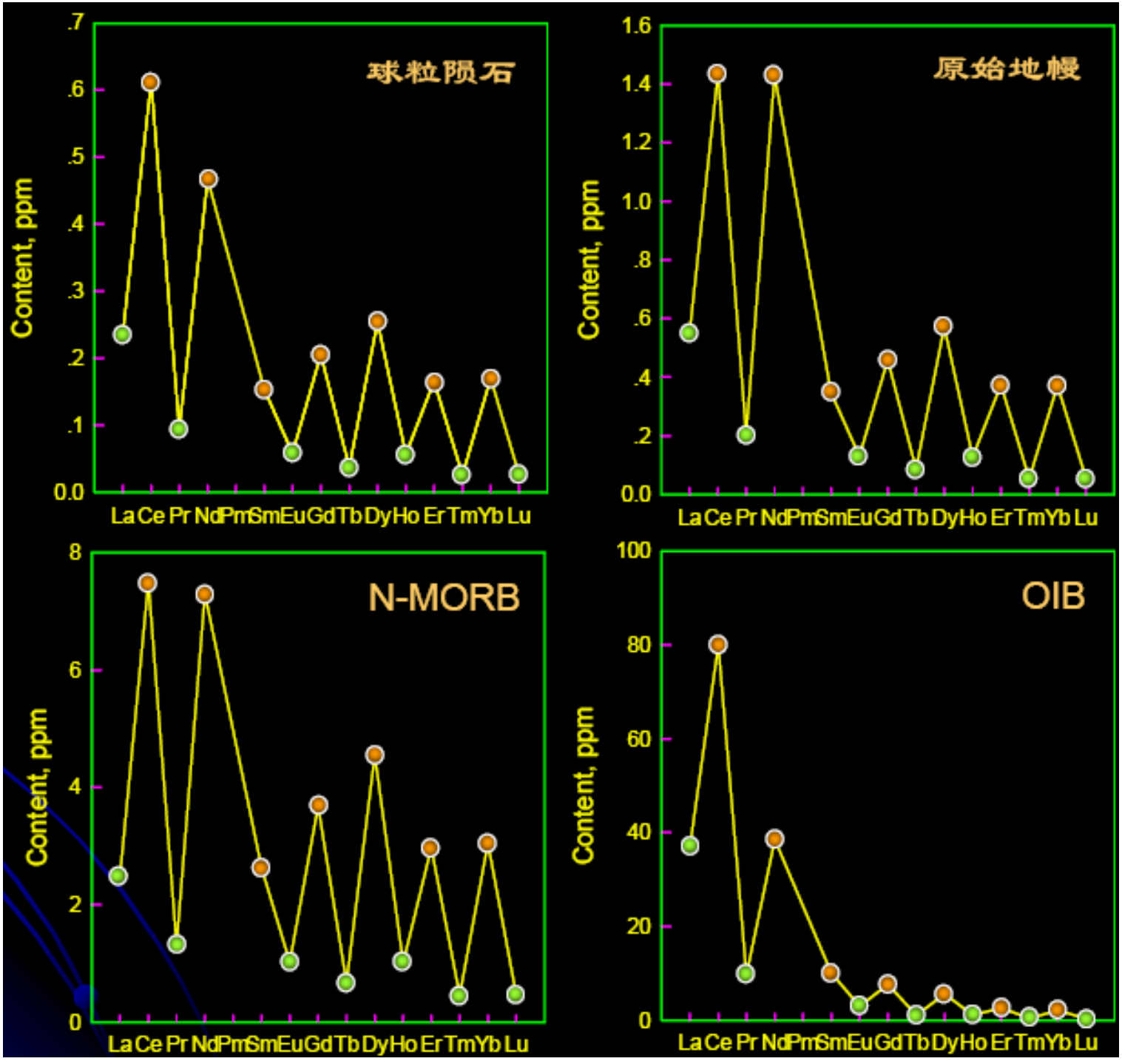
（三）稀土元素组成数据的表示

1. 稀土元素组成模式图（配分图）





太阳系元素丰度的奇偶效应


球粒陨石
Content, ppm
.7
.6
.5
.4
.3
.2
.1
0.0
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
原始地幔
Content, ppm
1.6
1.4
1.2
1.0
.8
.6
.4
.2
0.0
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
N-MORB
Content, ppm
8
6
4
2
0
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
OIB
Content, ppm
100
80
60
40
20
0
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

稀土元素组成模式需要标准化！

标准化的目的是消除锯齿形态，达到表达直观，且能相互比较的目的。

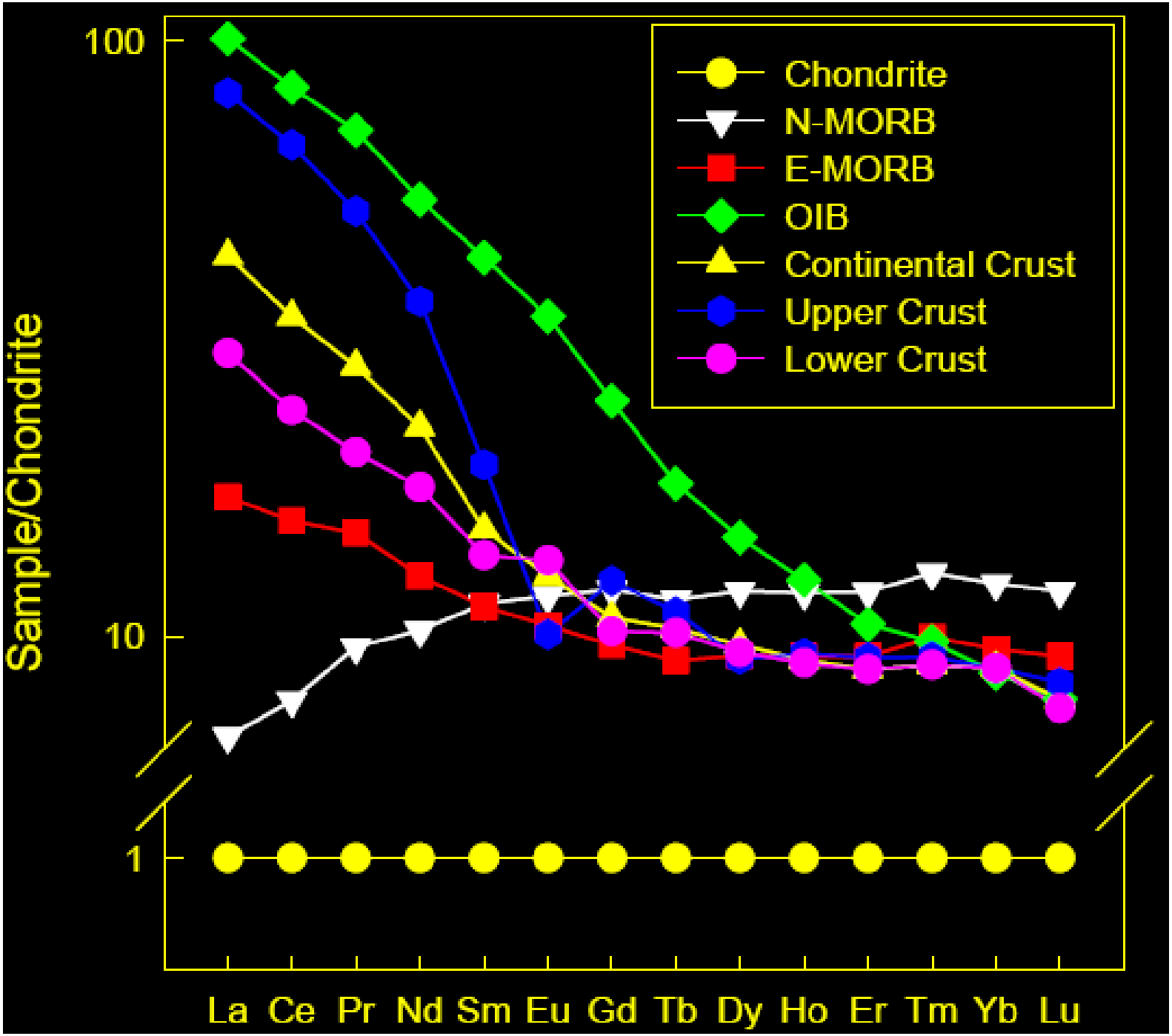
做法：选一种标准物质，将稀土元素相对这种标准物质的稀土含量发生变化的幅度表现出来。

具体做法：

1、将样品含量(ppm)分别除以球粒陨石（或者其他数据，如MORB），得到标准化后的数据；

2、将各稀土元素按照原子序数排列作为横坐标；

3、以标准化后的值作为纵坐标，作图，之后，纵坐标改为对数形式。


100
10
1
Sample/Chondrite
Chondrite
N-MORB
E-MORB
OIB
Continental Crust
Upper Crust
Lower Crust
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

常用球粒陨石和地幔端员REE组成（ppm）

	CI 型球粒陨石	球粒陨石	原始地幔		N-MORB	E-MORB	OIB
La	0.237	0.367	0.55	0.687	2.5	6.3	37
Ce	0.612	0.957	1.44	1.775	7.5	15	80
Pr	0.095	0.137	0.206	0.276	1.32	2.05	9.7
Nd	0.467	0.711	1.43	1.354	7.3	9	38.5
Sm	0.153	0.231	0.347	0.444	2.63	2.6	10
Eu	0.058	0.087	0.131	0.168	1.02	0.91	3
Gd	0.2055	0.306	0.459	0.596	3.68	2.97	7.62
Tb	0.0374	0.058	0.087	0.108	0.67	0.53	1.05
Dy	0.254	0.381	0.572	0.737	4.55	3.55	5.6
Ho	0.0566	0.0851	0.128	0.164	1.01	0.79	1.06
Er	0.1655	0.249	0.374	0.480	2.97	2.31	2.62
Tm	0.0255	0.0356	0.054	0.074	0.456	0.356	0.35
Yb	0.17	0.248	0.372	0.493	3.05	2.37	2.16
Lu	0.0254	0.0381	0.057	0.074	0.455	0.354	0.3
来源	1	2	2	1	1	1	1

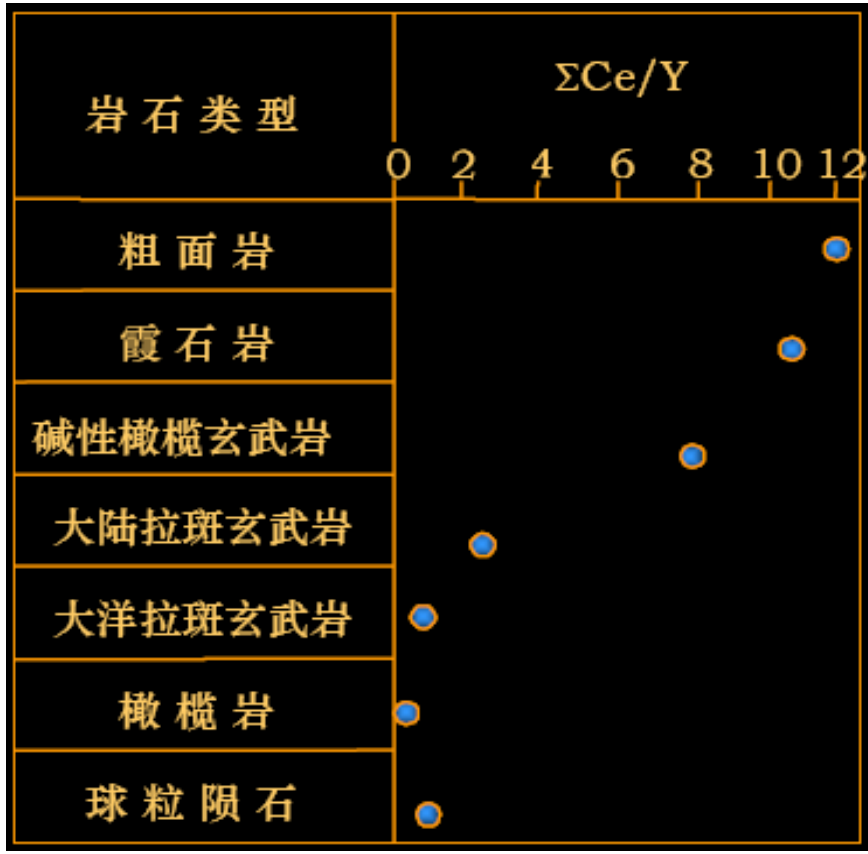
资料来源：1，Sun and McDonough, 1989; 2，Taylor and Mclennan, 1985

2. REE组成的重要参数

（1）稀土元素总量

（2）轻-重稀土元素比值-LREE/HREE

这一参数能较好地反映**REE**的分异程度和指示部分熔融残留体或岩浆早期结晶矿物的特征。



（3）反映轻-重稀土元素分异程度的比值

包括：1）$(La/Yb)_N$, $(La/Lu)_N$, $(Ce/Yb)_N$

N代表相对于球粒陨石标准化

这些参数均能

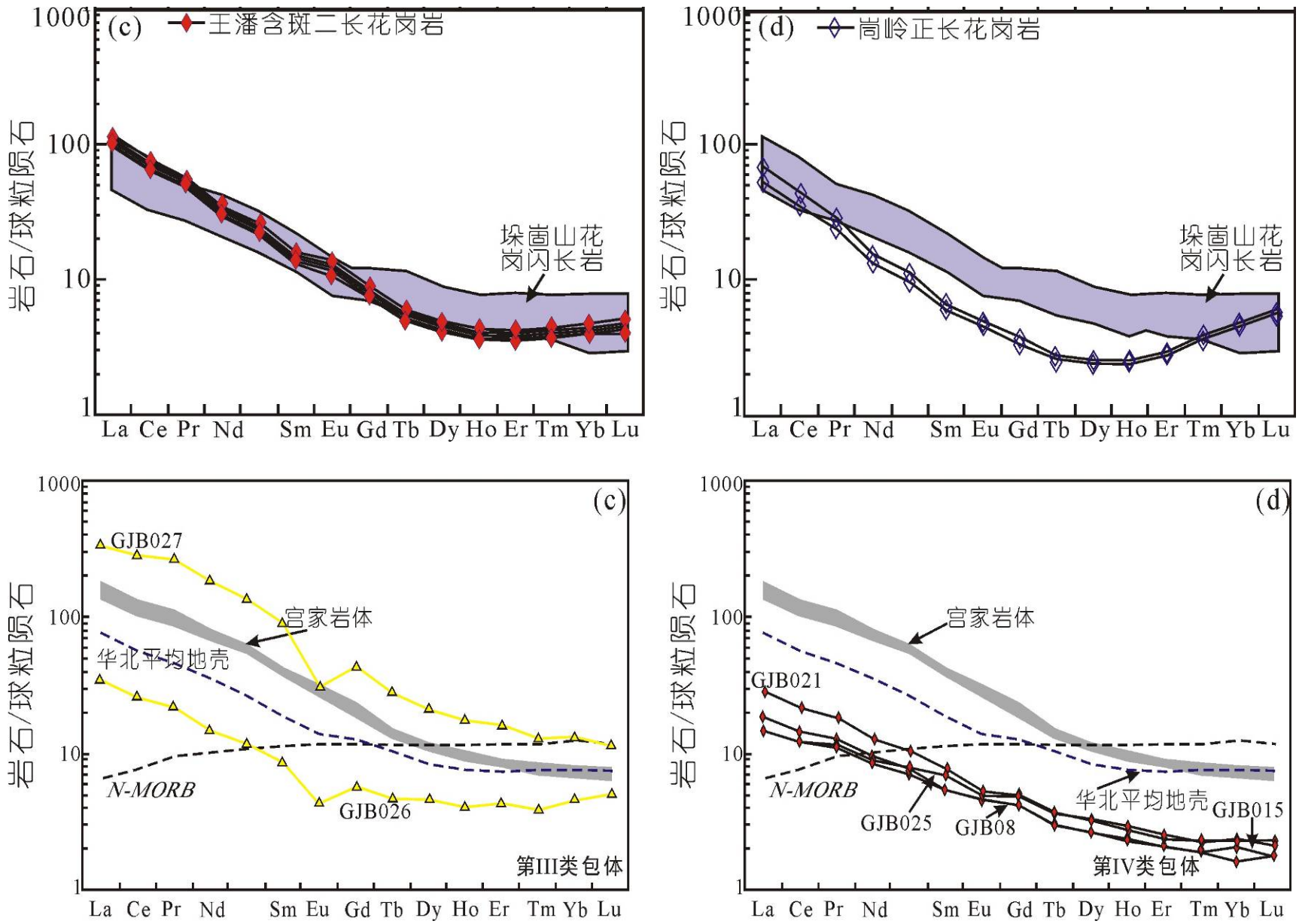
$(La/Yb)_N$ $(La/Lu)_N$比值采用较少，

包括：2）$(La/Sm)_N$, $(Gd/Lu)_N$, $(Gd/Yb)_N$

这些参数能对LREE或HREE各自内部的分异程度进行指示。如，$(La/Sm)_N$值越大，表明LREE越富集。如果$(La/Sm)_N$值较高，但$(Gd/Yb)_N$值 较低，表明样品中LREE分异明显，但HREE分异较小或相对平坦。

Sun等(1989)根据大洋中脊玄武岩的$(La/Sm)_N$比值，将MORB划分为三类：

$(La/Sm)_N$＞1 为P型，即富集型，即地幔热柱或异常型；
$(La/Sm)_N$≈1 为T型，即过渡型；
$(La/Sm)_N$＜1 为N型，即正常型，对应的REE分布为亏损型。


(c)
王潘含斑二长花岗岩
(d)
尚岭正长花岗岩
埃达克质花岗闪长岩
岩石/球粒陨石
1000
100
10
1
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
(c)
GJB027
宫家岩体
华北平均地壳
N-MORB
GJB026
第III类包体
(d)
宫家岩体
GJB021
N-MORB
GJB025
GJB08
华北平均地壳
GJB015
第IV类包体

（4）标准化后的重要参数

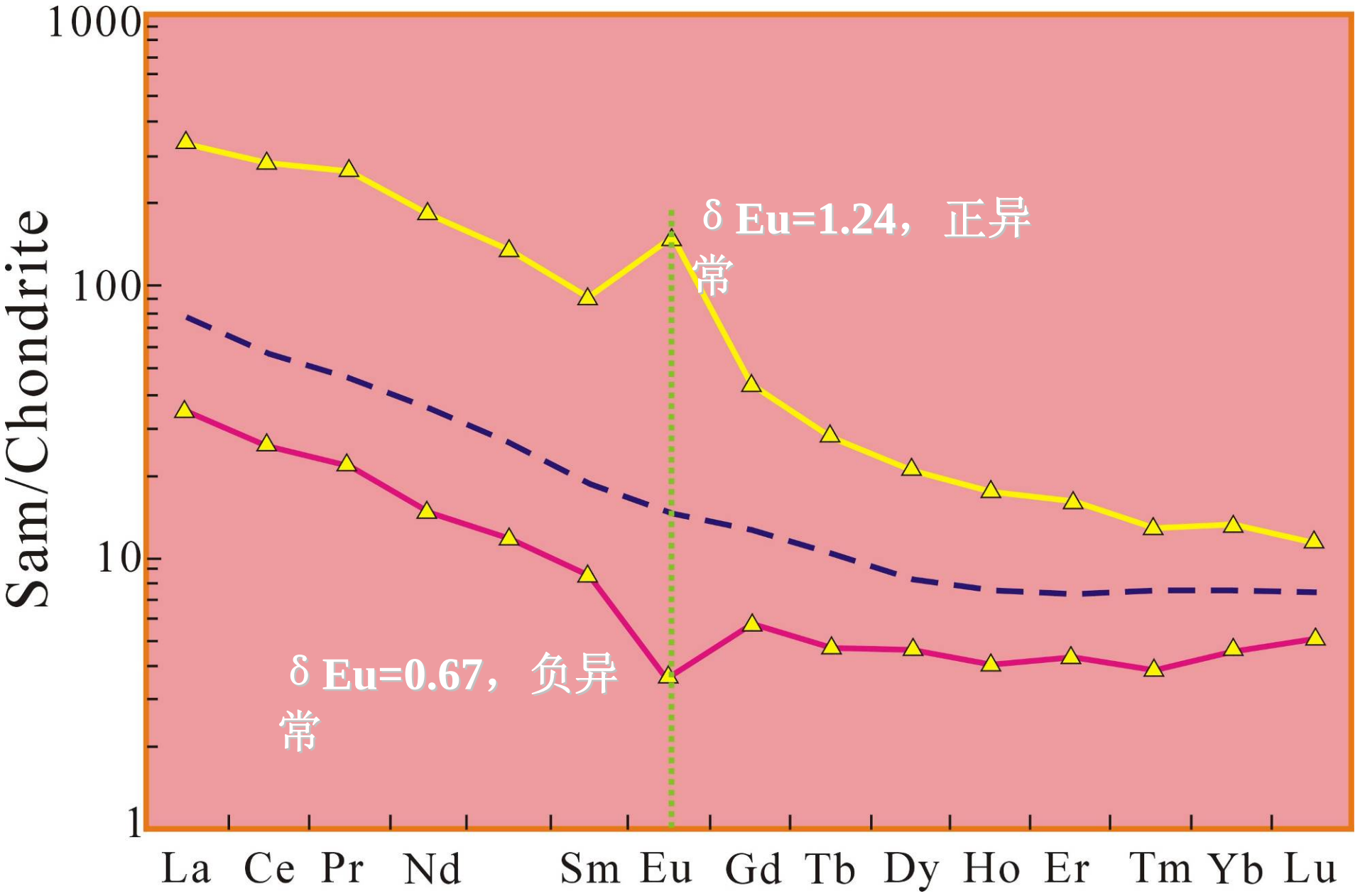
Eu、Ce异常

$$Eu/Eu^{*}=\frac{2\times Eu_N}{Sm_N+Gd_N};\ 或\ Eu/Eu^{*}=\frac{Eu_N}{\sqrt{Sm_N\cdot Gd_N}}$$

$$Ce/Ce^{*}=\frac{2\times Ce_N}{La_N+Pr_N};\ 或\ Ce/Ce^{*}=\frac{Ce_N}{\sqrt{La_N\cdot Pr_N}}$$

也有人用δEu、δCe表示。

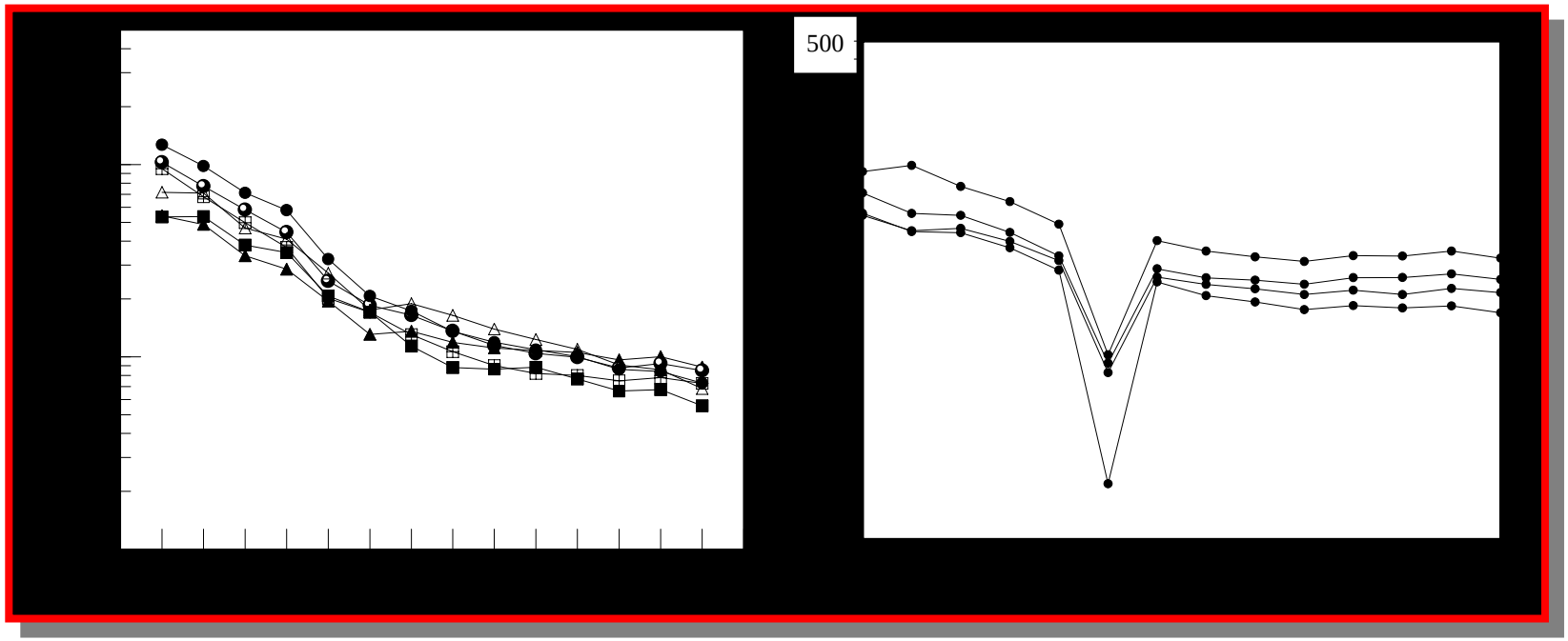
当Eu和Ce没有变价时，其标准化值应该介于相邻的两个REE之间。发生变价后，其含量及其标准化值将显示不同程度的亏损(>1)或(<1)。


1000
100
10
1
Sam/Chondrite
δ Eu=1.24，正异常
δ Eu=0.67，负异常
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

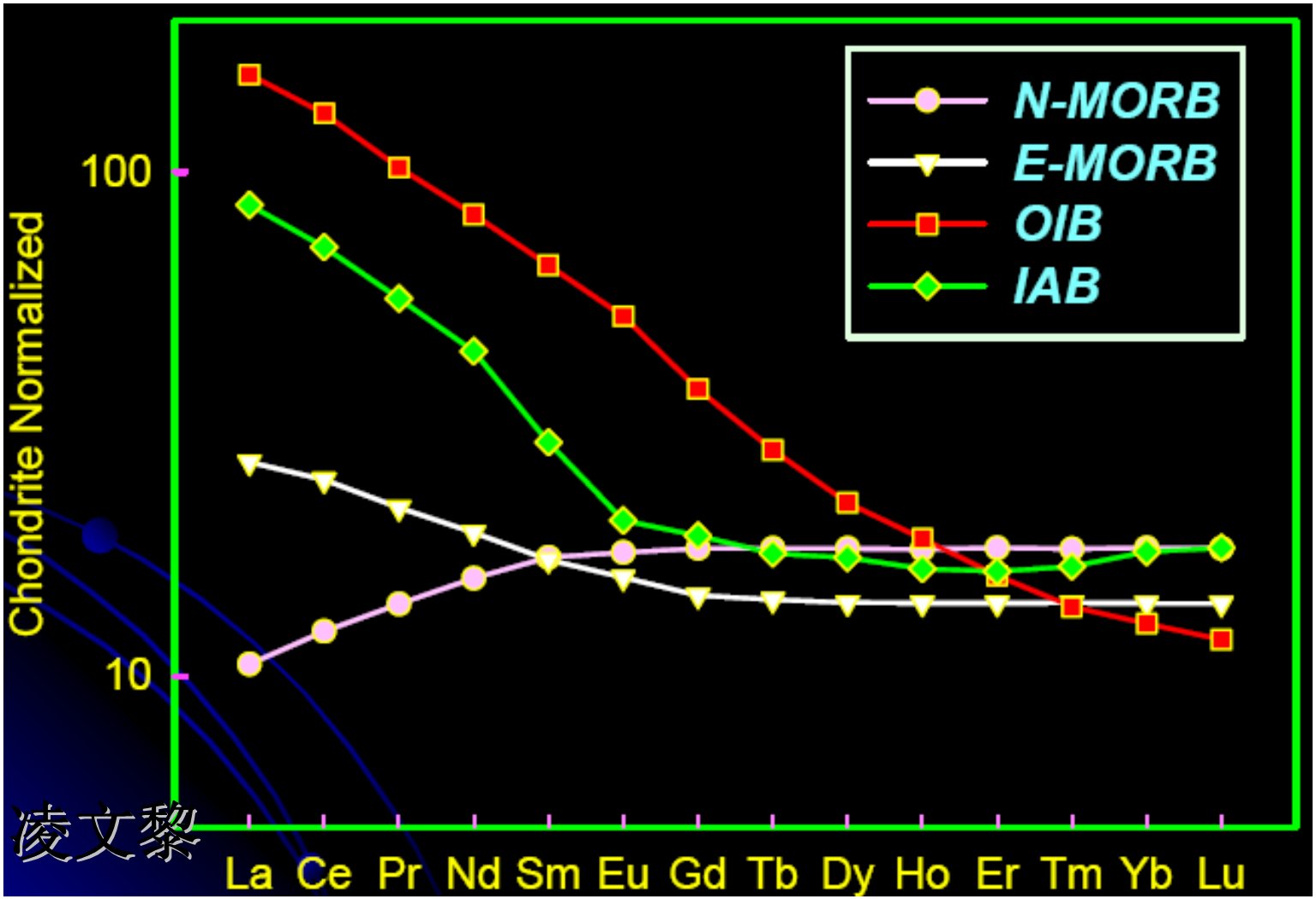
（四）稀土元素的地球化学应用

1、约束岩石成因

花岗岩类：I、S、M、A型



指示不同成因或构造环境下形成的玄武岩



引自凌文黎

2、变质岩原岩恢复

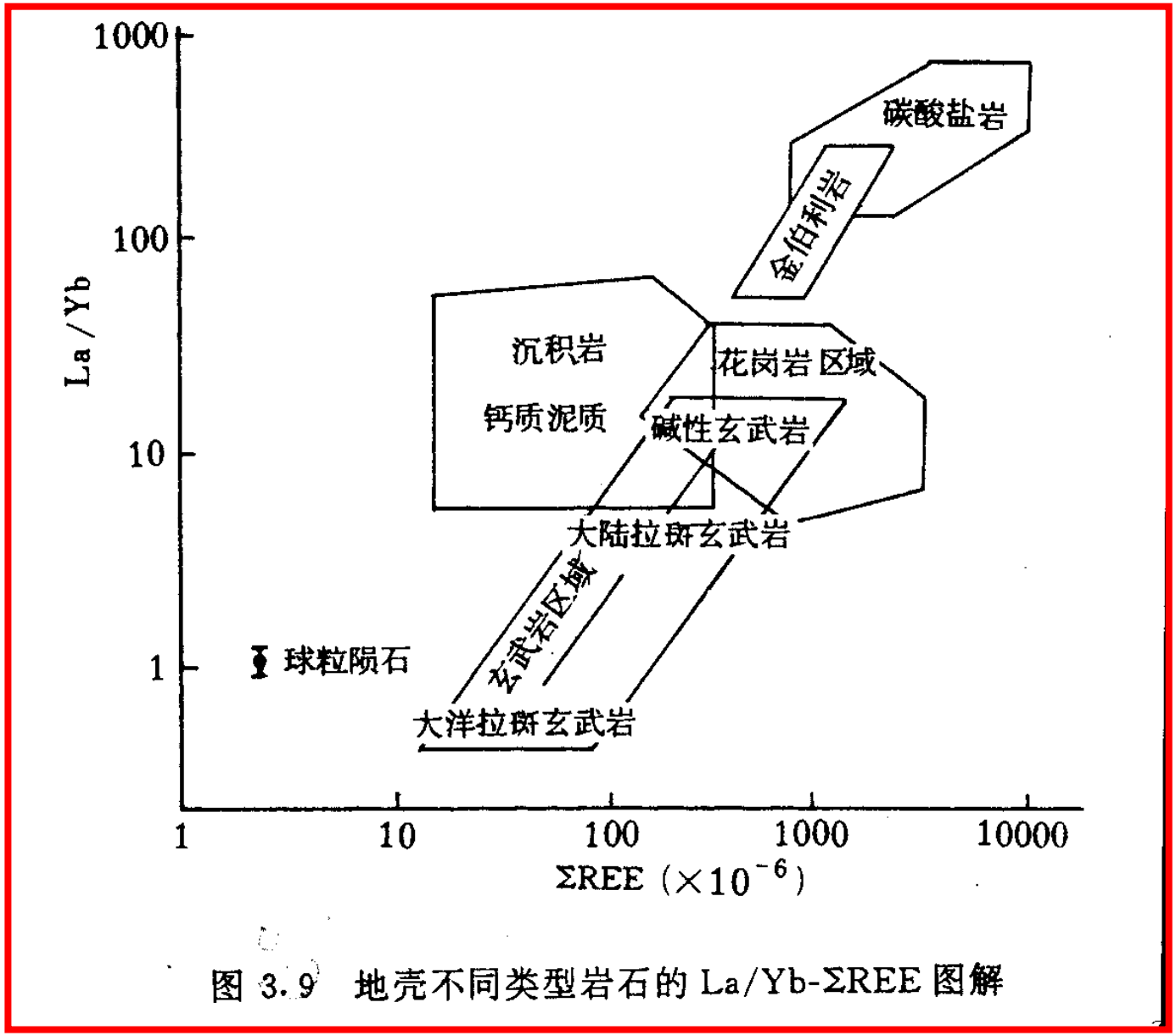
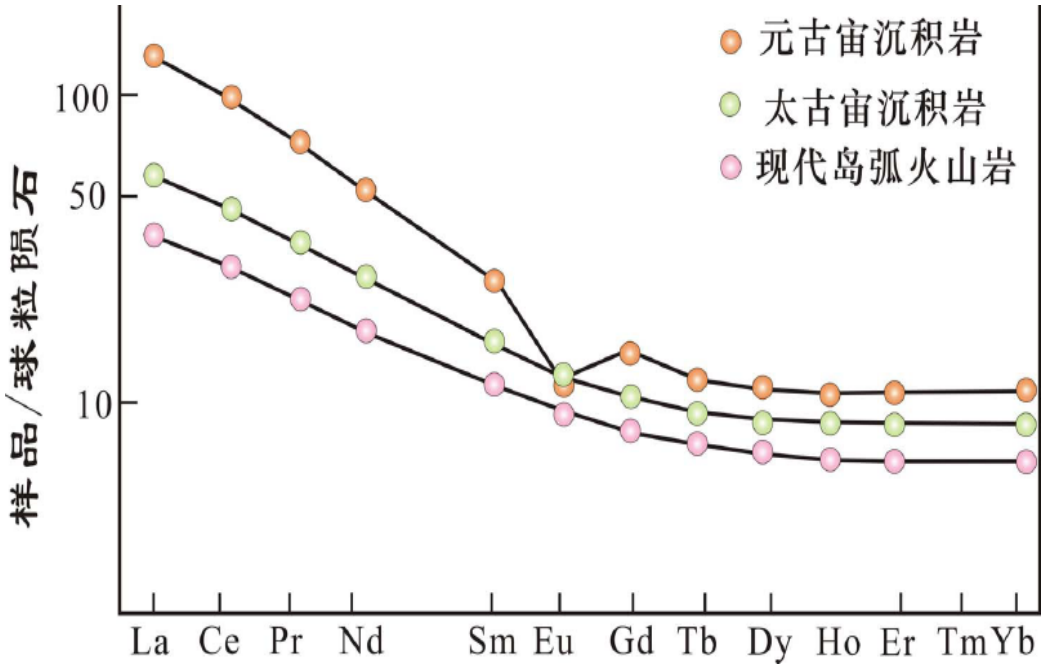


图 3.9　地壳不同类型岩石的 La/Yb-ΣREE 图解

3、研究地壳生长的化学演化

Nance和Taylor等较系统地研究了澳大利亚从太古宙、元古宙至三叠纪的沉积岩（页岩）的稀土元素组成和演化特征，并与世界其它地区作了对比，根据稀土组成模式的特点，探讨了地壳成分的演化趋势。



稀土总量增加，轻稀土富集，铕亏损明显。

第四节
微量元素地球化学示踪作用

- 研究方法
- REE配分曲线
- 蛛网图
- 元素比值和含量变化图
- 模型计算

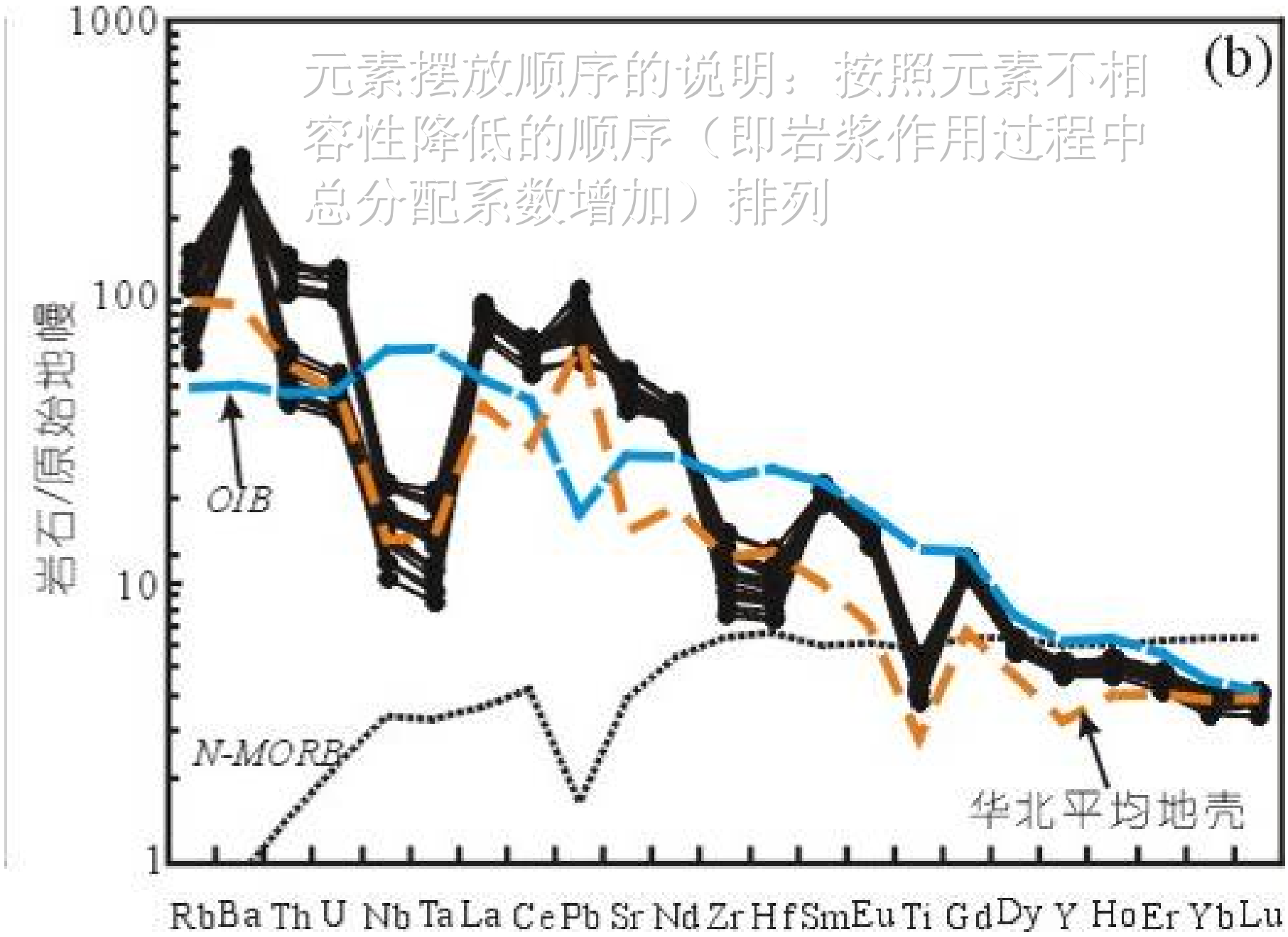
1. REE配分曲线

- Ce和Eu异常；
- 中稀土元素相对于轻、重稀土元素的富集可能反映角闪石的控制作用；
- 轻、重稀土元素的分异则可能反映橄榄石、辉石的作用等；
- 极端的重稀土元素亏损则可能反映了石榴石的作用。

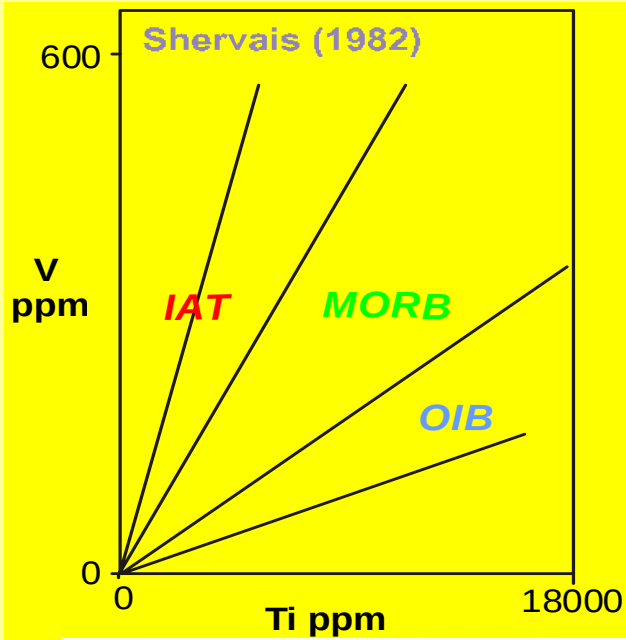
2. 蛛网图

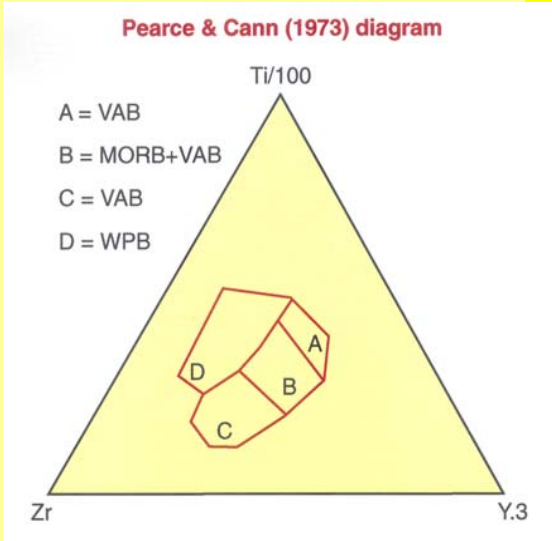
- 按照元素相容性顺序，利用球粒陨石、原始地幔等进行标准化后所作的一种线条图。

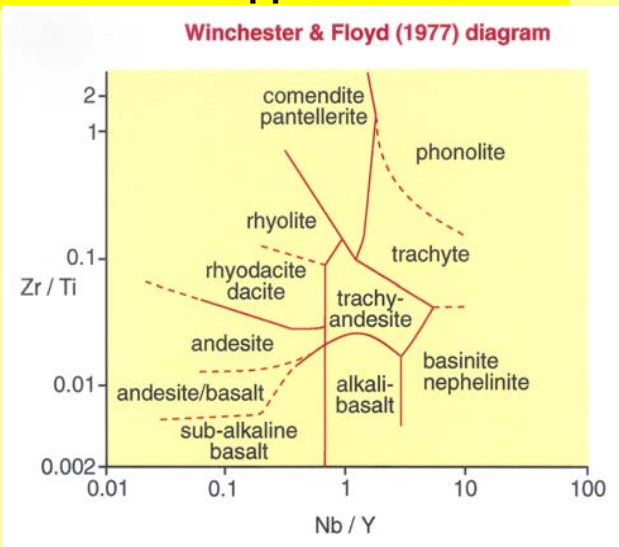
- Different estimates → different ordering (poor standardization)


(b)
元素摆放顺序的说明：按照元素不相容性降低的顺序（即岩浆作用过程中总分配系数增加）排列
1000
100
10
1
岩石/原始地幔
OIB
N-MORB
华北平均地壳
RbBa Th U Nb Ta La Ce Pb Sr Nd Zr Hf Sm Eu Ti Gd Dy Y Ho Er Yb Lu

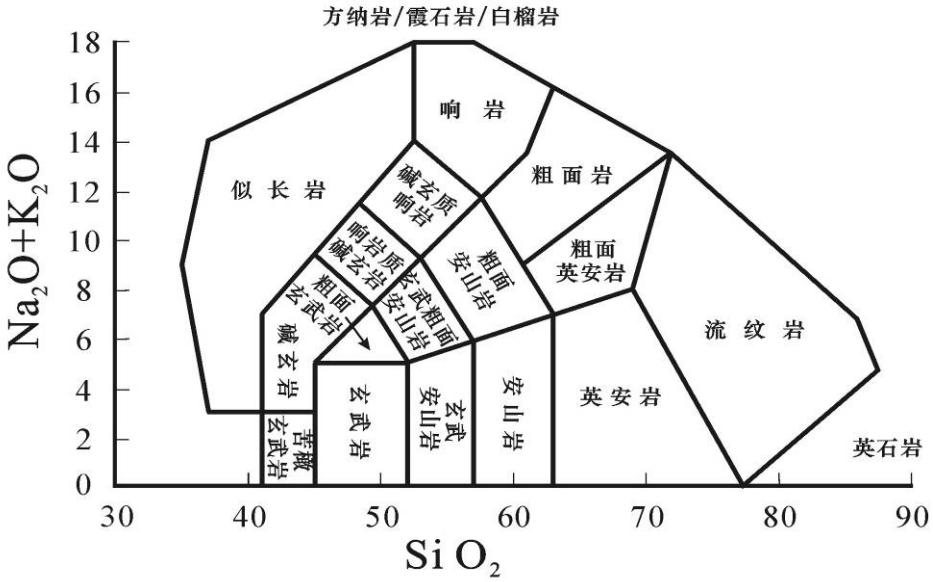
- 包括：二元或者三角图
- 元素对元素
- 元素比值对元素
- 元素比值对元素比值
- 元素运算后

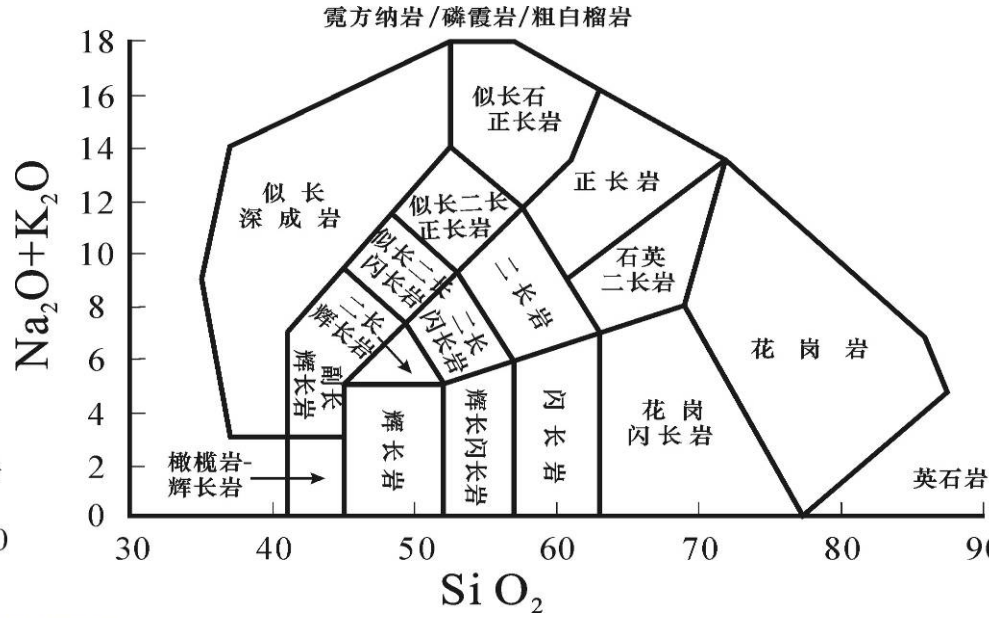


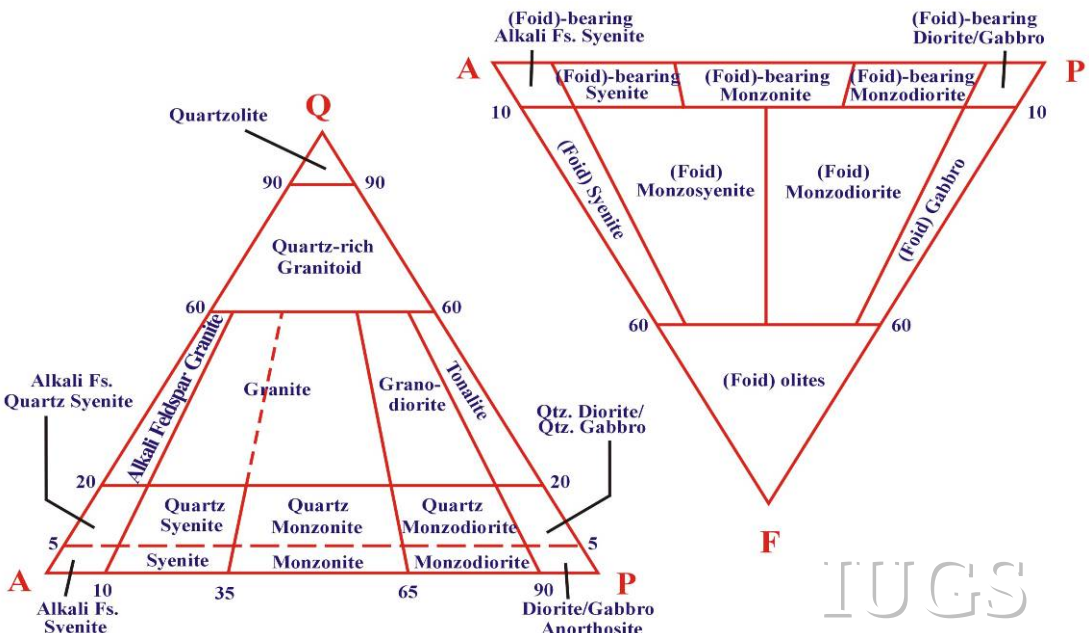




1）进行岩石分类命名







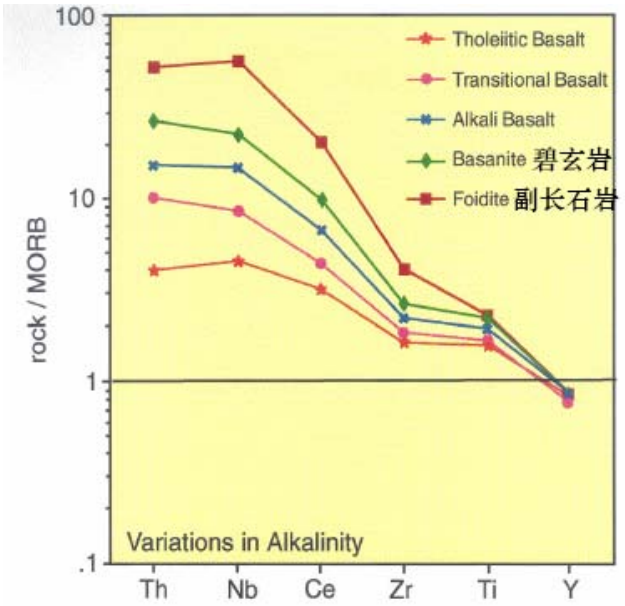
火成岩TAS分类图解

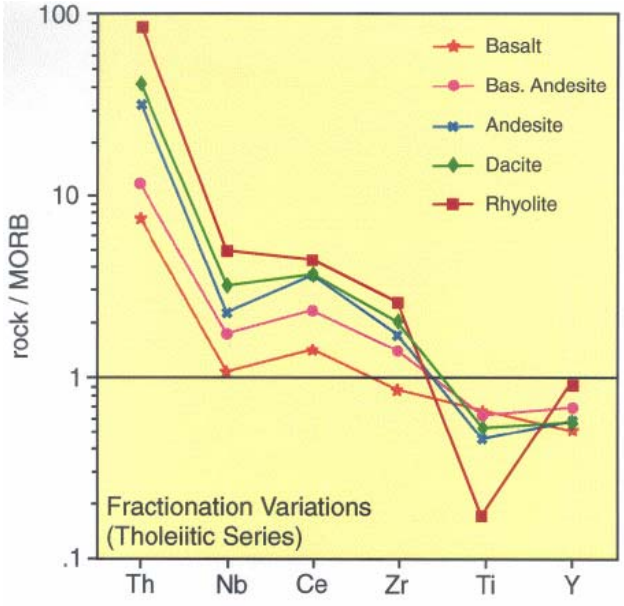
据Middlemost, 1994, ESR, 37,215-224

IUGS

2）约束岩石成因

利用HFSE和HREE的比值可以对岩石的化学性质进行分类或对副变质岩的原岩进行判定。





对于碱性程度不同的火山岩，随样品碱性增强，Nb/Y比值相应升高，即Nb/Y ratio acts as a proxy for alkali

随岩浆朝酸性演化，Zr-Nb含量增加，Ti含量不断下降，导致Zr/Ti、Nb/Ti比值增高，即Zr/Ti, Nb/Ti ratio acts as a proxy for SiO_2

元素	特征解释
Ni, Co, Cr	高度相容元素，Ni和Co赋存在Ol中，Cr在Sp和Cpx中，这些元素的高度富集（例如Ni=250-300ppm，Cr=500-600ppm）暗示着岩石母岩为地幔橄榄岩，如果岩石系列显示Ni的逐渐降低（Co也可以显示同样规律）则预示着Ol的分离结晶作用。Cr的逐渐降低代表尖晶石或者Cpx的分离结晶作用。
V, Ti	它们在部分熔融和分离结晶过程中显示相似的特征。都倾向于进入Fe-Ti氧化物（钛铁矿和钛磁铁矿），是钛铁矿和钛磁铁矿结晶分异的示踪剂。如果V和Ti显示差异性质，则Ti可以类质同象进入一些副矿物相，例如榍石和金红石。
Zr, Hf	极不相容元素，基本不进入主要的地幔矿物相，有时可以与Ti类质同象进入副矿物相，例如榍石和金红石。
Ba, Rb	不相容元素，在钾长石。云母或者角闪石中可以替换K。Rb在角闪石中类质同象替换能力弱于在钾长石和云母中，因此K/Ba比值可以用来鉴别这些矿物相。
Sr	在Pl中容易类质同象替换Ca（但是在Py中不取代Ca），在钾长石中替换K，在浅部低压条件下当Pl作为早期结晶相的时候，显示相容元素特征，因此Sr或者Ca/Sr比值是鉴别Pl参与的有力指示剂。但是Sr在高压的地幔条件下，当Pl不稳定的时候，显示不相容元素特征。
REE	石榴石(Opx和角闪石稍弱)容纳重稀土元素，因此会导致轻稀土的分异。榍石和Pl倾向于吸纳轻稀土元素。Cpx仅导致REE轻度分异。Eu强烈倾向进入Pl中，因此Eu异常可以鉴别是否有Pl的参与。
Y	常类似于HREE，显示不相容元素特征。强烈倾向进入石榴石和角闪石中，辉石次之。榍石和磷灰石也富集Y，因此如果岩石中存在这些副矿物，将明显影响Y的分异。

（3）微量元素与岩石形成构造环境

微量元素图解进行构造环境判别的注意事项

- 存在多解性-注意图件的适用范围
- 采用多图解综合判别的方法
- 综合多种元素体系