



中國地質大學
CHINA UNIVERSITY OF GEOSCIENCES



勘查地球化学

-----第二章

地球科学学院地球化学系

本章内容

- ◆ 一、地球化学旋回与元素分布
- ◆ 二、元素的共生组合
- ◆ 三、元素的空间分布
- ◆ 四、元素含量的概率分布

勘查地球化学



第一章 元素分布的基本规律

勘查地球化学

- ◆ 元素分布、分配有两重含义：
- ◆ 其一是元素在地球各圈层的分布，特别是地壳表层各地质体间及各类岩石、矿物间的分布、分配；
- ◆ 其二是元素在各地质作用过程中的分布、分配。
- ◆ 前者是后者的结果，是应用地球化学研究的主要内容



1. 四川 3. 5. 7.



第 10 页



第一节 地球化学旋回

勘查地球化学

- ◆ 一、地球化学旋回
- ◆ 二、常量组分分布特征
- ◆ 三、微量元素的分布规律



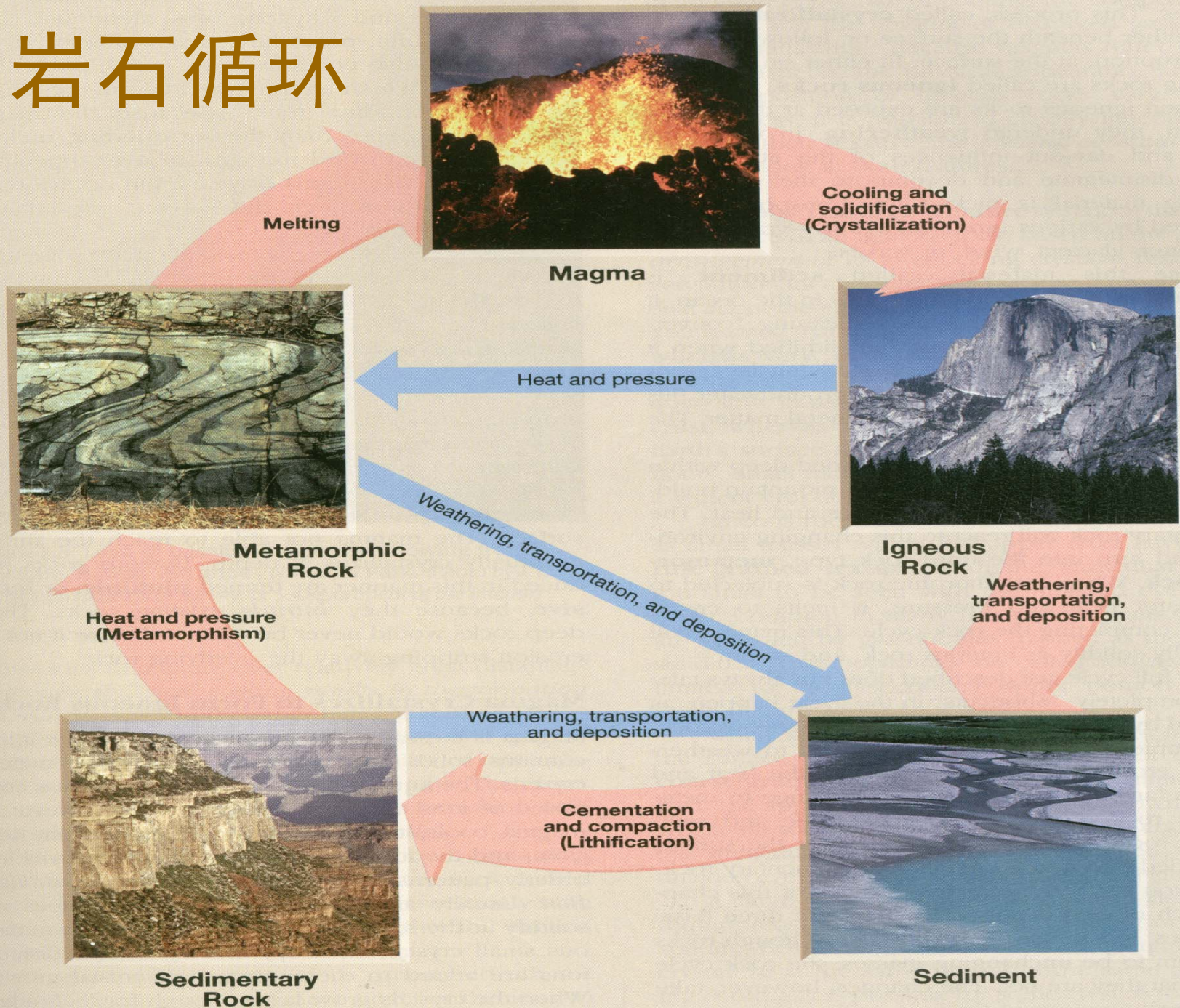
一、地球化学旋回

- ◆ 元素演化是以元素的**赋存介质**的变迁实现的。
- ◆ 地幔物质分异出的岩浆及地壳物质重熔形成的岩浆通过上升，结晶形成岩浆岩，经构造运动隆升至地壳或近地表，进入表生环境，遭受风化、剥蚀、搬运到湖、海盆地沉积成岩；沉积岩再经沉降或俯冲到地壳深处，发生变质或部分重熔而形成新的岩浆，完成一个大旋回。
- ◆ 在大旋回演化过程中，同时还存在不同级次的次级旋回。
- ◆ 地球化学旋回的方式可以重复，但其物质成分的演化趋势是不可逆的，不能简单的重复，从而引起了化学元素的**分异和演化**，这种分异和演化是有规律的。



岩石循环

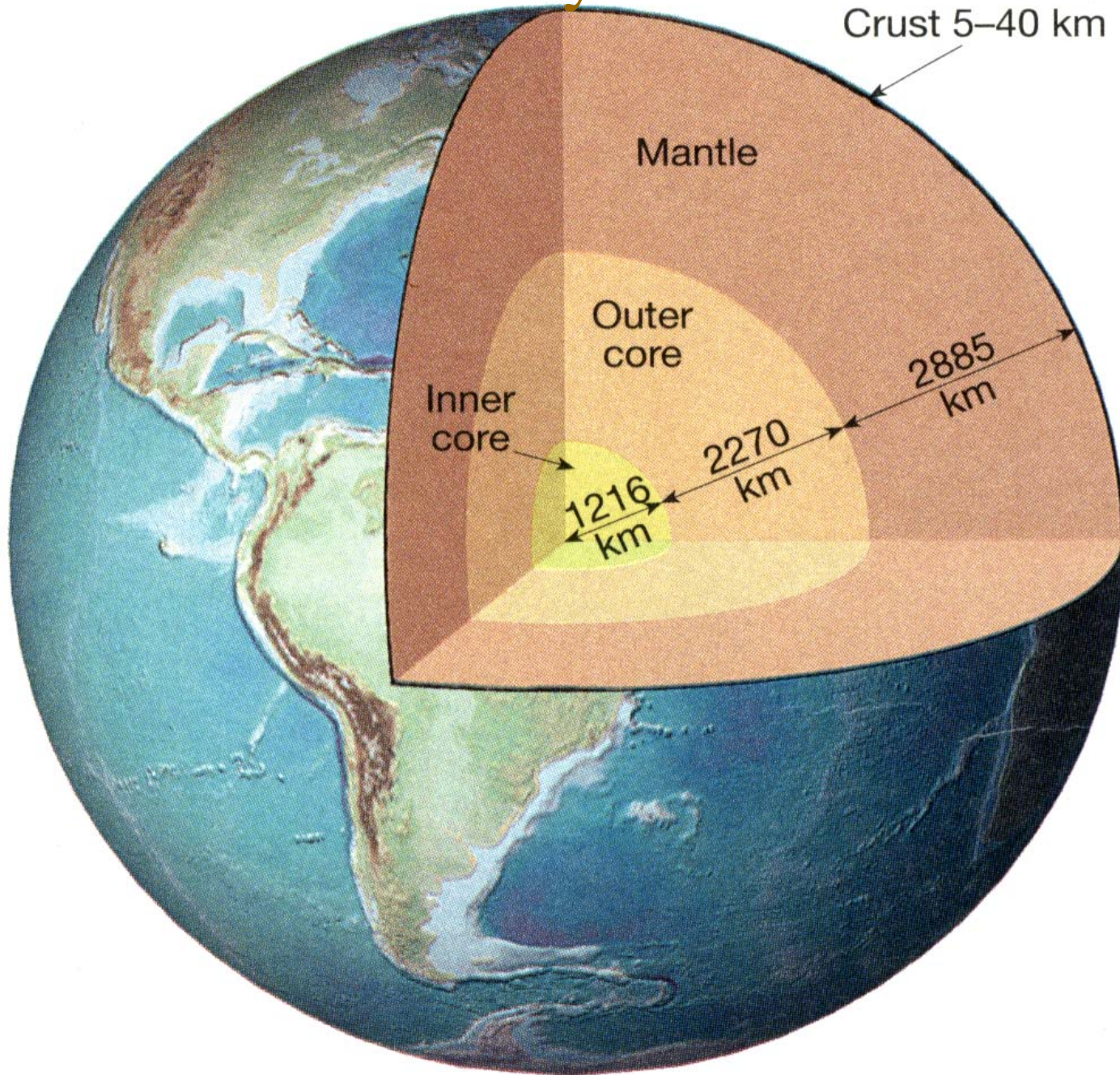
勘查地球化学



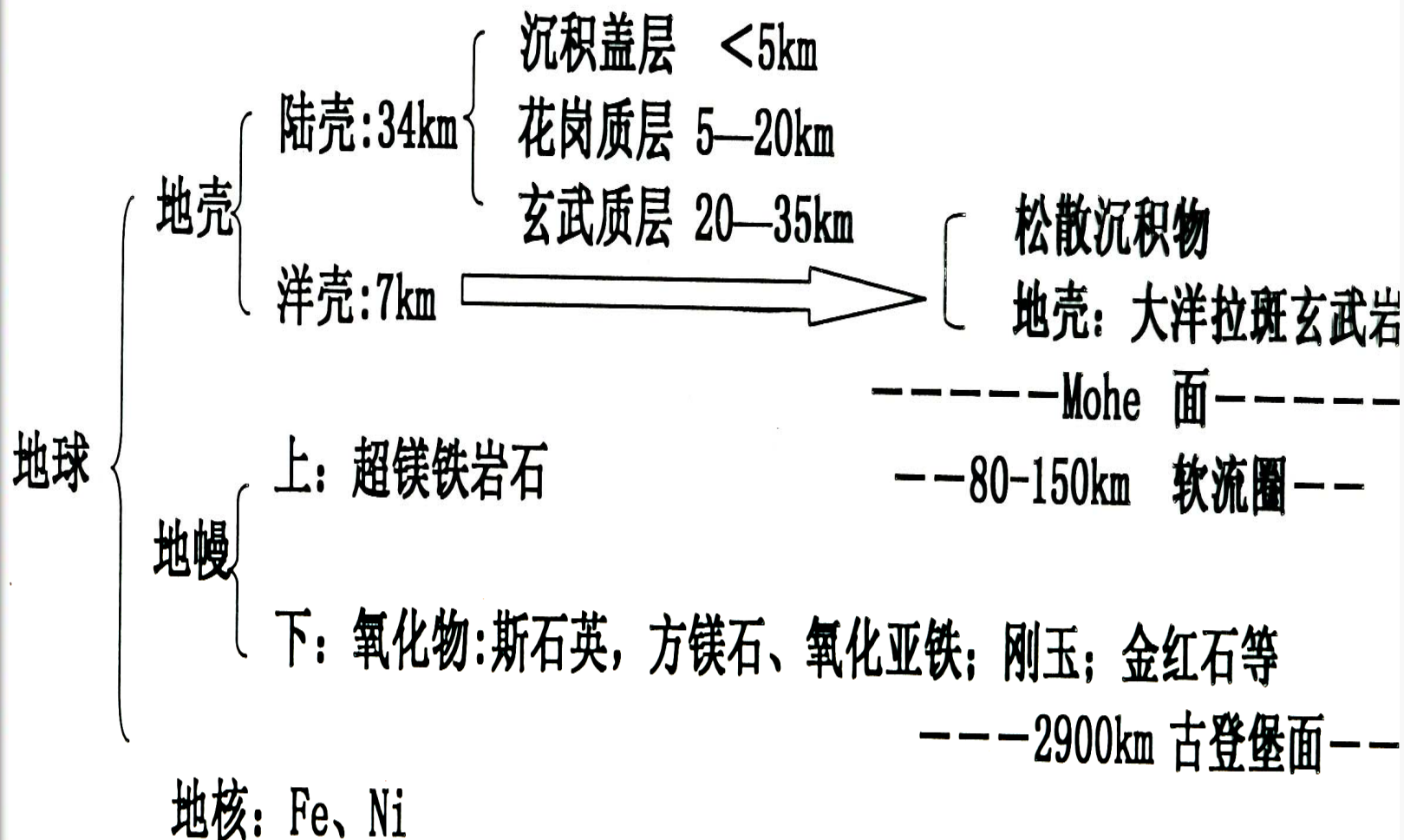
View of Earth's layered structure

页/共75页

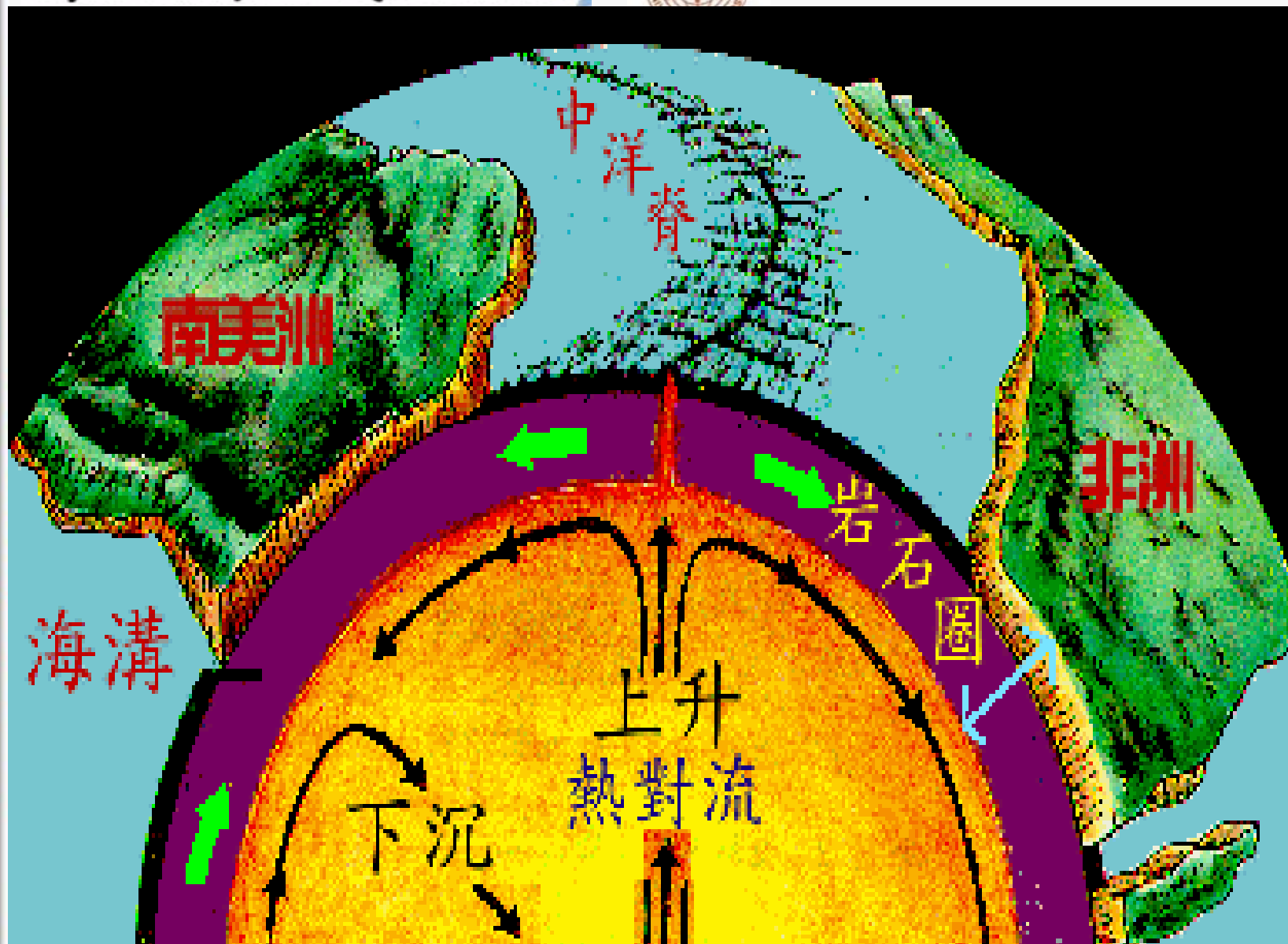
勘查地球化学

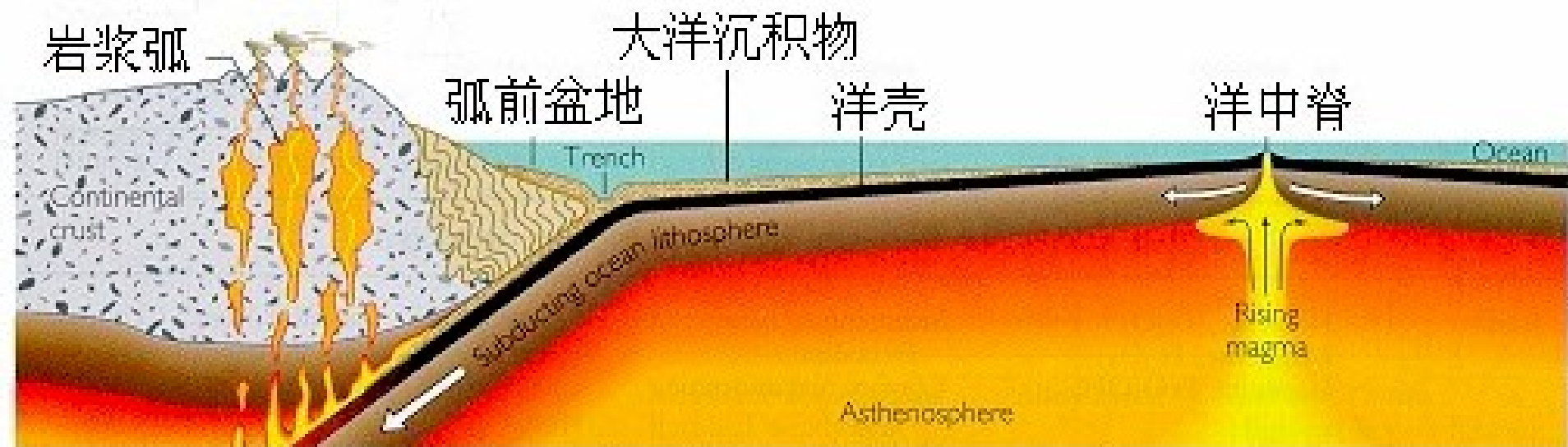


地球的组成



勘查地球化学





Magmatic arc	Forearc basin	Seafloor	Mid-ocean ridge
Disseminated (porphyry) copper in intrusives	Lead, zinc, copper	Manganese nodules 锰结核	Hydrothermal deposits of iron, copper, and zinc sulfides
Vein deposits of lead, gold, silver, molybdenum, zinc, tin, tungsten	铅 锌 铜		Intrusives with chromium
Ophiolites with chromium, copper, zinc, lead			铁、铜和硫化锌的热液矿床
			铬的侵入

铜的侵入
铅、金、银、钼、锌、锡、钨的脉矿床
含铬、铜、锌、铅的蛇绿岩



二、常量组分分布特征

- ◆ 根据现代地球物理和地球化学的资料，地球化学分异至多在地球上部一千公里的范围内才真正发生了实质的分异。而在更深的部，他们物理参数则是逐级过渡的、分层性不明显。
- ◆ 地壳的形成，地壳的物质成分与地幔，特别是上地幔最有成因联系。因为地壳物质起源点在地幔，地球化学旋回的最深点也在地幔。



- ◆ 虽然不同学者计算地幔、地壳的模型不同，但由于地壳是地幔发展演化形成的，二者在成分上差异的规律是一致的，即地壳中易熔的**硅铝长英质**成分（Si、Al、Ca）和K、Na、水增加，而难熔组分Mg、Fe、Ni、Co、Cr比例减少。
- ◆ 它们遵循**化学计量原则**形成自然矿物，结果造成地幔中铁镁暗色矿物为主、地壳中长英质浅色矿物为主。



三. 微量元素的分布规律

- ◆ 分布规律微观上受元素类质同象置换条件制约，宏观上，受元素分配系数制约以某种统计规律反映富集贫化趋势。
- ◆ 常见造岩矿物中类质同象混入物微量元素含量见下表



常见造岩矿物中类质同象混入物微量元素含量表

	X%	0.x%	0.0x%	0.00x%
橄榄石	—	Ni,Mn	Ca,Al,Cr,Ti,P, Co	Zn,V,Cu,Sc
角闪石	—	Ti,F,K,Mn,Cl, Rb	Zn,Cr,V,Sr,Ni	Ba,Cu,P,Co, Ga, Pb,Li,B
辉 石	—	Ti,Ni,Mn,K	Cr,V,Ni,Cl,Sr	P,Cu,Co,Zn,Li,Rb, Ba
黑云母	Ti,F	Ca,Na,Ba, Mn,Rb	Cl,Zn,V,Cr,Li ,Ni	Cu,Sn,Sr,Co, P,Pb,Ga
斜长石	K	Sr	Ba,Rb,Ti,Mn	P,Ga,V,Zn,Ni,Pb, Cu,Li
绿帘石	TR	Mn.,Ti	Th,Sn	V,Nb,Zn,Be,U



勘查地球化学

	X%	0.x%	0.0x%	0.00x%
榍石	—	TR,Nb,Sn, Sr	Mn,Ta,V,Cr	Ba
磷灰石	—	Sr,TR,Mn	U,Pb	As,Cr,V
石榴石	Mn,Cr	Ti,TR	Ga	—
正长石	Na	Ca,Ba,Sr	Rb,Ti	Pb,Ga,V,Zn,Ni,Cu,Li
白云母	—	Ti,Na,Fe,Ba, Rb,Li	Cr,Mn,V,Cs,Ga	Zn,Sn,Cu,B,Nb
电气石	—	Ti,Li,Mn	Cr,Ga,Sn,Cu,V	Rb
磁铁	Ti,Al, Cr	Mn, V	Zn,Cu,Sn,Ni	Co,Pb,Mo
锆石	Hf	TR,Th	Ti,Mn,P	Be,U,Sn,Nb
石英	—	—	—	Fe,Mg,Al,Ti,Na,B,Ga, Ge,Mn,Zn



- ◆ 从地核到地壳的垂直方向上，化学元素产生了分异作用。如亲石大离子具有明显的从地核、下地幔向上地幔最终地壳逐步富集。
- ◆ 谢尔巴科夫用元素的向心力和离心力描述这种向地球外圈贫化或富集的趋势。
- ◆ 他将陨石成分（ u ）当作地球的平均成分，代表地球的原始浓度，玄武岩作为地幔平均成分，将玄武岩元素丰度（ V ）作为元素离心的基本参数；页岩是地壳中广泛分布的沉积岩，是地球表部各类岩石的平均成分代表（ c ）。



- ◆ 从而根据u、v、c三个参数的比值特征将元素分为四组。
- ◆ 1、**向心元素** $v/u < 1$ $c/v < 1$
- ◆ Mg、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Rn、Rh、Pt、Os、Ir、Pd、Au
- ◆ 2、最弱离心元素 $v/u > 1$ $c/v < 1$
- ◆ P、Na、Ca、Sc、Ti、V、Mn、Zn、C、N、Cl、Br、I
- ◆ 3、弱离心元素 $v/u < 1$ $c/v > 1$
- ◆ Ga、Ge、As、Se、Sn、Te、Bi、Re、Mo
- ◆ 4、离心元素 $v/u > 1$ $c/v > 1$
- ◆ Li、Rb、Cs、Sr、Ba、Y、REE、Zn、Hf、Nb、Ta、B、Al、In、Tl、Si、Pb、Sb、U、F、O
- ◆ 地球化学家用**元素相容性**来描述在结晶相或流体相富集的特征。



- ◆ Hofman(1988年)排出了亲石元素不相容性降低序列:
- ◆ Rb、Pb、U、Th、Ba、K、La、Ce、Nb、Pr、Sr、Nd、Zr、Na、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Fr、Y、Tm、Ti、Lu、Cu、Sc、Co、Mg、Ni。
- ◆ 谢尔巴科夫的向心元素，主要是 $D>1$ 的相容元素，而离心元素则是不相容元素。
- ◆ 地幔部分熔融形成岩浆，下地壳岩石在增温增压，特别是在含有一定水时可以重熔成岩浆。每次重熔，不相容元素和相容元素都产生一次分离，从而使晚期的岩浆较早期的岩浆更富集不相容元素。



我国华南不同时期花岗岩中元素含量特征

勘查地球化学

成岩时期	雪峰-四堡期	加里东期	海西期	燕山期
研究岩体数	61	143	62	272
SiO ₂ (%)	69.3	70.53	71.23	72.76
K ₂ O	29	3.8.6	4.36	4.74
Nb	15	21	21	35
Ta	3	6	4	8
TR (总量)	208	209	152	256
WO ₃	2.87	2.79		5.16
Li	67	58		96
Rb	190	214		358

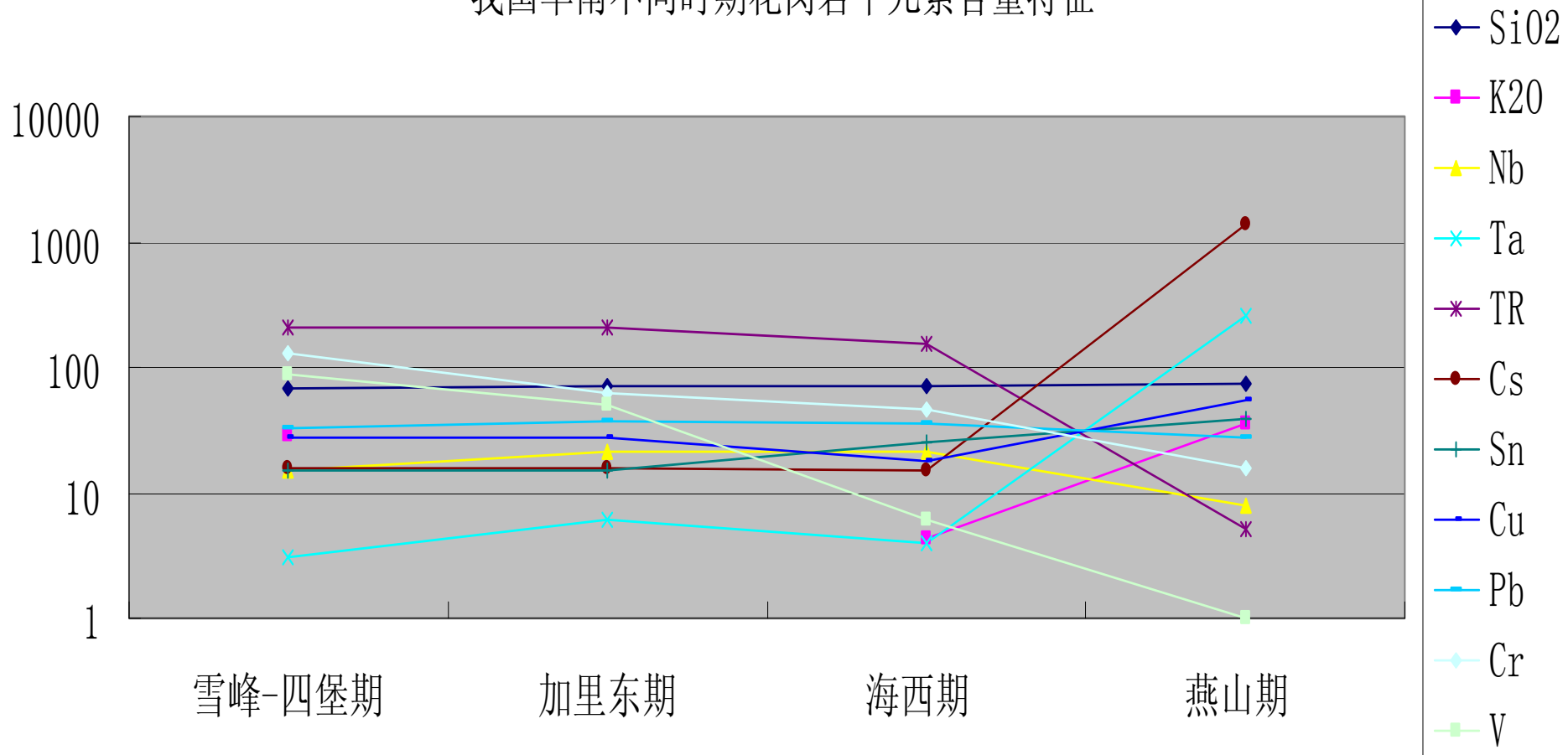


勘查地球化学

成岩时期	雪峰-四堡期	加里东期	海西期	燕山期
研究岩体数	61	143	62	272
Be	1.6	1.6		5.4
Cs	16	16	15	2.5
F	726	792		1388
Sn	15	15	25	42
Cu	28	27	18	38
Pb	33	37	36	54
Cr	129	61	46	28
V	87	51	6	16
Co	10	4.6		1



我国华南不同时期花岗岩中元素含量特征



- ◆ 由上表可以清楚看出，华南花岗岩的形成时代由老到新，岩石中 SiO_2 、 K_2O 的含量越来越高，相应的不相容元素Nb、Yb、REE、W、Sn、Be、Li、Rb、Pb、F、Cu等含量越来越高，巴尔科特把岩浆岩演化的这种规律总结为**极性演化**，即酸性岩越来越酸性，基性岩越来越基性。
- ◆ 这也为矿产评价与找矿提供了思路，即在**时代最新**的花岗岩类岩体中**寻找不相容元素的矿床**，如我国稀有金属元素总是与燕山期花岗岩有关，而相容元素如Cr、Ni、Pt等主要在最年轻的基性岩、超基性岩岩体中去找。



第二节 元素的共生组合

- ◆ 一、元素的亲和性
- ◆ 二、成岩与成矿作用的典型元素组合
- ◆ 三、元素的时空分布——地球化学场

勘查地球化学



第二节 元素的共生组合

一、元素的亲和性

- ◆ 戈尔德施密特将冶炼炉中出现的四相(金属铁、硫化铁、硅酸盐矿渣和气体)与陨石中的铁陨石、陨硫铁和球粒陨石中的化学成分相比较,并结合地质作用中元素共生规律,提出了划分为亲铁、亲硫(亲铜)、亲氧(亲石)、亲生物元素的分类方案,并得到了广泛的认同。



- ◆ 戈尔德施密特的地球化学分类在矿产勘查中很有实际意义，亲石元素多以类质同象分散于造岩矿物中，亲硫元素常以硫化物脉出现，或自然元素在晚期不同环境以其独立矿物形式出现。
- ◆ 元素亲和性是我们地球化学找矿中确定指示元素的依据。
- ◆ 如选择亲硫元素作为硫化物矿床的指示元素



元素周期表

族 I A																		<div>✖</div>																		0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1																																				18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Periodic Table of the Elements																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
化学视窗制 (2002)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
III A																		IV A																		V A																		VI A																		VII A																		2 He																																																																																																																																																																																																																																																											
13																		14																		15																		16																		17																																																																																																																																																																																																																																																																													
1 H																		II A																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
1 氢																		2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
3 Li																		4 Be																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
锂																		铍																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
11 Na																		12 Mg																		III B																		IV B																		V B																		VI B																		VII B																		VIII																		I B																		II B																		13 Al																		14 Si																		15 P																		16 S																		17 Cl																		18 Ar																																																																							
钠																		镁																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		铝																		硅																		磷																		硫																		氯																		氩																																			
19 K																		20 Ca																		21 Sc																		22 Ti																		23 V																		24 Cr																		25 Mn																		26 Fe																		27 Co																		28 Ni																		29 Cu																		30 Zn																		31 Ga																		32 Ge																		33 As																		34 Se																		35 Br																		36 Kr																																			
钾																		钙																		钪																		钛																		钒																		铬																		锰																		铁																		钴																		镍																		铜																		锌																		镓																		锗																		砷																		硒																		溴																		氪																																			
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																																			
铷																		锶																		钇																		锆																		铌																		钼																		锝																		钌																		铑																		钯																		银																		镉																		铟																		锡																		锑																		碲																		碘																		氙																																			
55 Cs																		56 Ba																		57-71																		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																																			
铯																		钡																		镧系																		铪																		钽																		钨																		铼																		锇																		铱																		铂																		金																		汞																		铊																		铅																		铋																		钋																		砹																		氡																																			
87 Fr																		12 Ra																		89-103																		104 Rf																		105 Db																		106 Sg																		107 Bh																		108 Hs																		109 Mt																		110 Uun																		111 Uuh																		112 Uub																																																																																																																																															
钫																		镭																		锕系																		𨭈																		𨭉																		𨭆																		𨭇																		𨭈																		𨭉																		𨭑																		𨭒																		𨭓																		𨭔																																																																																																																													
																																				镧系																		57 La																		58 Ce																		59 Pr																		60 Nd																		61 Pm																		62 Sm																		63 Eu																		64 Gd																		65 Tb																		66 Dy																		67 Ho																		68 Er																		69 Tm																		70 Yb																		71 Lu																																			
																																				锕系																		89 Ac																		90 Th																		91 Pa																		92 U																		93 Np																		94 Pu																		95 Am																		96 Cm																		97 Bk																		98 Cf																		99 Es																		100 Fm																		101 Md																		102 No																		103 Lr																																			
																																				镧系																		镧																		铈																		镨																		钕																		钷																		钐																		铕																		钆																		铽																		镝																		钬																		铒																		铥																		镱																		镥																																			
																																				锕系																		锕																		钍																		镤																		铀																		镎																		钚																		镅																		锔																		锫																		锿																		镅																		镆																		镎																		镅																		镆																																			

元素周期表

组	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
周期	IA																	VIIIA
1	1 H 氢 _g	IIA			非金属			惰性气体										2 He 氦 _g
2	3 Li 锂	4 Be 铍			碱金属			准金属					5 B 硼	6 C 碳	7 N 氮 _g	8 O 氧 _g	9 F 氟 _g	10 Ne 氖 _g
3	11 Na 钠	12 Mg 镁			碱土金属			卤素					13 Al 铝	14 Si 硅	15 P 磷	16 S 硫	17 Cl 氯 _g	18 Ar 氩 _g
4	19 K 钾	20 Ca 钙	21 Sc 钪	22 Ti 钛	23 V 钒	24 Cr 铬	25 Mn 锰	26 Fe 铁	27 Co 钴	28 Ni 镍	29 Cu 铜	30 Zn 锌	31 Ga 镓	32 Ge 锗	33 As 砷	34 Se 硒	35 Br 溴 _L	36 Kr 氪 _g
5	37 Rb 铷	38 Sr 锶	39 Y 钇	40 Zr 锆	41 Nb 铌	42 Mo 钼	43 Tc 锝 ₁	44 Ru 钌	45 Rh 铑	46 Pd 钯	47 Ag 银	48 Cd 镉	49 In 铟	50 Sn 锡	51 Sb 锑	52 Te 碲	53 I 碘	54 Xe 氙 _g
6	55 Cs 铯	56 Ba 钡	57 La 镧*	72 Hf 铪	73 Ta 钽	74 W 钨	75 Re 铼	76 Os 锇	77 Ir 铱	78 Pt 铂	79 Au 金	80 Hg 汞 _L	81 Tl 铊	82 Pb 铅	83 Bi 铋	84 Po 钋 ₁	85 At 砹 ₁	86 Rn 氡 _{1g}
7	87 Fr 钫 ₁	88 Ra 镭 ₁	89 Ac 锕**	104 Rf ₂	105 Db ₂	106 Sg ₂	107 Bh ₂	108 Hs ₂	109 Mt ₂	110 Uun ₂	111 Uuu ₂	112 Uub ₂	113 Uut ₂	114 Uuq ₂	115 Uup ₂	116 Uuh ₂	117 Uus ₂	118 Uuo _{2g}

*镧系

58 Ce 铈	59 Pr 镨	60 Nd 钕	61 Pm 钷 ₁	62 Sm 钐	63 Eu 铕	64 Gd 钆	65 Tb 铽	66 Dy 镝	67 Ho 钬	68 Er 铒	69 Tm 铥	70 Yb 镱	71 Lu 镥
------------	------------	------------	-------------------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------

**锕系

90 Th 钍 ₁	91 Pa 镤 ₁	92 U 铀 ₁	93 Np 镎 ₁	94 Pu 钚 ₁	95 Am 镅 ₂	96 Cm 锔 ₂	97 Bk 锫 ₂	98 Cf 锿 ₂	99 Es 镱 ₂	100 Fm 镆 ₂	101 Md 镎 ₂	102 No 锘 ₂	103 Lr 铹 ₂
-------------------------	-------------------------	------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

注：下标为1的是天然放射性元素；下标为2的是人工放射性元素；其他为非放射性元素。

注：下标为g的是常温气态元素；下标为L的是常温液态元素(溴、汞)；其他为常温固态元素。

二. 成岩成矿作用的典型元素组合

常见岩石、矿石类型中元素的组合特征

岩石类型	元素共生组合
1、深成岩	
一般组合	Si-Al-Fe-Mg-Ca-Na-K-Ti-Mn
	Zr-Hf-Th-U-B-Be-Li-Sr-Ba-P-V
	Cr-Sn-Ga-Nb-Ta-W-卤族-TR
超基性岩	Cr-Co-Ni-Mg-Fe-Cu
基性岩	Fe-Mg-Ti-V-Sc
花岗岩	Ba-Li-W-Mo-Sn-Zr-Hf-U-Th
碱性岩	Ti-Nb-Ta-Zr-TR-F-P
伟晶岩	Li-Rb-Cs-Be-REE-Nb-Ta-U-Th-Zr-Hf-Sc



2. 沉积岩

黑色页岩	U-Cu-Pb-Zn-Cd-Ag-Au-V-Mo- Ni-As- Bi-Sb
碳酸岩	TR-Ti-Nb-Ta-F-P-U-Mo
磷灰石	U-V-Mo-Ni-Ag-Pb-F-TR
蒸发岩	Li-Rb-Cs-Sr-Br-I-B
岩屑、砂岩	Au-Pt-Sn-Nb-Ta-Zr-Hf-Th-TR
大陆红壤	U-V-Se-As-Mo-Pb-Cu
火山来源红壤	Cu-Pb-Zn-Ag-V-Se
红土	Ni-Cr-V
铝土	Nb-Ti-Ga-Be



3、内生-外生环境中

- ◆ 一般共生关系：
- ◆ K-Rb Ca-Sr Al-Ga
- ◆ Zr-Hf Si-Ge Nb-Ta
- ◆ TR- Pt-Ru-Rh-Pd-Os-Ir

勘查地球化学



4. 常见矿石类型

- ◆ 一般硫化物矿石 Cu-Pb-Zn-Ag-Au-As-Hg-Sb-Se-
Te-Mo-Co-Ni-U-V-Bi-Cd S-Se Zn-Cd Rb-Tl
- ◆ 斑岩铜矿矿石 Cu-Mo-Au-Re-Te
- ◆ 低温矿石 Hg-Sb-As-Bi
- ◆ 多金属矿石 Pb-Zn-Ag-Cd-Ba
- ◆ SK岩型矿石 Zn-Pb-Cu-Ba-F-Sr
- ◆ 贵金属矿石A（深成） Au-Ag-Cu-Co-As
- ◆ 贵金属矿石B（低温） Au-Ag-Hf-As-Sb-Te
- ◆ 喷气成因矿石 Hg-Sb-As-Se



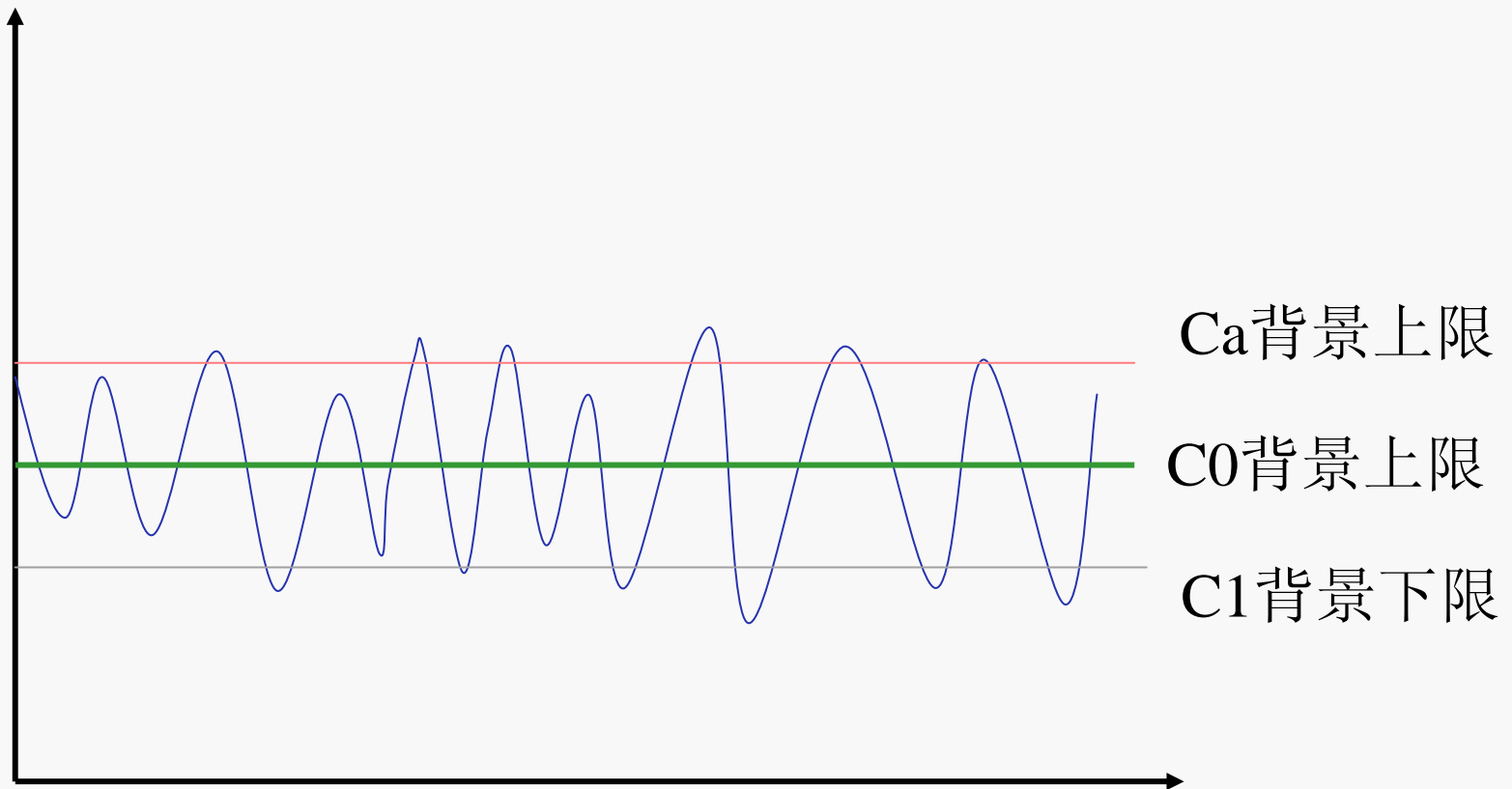
- ◆ 各类岩石中的微量元素组合，主要反映了该岩石中主要造岩矿物的类质同象元素。
- ◆ 如超基性岩主要由橄榄石和辉石组成，与铁、镁类质同象置换的钴、镍、铬、铜便是该类岩石的典型元素组合。而且，各类岩浆岩从超基性岩到酸性岩，还具有由相容元素组合变为不相容元素组合的特征。
- ◆ 成矿主要元素为亲硫元素、亲铁元素，不易进入硅酸岩晶体而富集在残余流体或后期热液中。



第三节 元素的空间分布

- ◆ 一、正常分布与异常分布
- ◆ 一般将遵从常规、不悖常理、无特别异举即为正常，其核心是从众，相反即为异常。地球化学的正常的分布，也就是某一空间中多数位置上元素含量所具有的相对波动不大的特征。
- ◆ 地球化学中的异常，最早使用于勘查地球化学中，是指某一区段的地球化学特征明显不同于周围无矿背景区的现象。
- ◆ 地球化学异常包含了三个方面的含义：1、地球化学特征不同，具有一定的空间范围，元素含量或地球化学指针值偏离背景值。
- ◆ 背景区元素含量总是在上限 C_a 和下限 C_1 之间变动（如下图），接近 C_1 或 C_a 含量值的样品是少数，大多数接近平均值 C_0 。



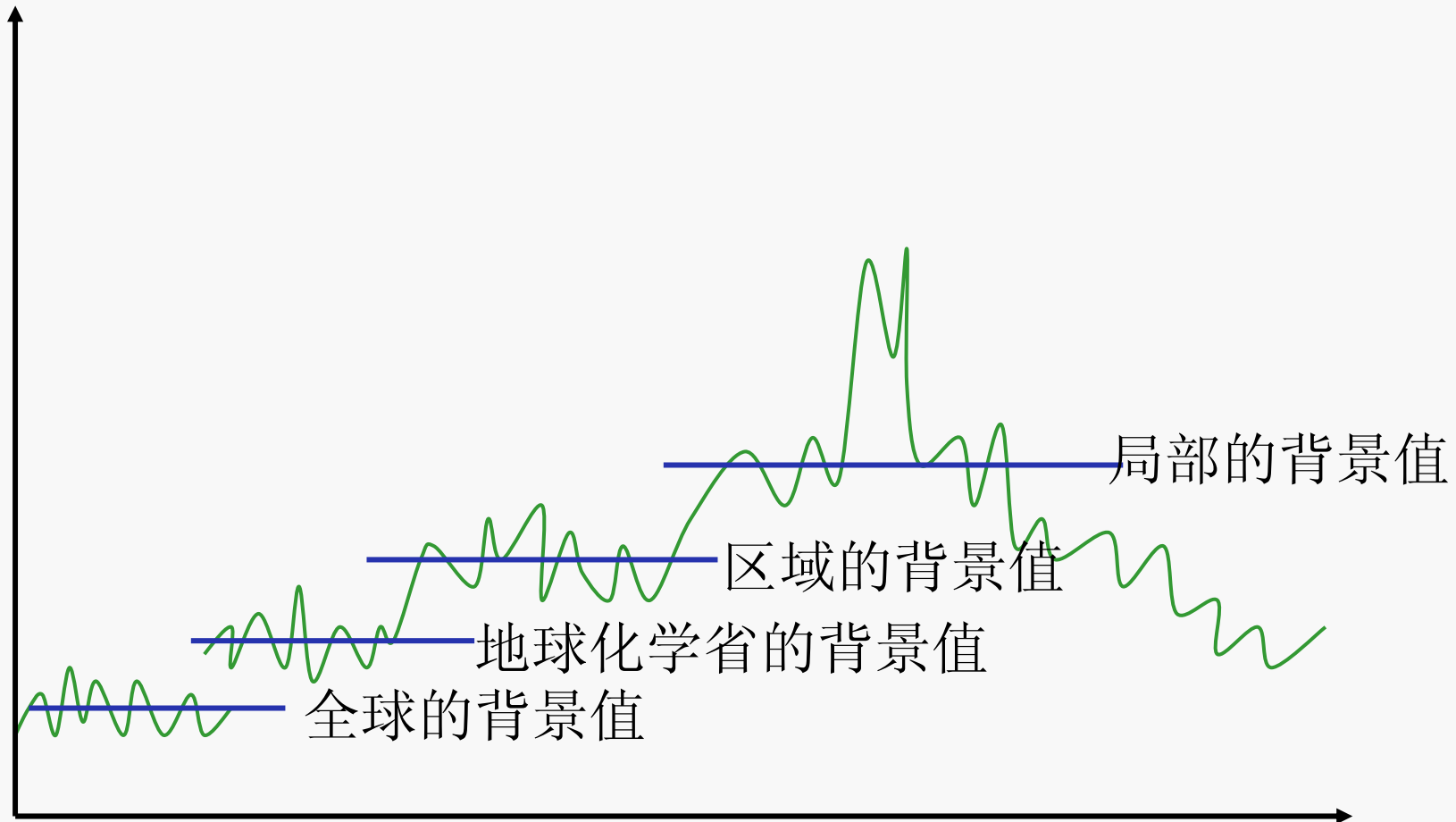


元素含量的背景分布图



- ◆ 2、异常区，微量元素分布与正常区不同，它不服从“大数定律”，偏离平均值的样品屡屡出现。把异常区内高于正常上限Ca的样品数 n' 与总样品数 n 的比值 n'/n 称为**异常率**，异常率的大小，不仅与成矿作用的强度、规模有关，成矿作用越强，越接近矿化中心，异常率越高。
- ◆ 3、正常与异常具有相对性，背景的范围、尺度不同，异常的规模与性质也就不同。如下图所示，如果将全球地壳丰度值作背景，则**地球化学省**是最大的一级异常，在地球化学省上发育的成矿区带是区域地球化学异常，地球化学省则是区域异常的背景，区域异常又是局部异常（矿床异常）的背景。





不同级次的背景和异常



二、元素区域分布不均匀性—地球化学省

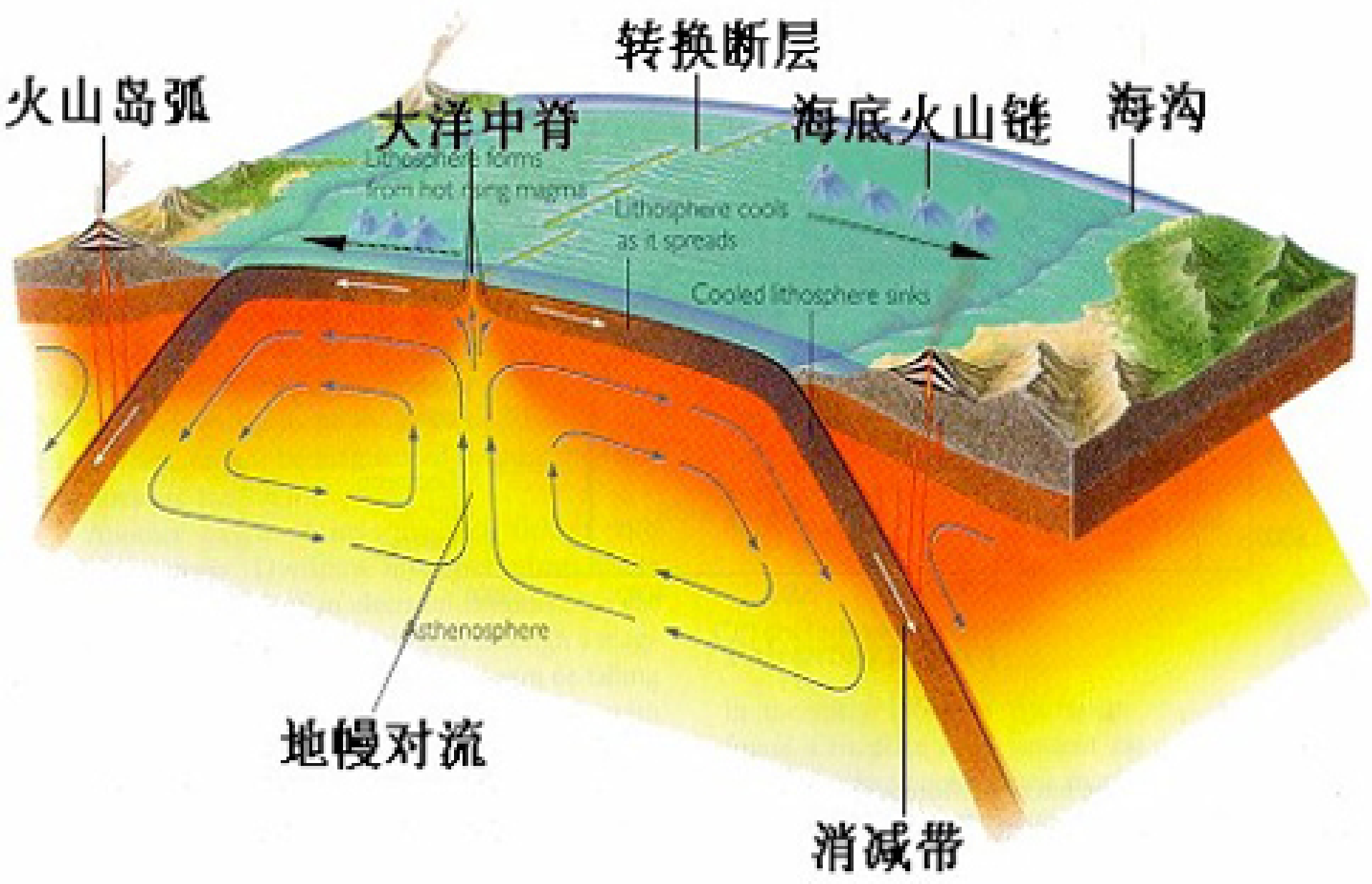
- ◆ 在地壳的某一大范围内，某些成分富集特征特别明显，不止是一两类岩石中元素丰度特别高，而且该种元素的矿床常成群出现，矿产出现率也特别高。通常将地壳的这一区段称为**地球化学省**。
- ◆ 地球化学省实质上是一种地球化学异常，它是以全球地壳为背景的规模巨大的一级地球化学异常。



- ◆ 地壳中元素分布的这种不均匀性应当从地幔成分上去查原因。
- ◆ 首先是行星吸积形成过程中就存在着原始化学组成上的不均一性，其次，在地球形成分异过程中，地幔中形成了两个对流圈（如下图），对流圈的中心部位和边角部位是不流动的，不同对流圈之间物质交流是有限的，每一对流圈保持了自身组成的相对独立的特征
- ◆ 地球化学省的存在对找矿具有重要意义，提供了找矿的战略方向和空间，地球化学省还与环境和生物学有密切关系。



板块构造



三、元素的时空分布——地球化学场

- ◆ **地球化学指标**是指一切能提供地球化学信息或地质信息的，能直接或间接测定的地球化学变量。
- ◆ 应用最多的是：**元素含量**，其次是**地球化学环境标志**，如pH、Eh、T、P等
- ◆ 地球化学指标在三度空间和时间上的分布与演化称为**地球化学场**。



三、元素的时空分布——地球化学场

- ◆ 将地壳或者地球表层系统中某一点放在直角坐标系 (x, y, z) 中，该点任一时该 t ，存在着 j 个相，每个相有 i 个地球化学指标，该点指标 i 可表示为
- ◆ $C_{i,j} = F(x, y, z, t) \quad (1 - 1)$
- ◆ 空间属性与时间属性的统一，构成了地球化学场的全部意义。



地球化学场有以下特征：

- ◆ 1. 与地球物理场相比，它没有严格的数学公式或化学定律进行准确的描述、推断、或延拓，它是具体点上地球化学环境（化学、热力学、动力学）综合制约的结果，可以定性推测而不能准确推算。
- ◆ 2. 地球化学场是一个连续的非均匀场。
- ◆ 3. 地球化学场是一个不可逆动态演化的非稳定场。
- ◆ 4. 地球化学场的指标不具有传递性。



- ◆ 通过与地球物理场的对比分析研究可知，地球化学场不能象地球物理场那样用仪器在地表探测天然的或者人工的场的变化来推断解释地质构造和异常物质的分布，它只能根据研究精确程度的需要，进行系统的地球化学采样，分析测试地球化学指标近似逼近地球化学场的真实特征。
- ◆ 地球物理场由严格的物理定律定义，而地球化学场强调的是同一点上各地球化学参数的动态关系，它们受物质组分、地球化学条件和化学、热力学定律制约。



- ◆ 对地球化学场公式（1-1）积分形式具有总量的意义，它可以按线、面、体分别积分。

$$M_l = \int_l \rho c dl \quad M_s = \int_s \rho c ds \quad M_v = \int_v \rho c dv$$

- ◆ 其中 ρ 为密度。分别称某元素的线地球化学量、面地球化学量和体积地球化学量。
- ◆ 对于线、面、体的平均含量可定义为

$$\overline{C}_l = \frac{\int_l \rho c dl}{\int_l \rho dl} \quad \overline{C}_s = \frac{\int_s \rho c ds}{\int_s \rho ds} \quad \overline{C}_v = \frac{\int_v \rho c dv}{\int_v \rho dv}$$



- ◆ 实际计算时，只能用近似公式来求，积分形式只是一种理想的表达式，这也是与地球物理场的不同之处。
- ◆ 对公式（1-1）的微分形式，就是浓度梯度，或称为**变化率**。
- ◆ 凡是浓度梯度极大值所在的点，叫做**地球化学障**，其实质就是地球化学环境发生骤然变化，元素活动性发生急剧改变的地段（A·И·彼列尔曼）。它是一种地球化学环境的边界。



第四节 元素含量的概率分布

- ◆ 一.概述
- ◆ 概率P与含量 c 的依赖关系。

$$F(X) = P(C \leq X) = \int_{-\infty}^x f(c)dc$$

- ◆ 式中 x 为随机变量， f (c) 是概率密度函数，
- ◆ P (C ≤ X) 是指随机变量小于等于给定值 X 时的概率。地球化学家们相信，对于任何一种地质体中某一元素来说，概率分布 F (X) 是客观存在的，至于具体概率分布是何种形式，须视具体地质体中元素分布特征而定。



二. 正态分布

对于一个随机变量 X 只要它的各次观测值之间的差别是多因子，而且这些因子中没有一个特别突出的、起主导作用的，那么它的概率分布自然倾向于正态分布（大数定律）。又叫高斯分布，也叫正常分布。正态分布的密度函数有如下形式。

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

◆ 它的积分式为

$$F(X) = \int_{-\infty}^x f(c)dc \quad \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$$

- ◆ 式中， μ 和 σ 是正态分布的两个重要参数，称为该随机变量 X 的数学期望值， σ 叫做标准离差，对于一个正态分布的随机变量，算术平均值 \bar{X} 是数学期望值的最佳估计值。



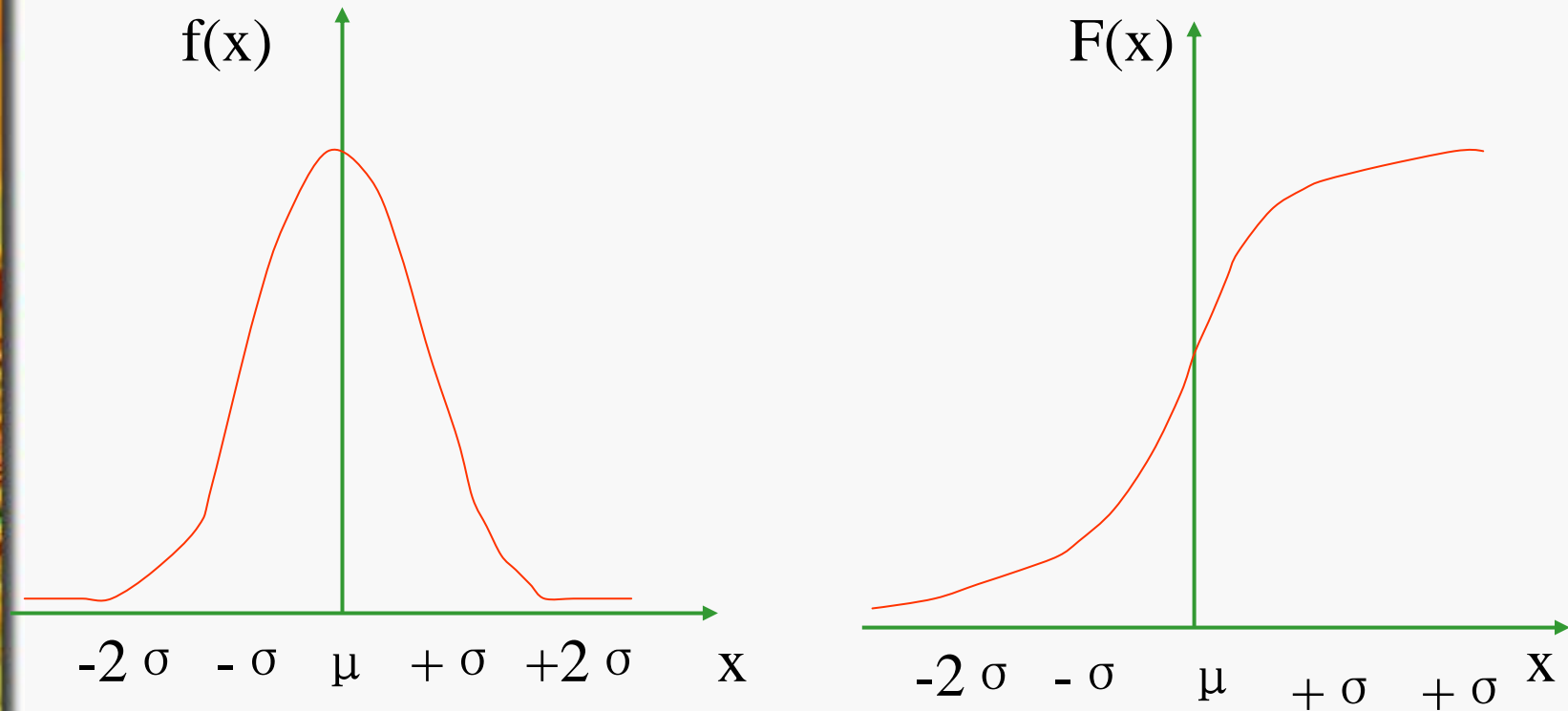
- ◆ 均方差 S 是标准差的无偏估计值



$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n - 1}}$$

- ◆ 当 $\mu = 0$, $\sigma = 1$ 时的正态分布, 称为标准正态分布。下图为标准正态分布的密度函数和标准正态分布的积分函数 (概率函数)。正态分布的积分函数已制成表格可查, 见附表1。



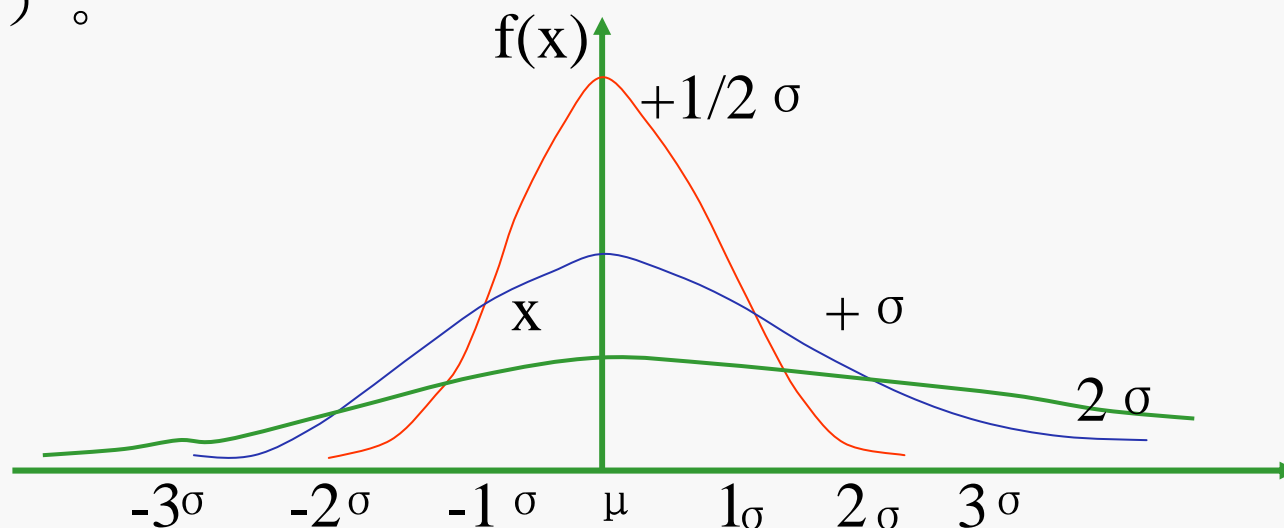


标准正态分布密度函数（左）和积分函数（右）



正态分布的概率密度函数图具有如下特征：

1. 图形呈**钟形单峰对称分布**，最大峰值在 $C = \bar{X}$ 处，频率最大。
2. 图形对称轴为 μ 。
3. 参数 μ 和 σ 决定了图形形态， μ 决定对称轴的位置， σ 决定了钟形的“胖”“瘦”程度 σ 较小时，曲线较陡，峰值高，图形“瘦”。 σ 较大时曲线较宽缓峰值低，图形（胖）。

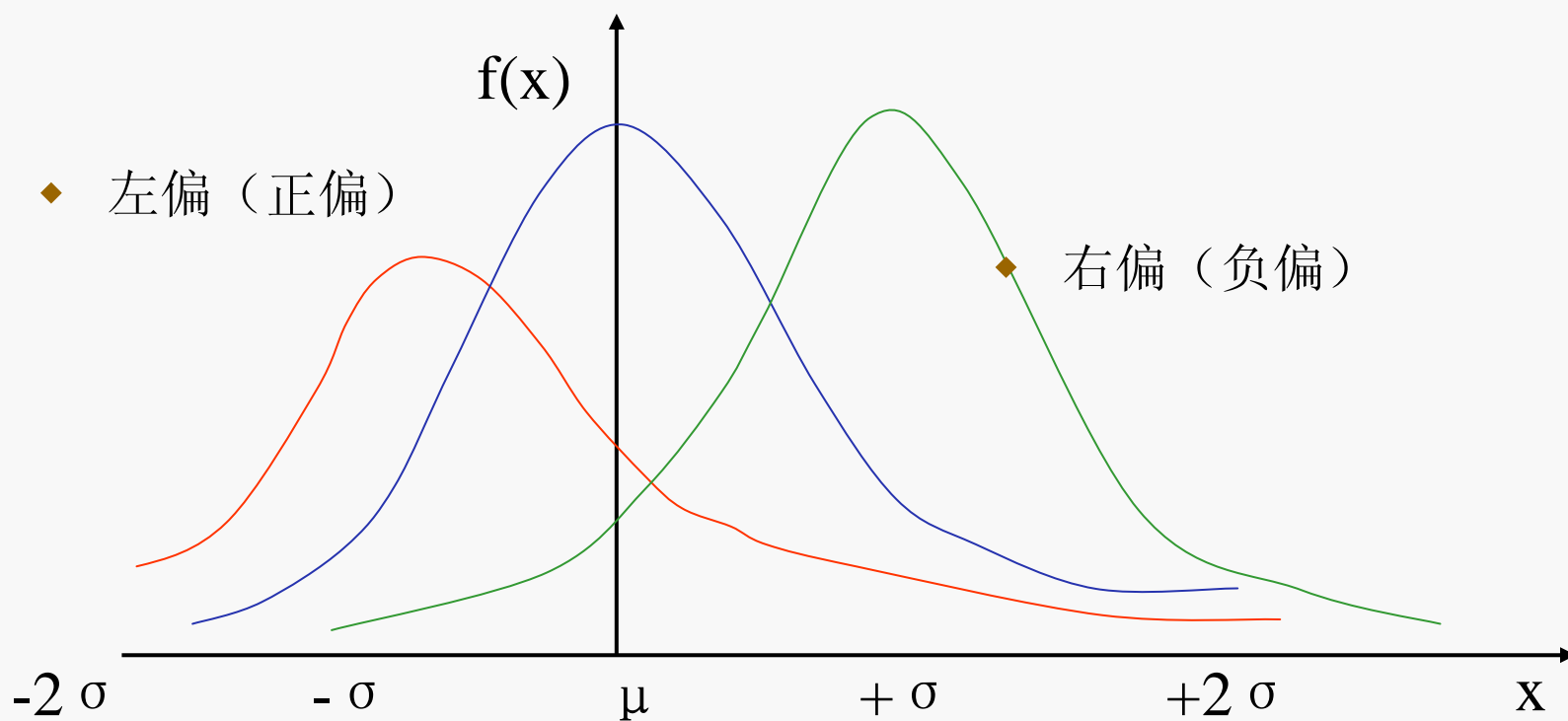


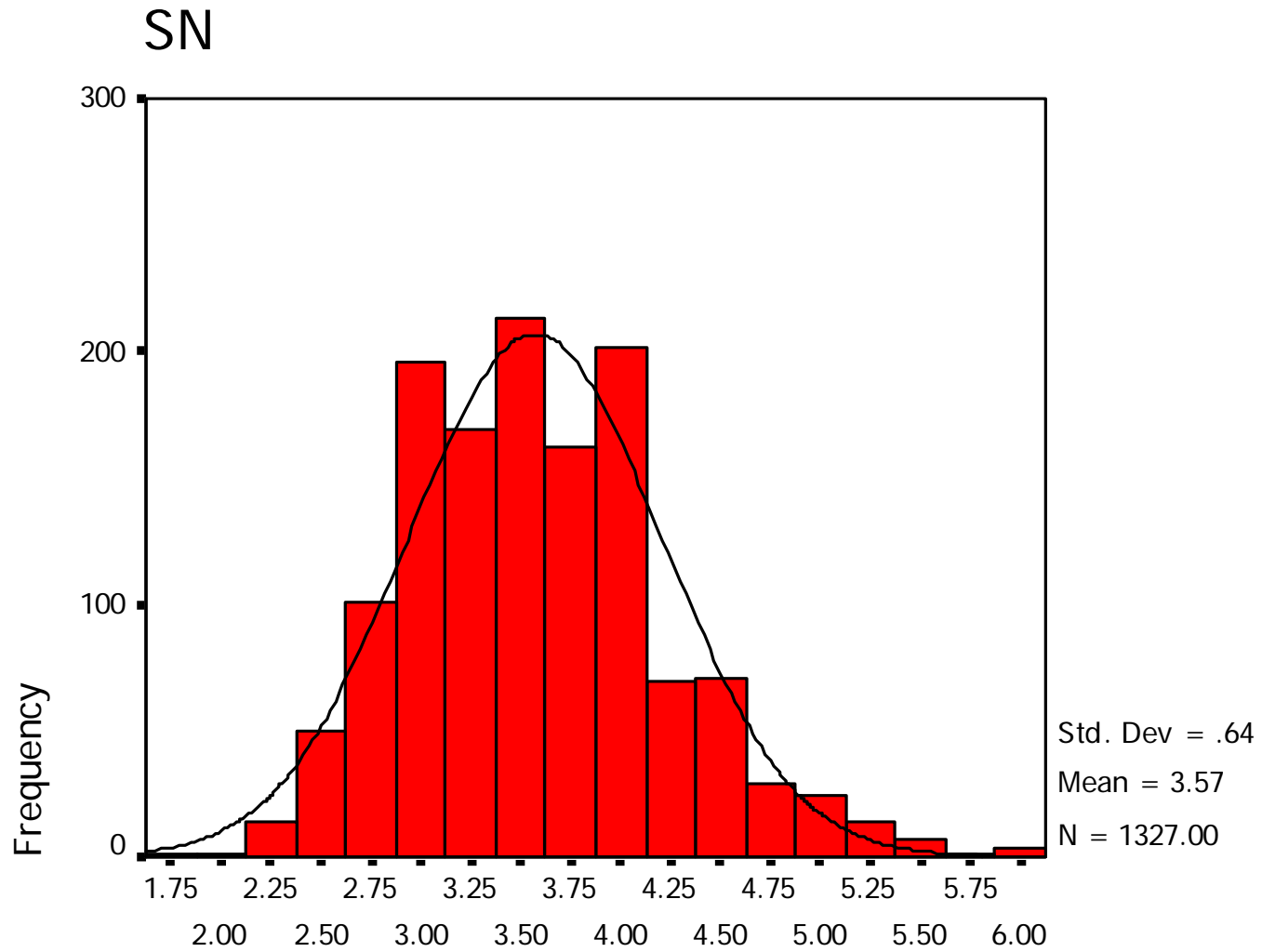
不同值的正态分布

中国地质大学地球科学学院地球化学系制作，2009年7月15日



分布形式

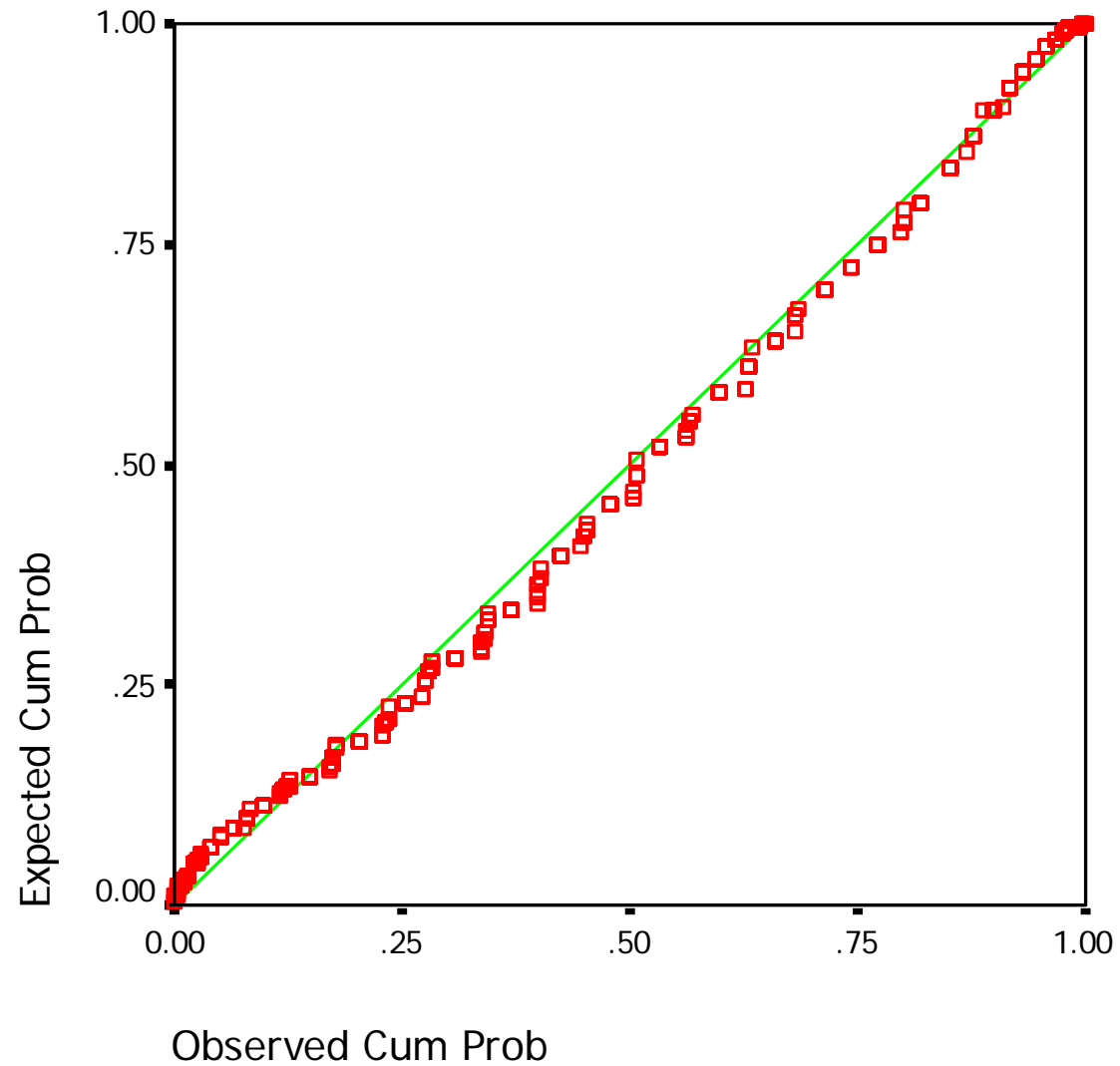




SN



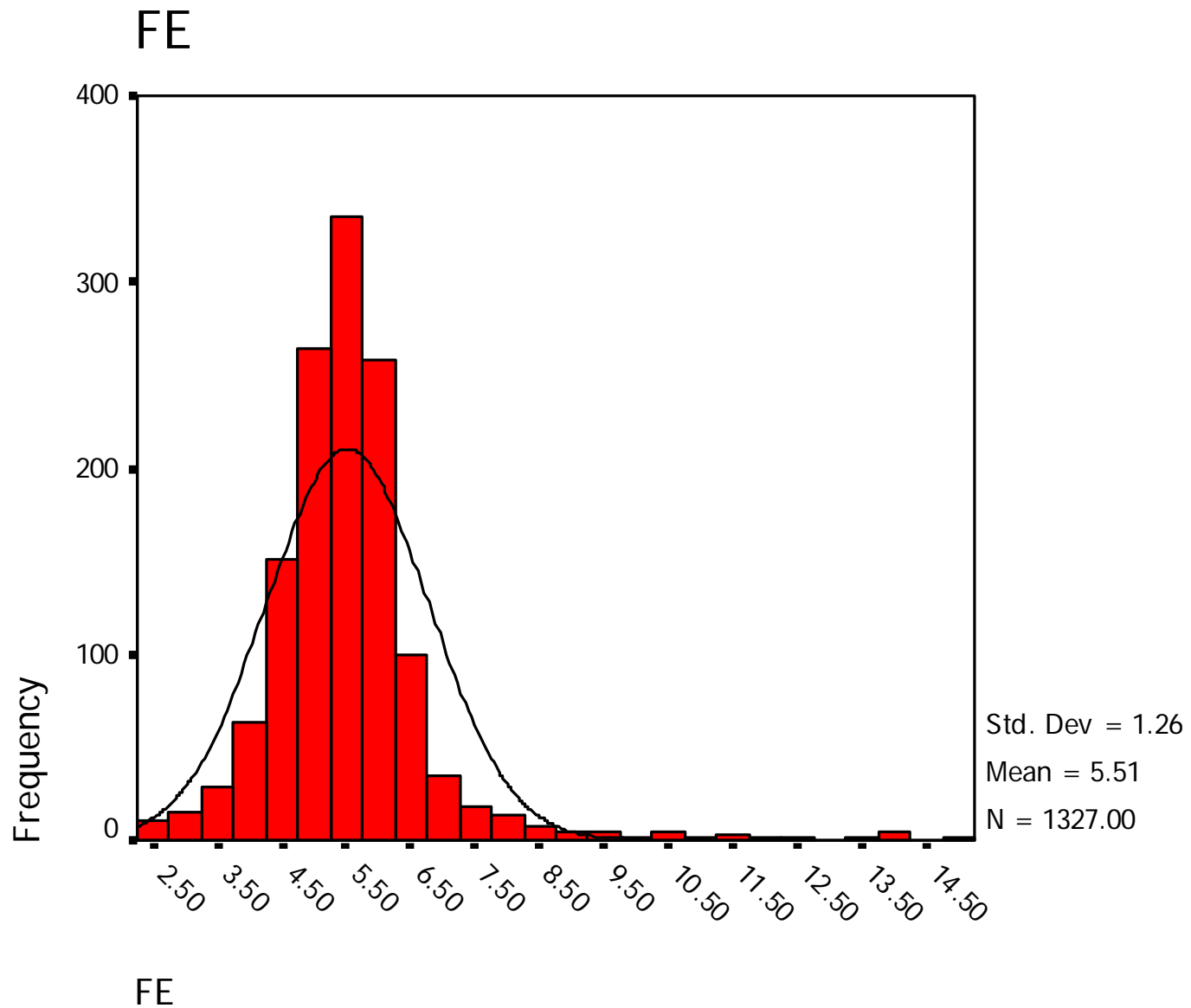
Normal P-P Plot of SN



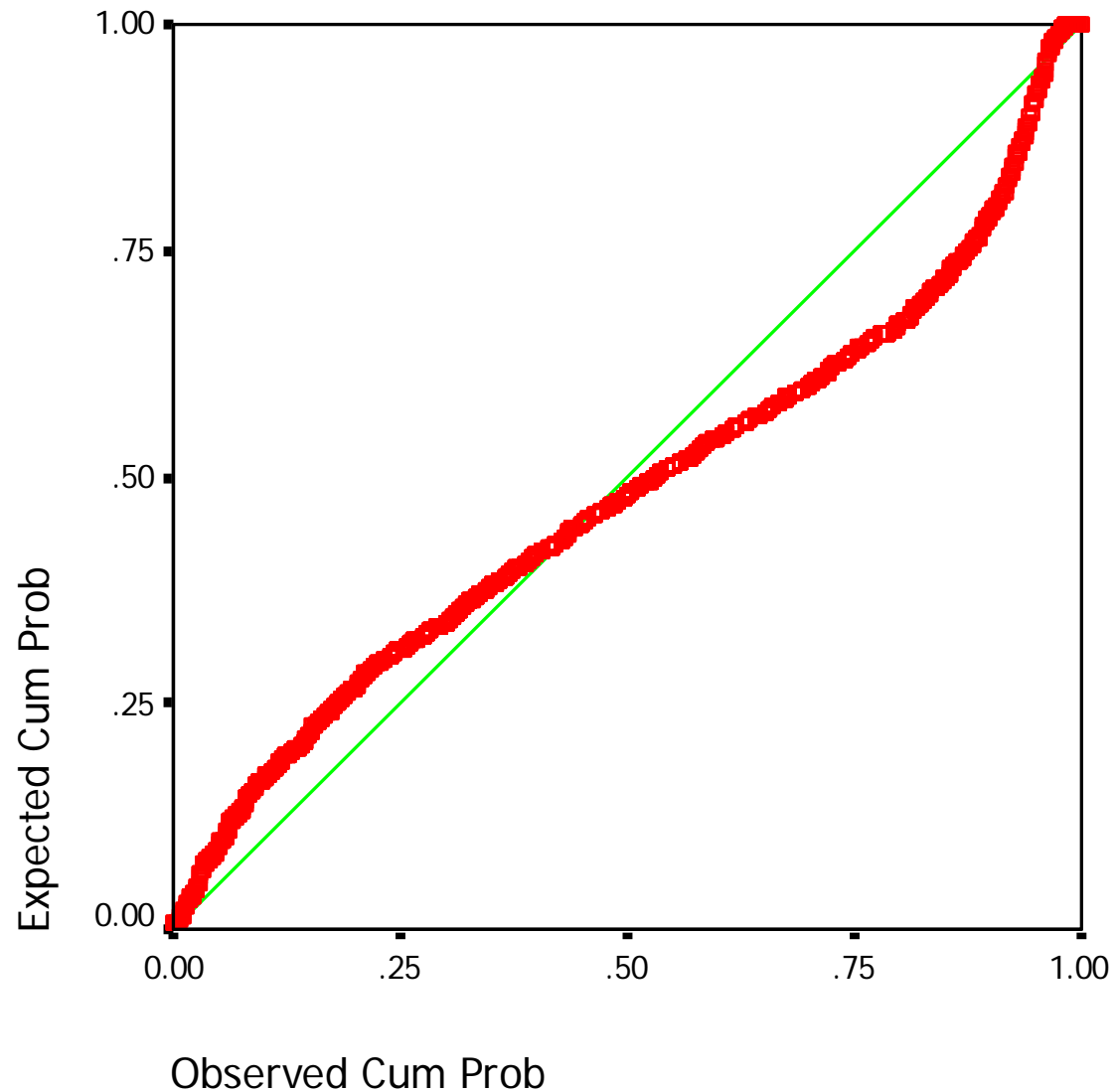
勘查地球化学



勘查地球化学



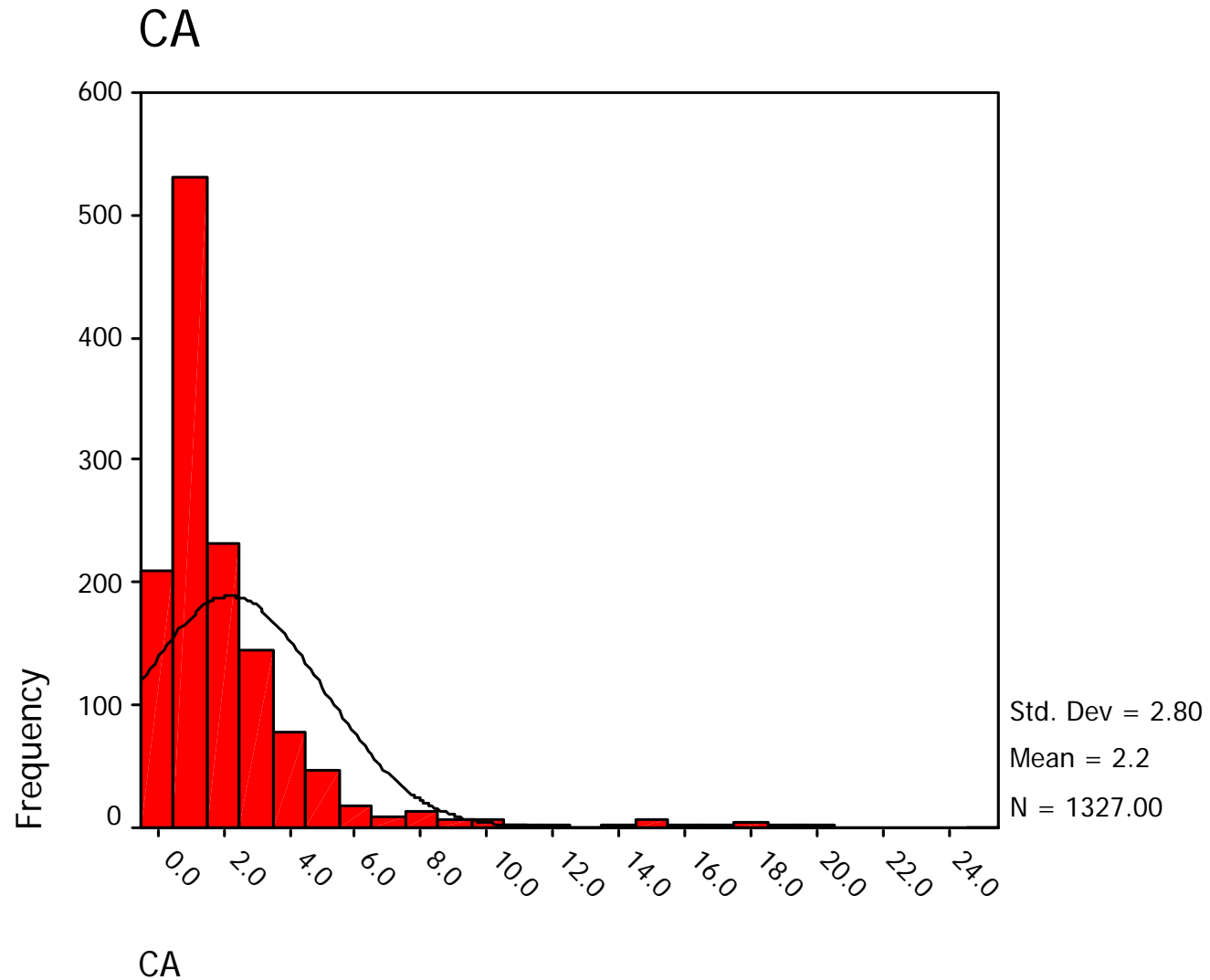
Normal P-P Plot of FE



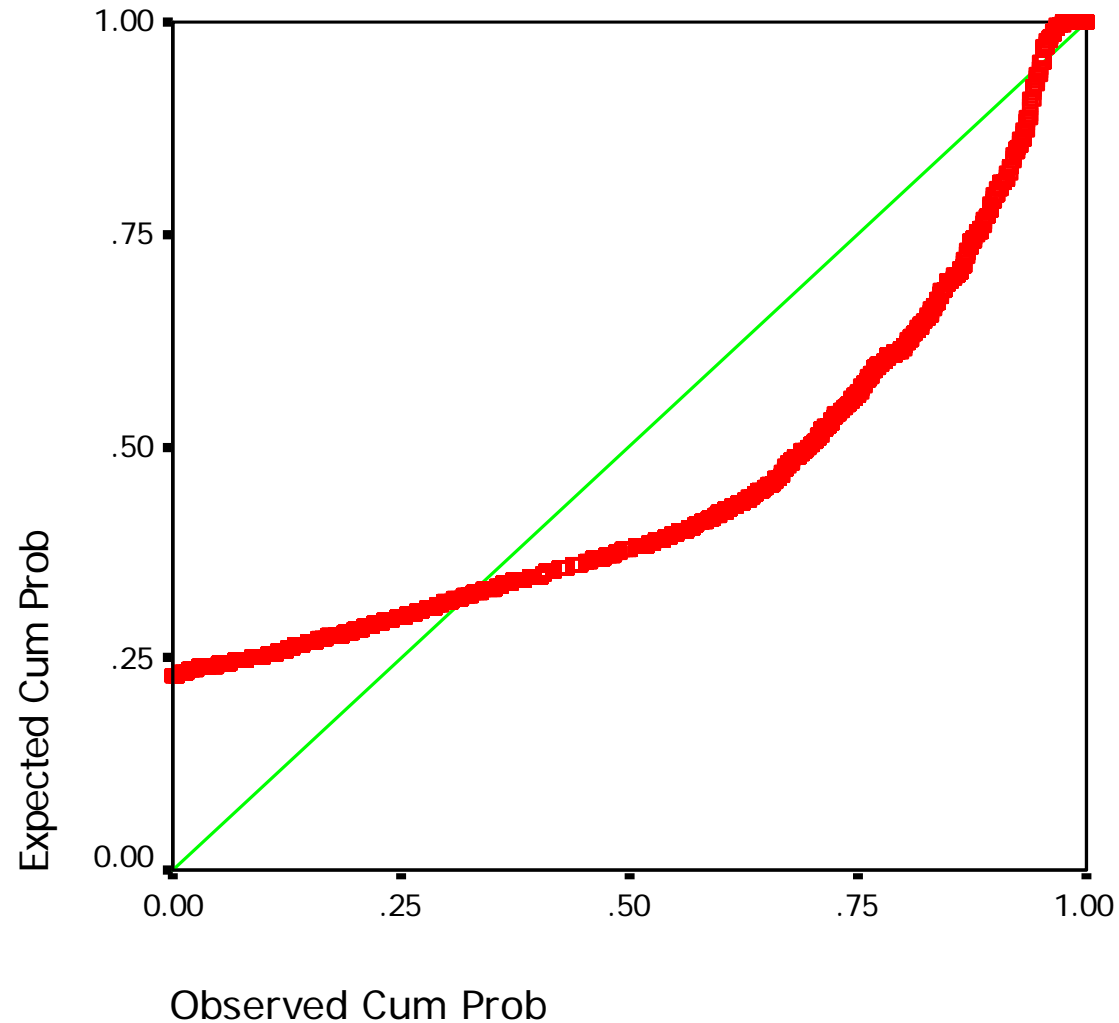
勘查地球化学



勘查地球化学



Normal P-P Plot of CA

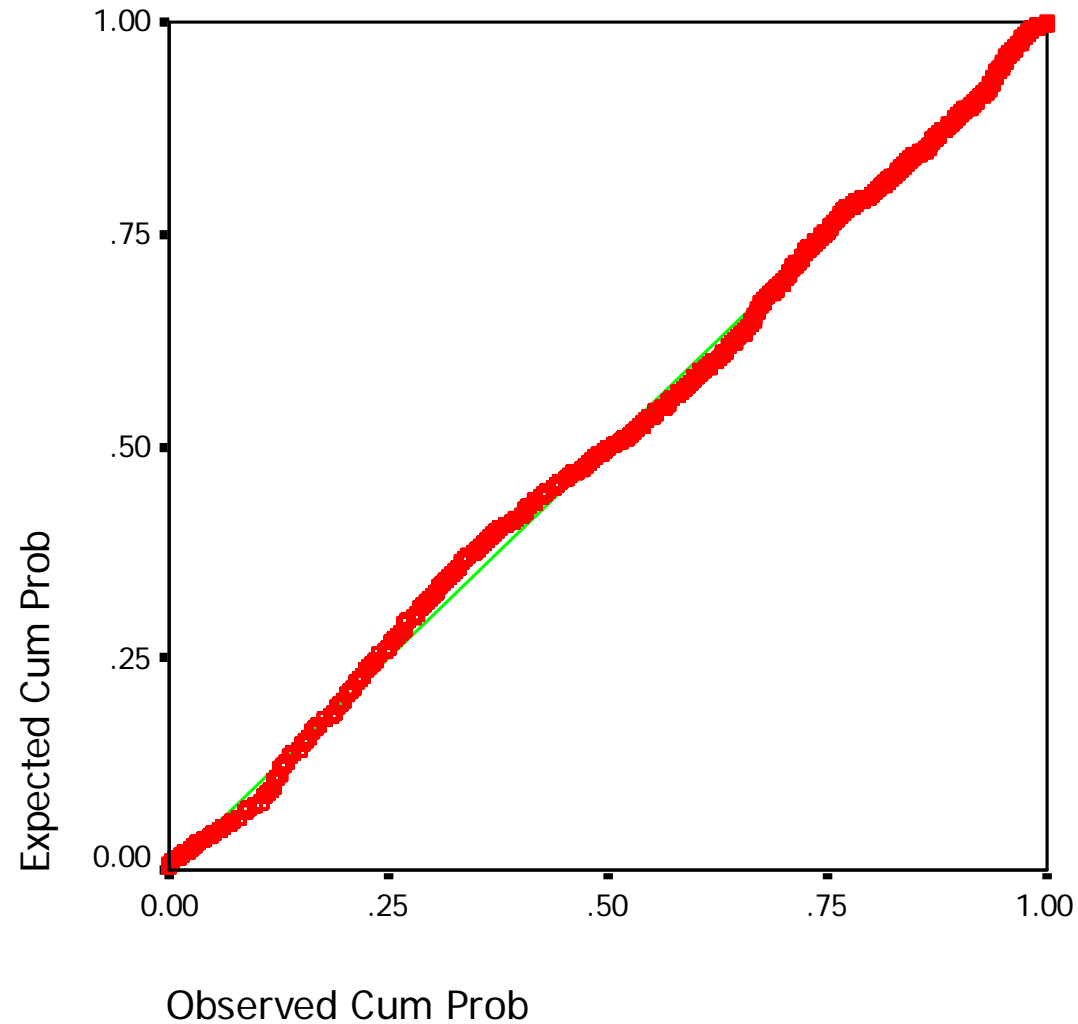


中国地质大学地球科学学院地球化学系制作，2009年7月15日



勘查地球化学

Lognormal P-P Plot of CA

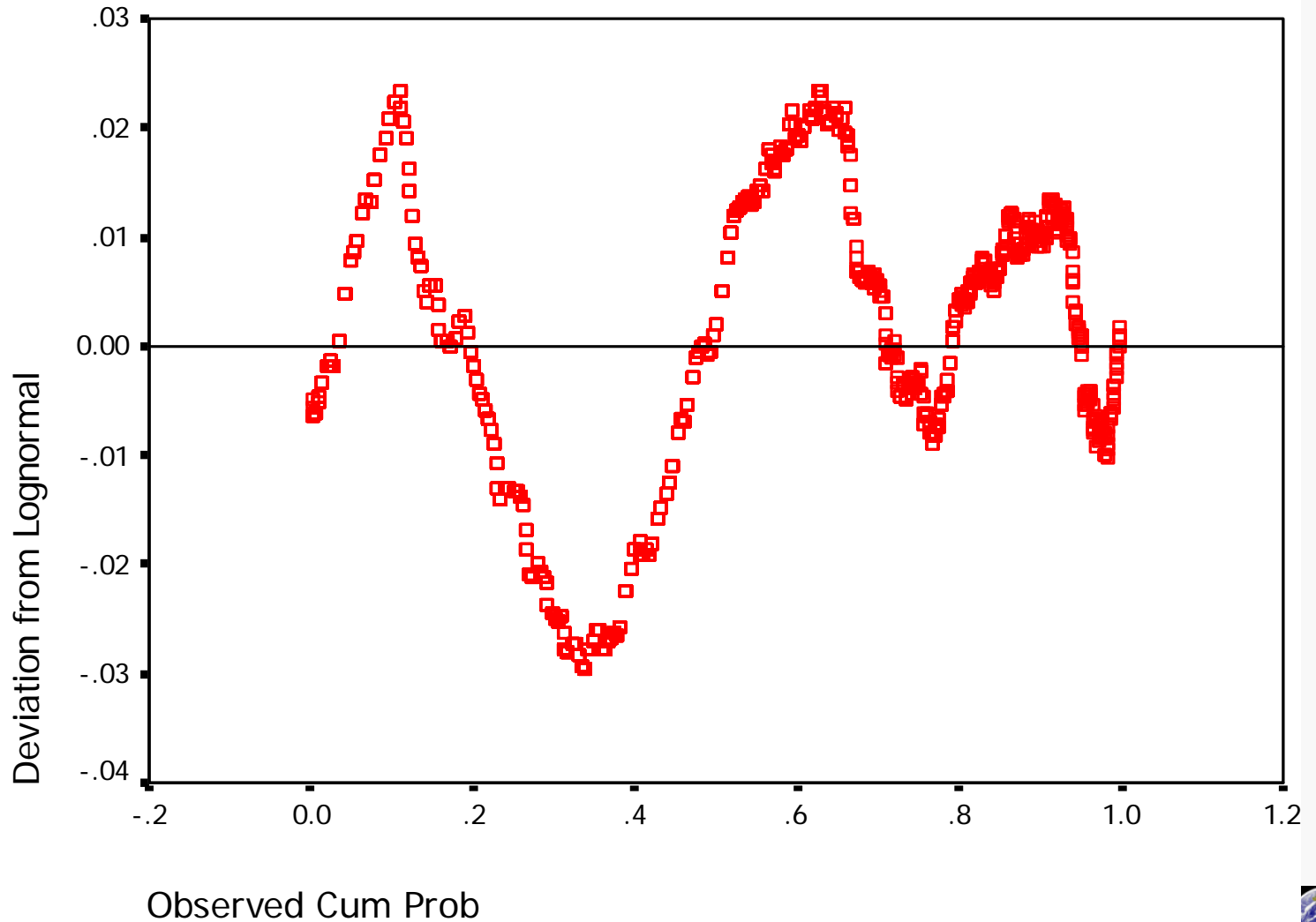


中国地质大学地球科学学院地球化学系制作，2009年7月15日

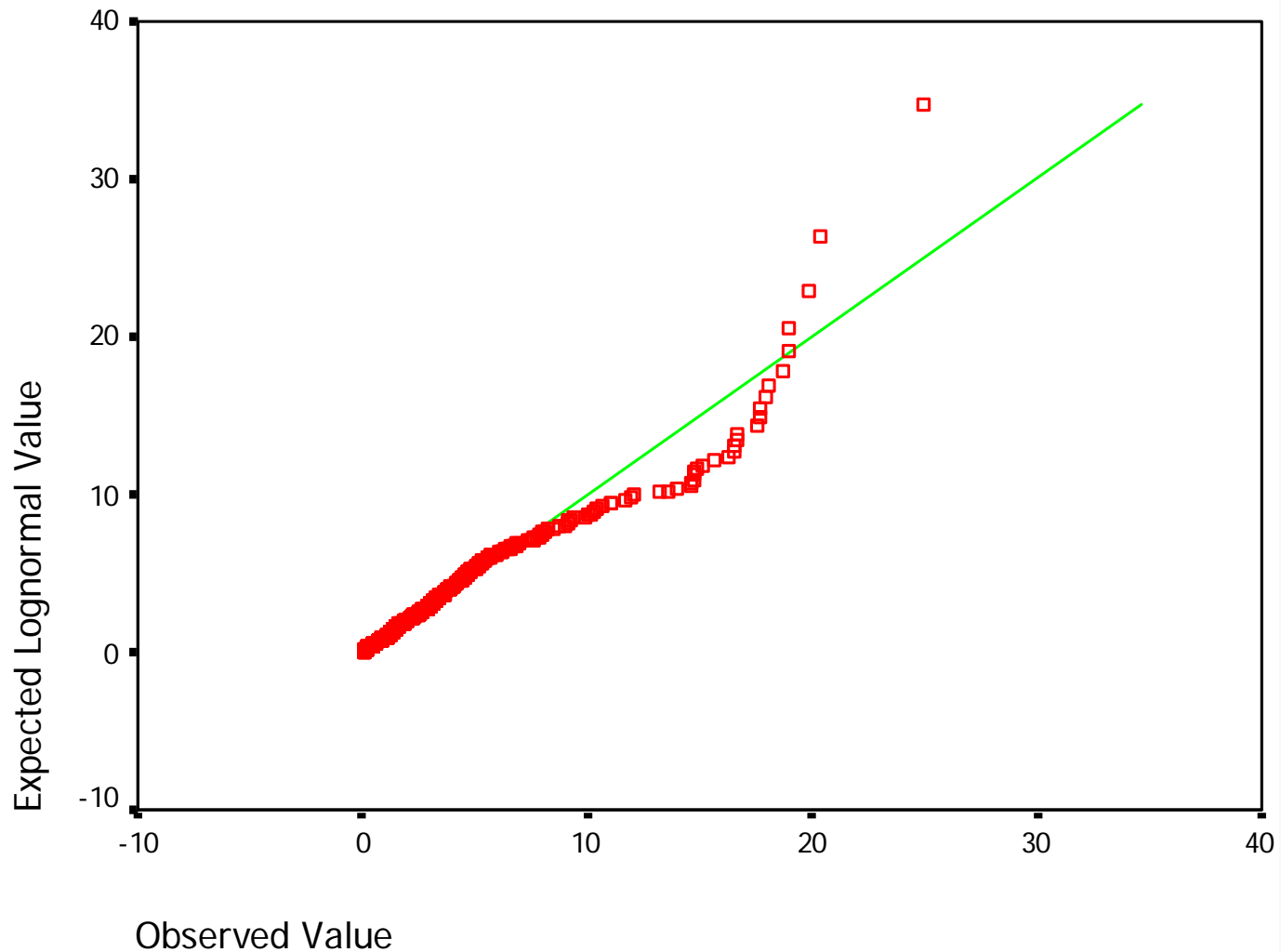


勘查地球化学

Detrended Lognormal P-P Plot of CA



Lognormal Q-Q Plot of CA



4. C_i 趋向极大或极小值时, f_i 趋向于 0, 当 $C_i = \bar{C}$ 时, 该组频率最大, 为

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\bar{c}-\mu)^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

当 $C_i = \pm S$ 时, 该组频率为最大频率值的 0.607 倍, 即

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\bar{C}+S-\mu)^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}} \approx \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \times 0.607$$

当 C_i 趋向极大或极小时, $f(x)$ 趋向于 0, 说明变量 X 在 μ 值附近概率密度最大, 离 μ 值越远概率密度越小。

作分布直方图, 间隔越小分组越多, 越逼近真实分布



在**分组研究概率分布**型式时，可利用下面的公式计算算术平均值 \bar{C} 和均方差 S 。

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^N f_i * C_i}{N} \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N f_i * (C_i - \bar{C})^2}{N - 1}}$$

式中 N 为样品分组组数， f_i 为第 i 组中的样品数， C_i 为第 i 组组中值。利用计算所得的 \bar{C} 和 S ，分别代入密度函数公式就可以得到一条以 \bar{C} 为 μ ， S 为 σ 的理想概率分布曲线。将曲线与标准正态分布曲线对比，看其符合程度，就可以判断研究母体元素含量是否服从正态分布，这就是**分布型式检验**。常用的检验方法有 χ^2 检验法，偏度丰度检验法，柯尔莫哥洛夫—斯来尔诺夫检验法，以及正态分布概率格纸检验法等。



- ◆ 最大频率直方柱偏向**左边**的，称为正偏分布，最大频率直方柱偏向右边的，称为**负偏分布**，高含量样品较多。
- ◆ 将原始数据转换成对数后再作图，元素含量直方图的对称性大大改善了。将原始数据取对数后所作的图形呈正态分布形式，称为**对数正态分布**。对数正态分布的平均数的真数叫**几何平均值**，而方差叫做**对数方差**。



- ◆ 随机变量的集中性参数可以用平均值(\bar{X}), 中位值(Me)和众值(M_o)来表征。
- ◆ 随机变量的离散性参数可以用均方差(S), 极差(R)来表示。
- ◆ 当随机变量服从正态分布时, $\bar{X} = \text{Me} = M_o$ 。
- ◆ 用均方差来反映一个母体的元素含量分布的离散程度还有局限性。如有Ti、Au含量的两组数据:
- ◆ Ti含量(10^{-6}) 1000、1200、1500、1300、1100、1400、1250、1400, $\bar{x} = 1250$, $s = 156$, $R = 500$
- ◆ Au含量(10^{-9}) 15、3、3.5、2.8、10、5、3.2、1.5、1, $\bar{X} = 5$, $s = 4.3$, $R = 14$



- ◆ 数理统计中又引入变异系数(Cv)来表示相对离散程度。
- ◆ $Cv(\%) = S/X * 100\%$
- ◆ **变异系数**是相对于一个单位均值的百分变化率，变化系数可以度量地质体中不同元素的均匀性程度，是一绝对值可比的离散度参数。
- ◆ 此前，勘查地球化学工作者喜欢将数据取对数后进行处理研究。但是，也有一些数据，即使是经过对数转换，仍不服从正态分布。



- ◆ 至50年代阿伦斯（1954，1957）提出常量元素服从正态分布，微量元素服从对数正态分布规律，概括了当时最有影响的认识。地质体中元素含量的概率分布型式与该地质体经历的地质作用过程有关。
- ◆ 维斯捷里斯(V.B.Visteeius.1960)的研究最有代表性，他认为，单一地球化学过程所形成的地质体，元素含量服从正态分布，由数个地球化学作用过程叠加所形成的复合地质体中元素含量偏离正态分布，并且多为正偏分布（其中有些服从对数正态分布）。他将这一结论称为“地球化学过程的基本定律”。

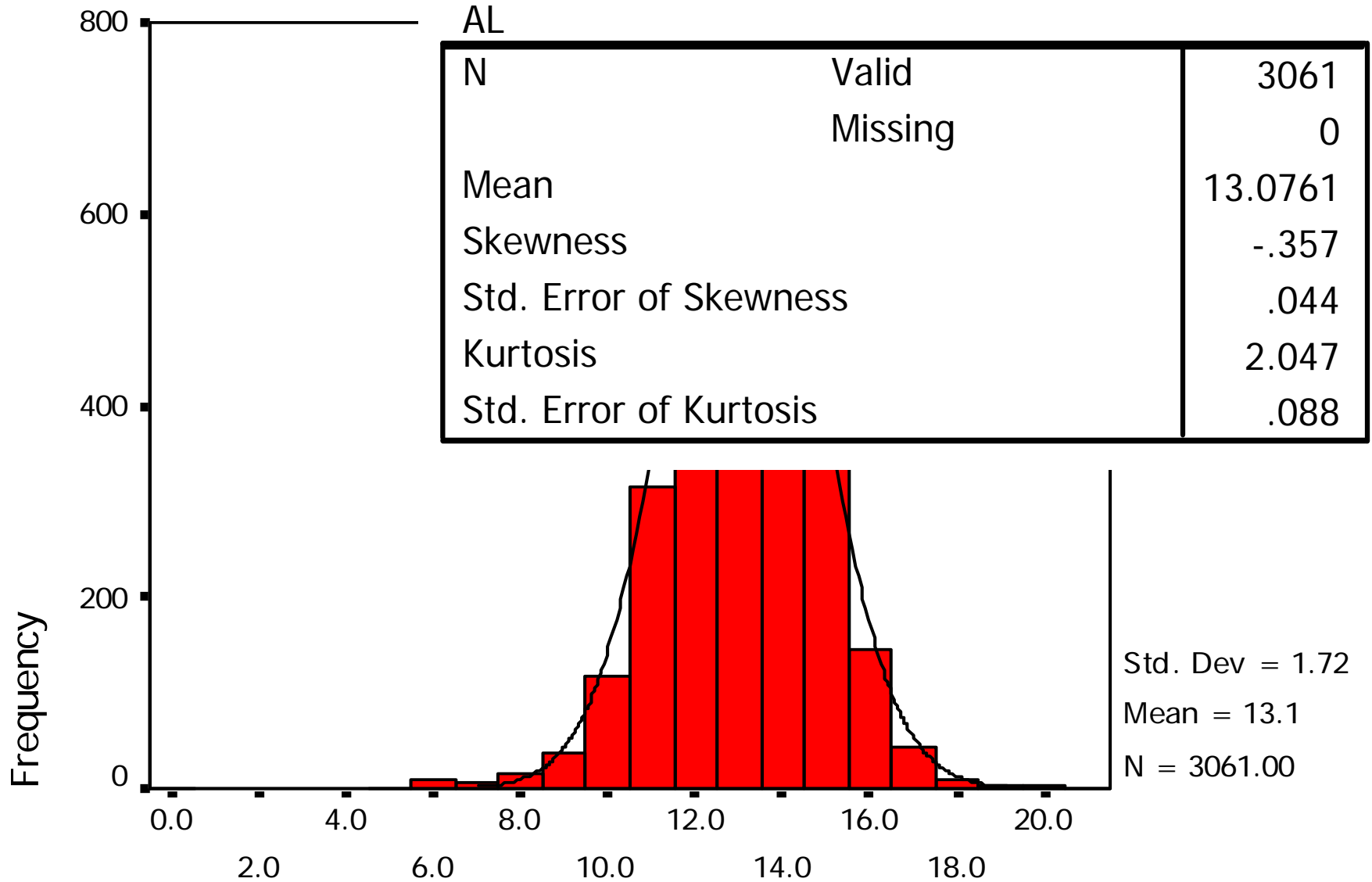


- ◆ 总结已有的元素含量分布型式研究资料，可以概括为
- ◆ 1. **单一地球化学作用**所形成的**单一地质体**，化学元素含量服从正态分布。
- ◆ 2. 由两个以上地球化学作用叠加形成的复合地质体中，化学元素含量偏离正态分布。但两个 μ 值相差不大的正态母体的叠加，元素含量分布仍服从正态分布或近似正态分布。
- ◆ 3. 一般情况下，常量元素服从正态分布，微量元素服从对数正态分布（因为勘查地球化学研究区经常遭受后期矿化作用叠加）。
- ◆ 4. 结合在多种矿物中的元素服从正态分布，如基本造岩元素和亲石分散元素，象Ga、V等元素。而结合在一、两种矿物中的元素呈对数正态分布，如花岗岩中的Pb、Zn元素常以硫化物独立存在。
- ◆ 5. 通过**扩散作用**形成的元素含量**对数正态**分布，而通过**对流混匀作用**形成的元素含量服从正态分布。



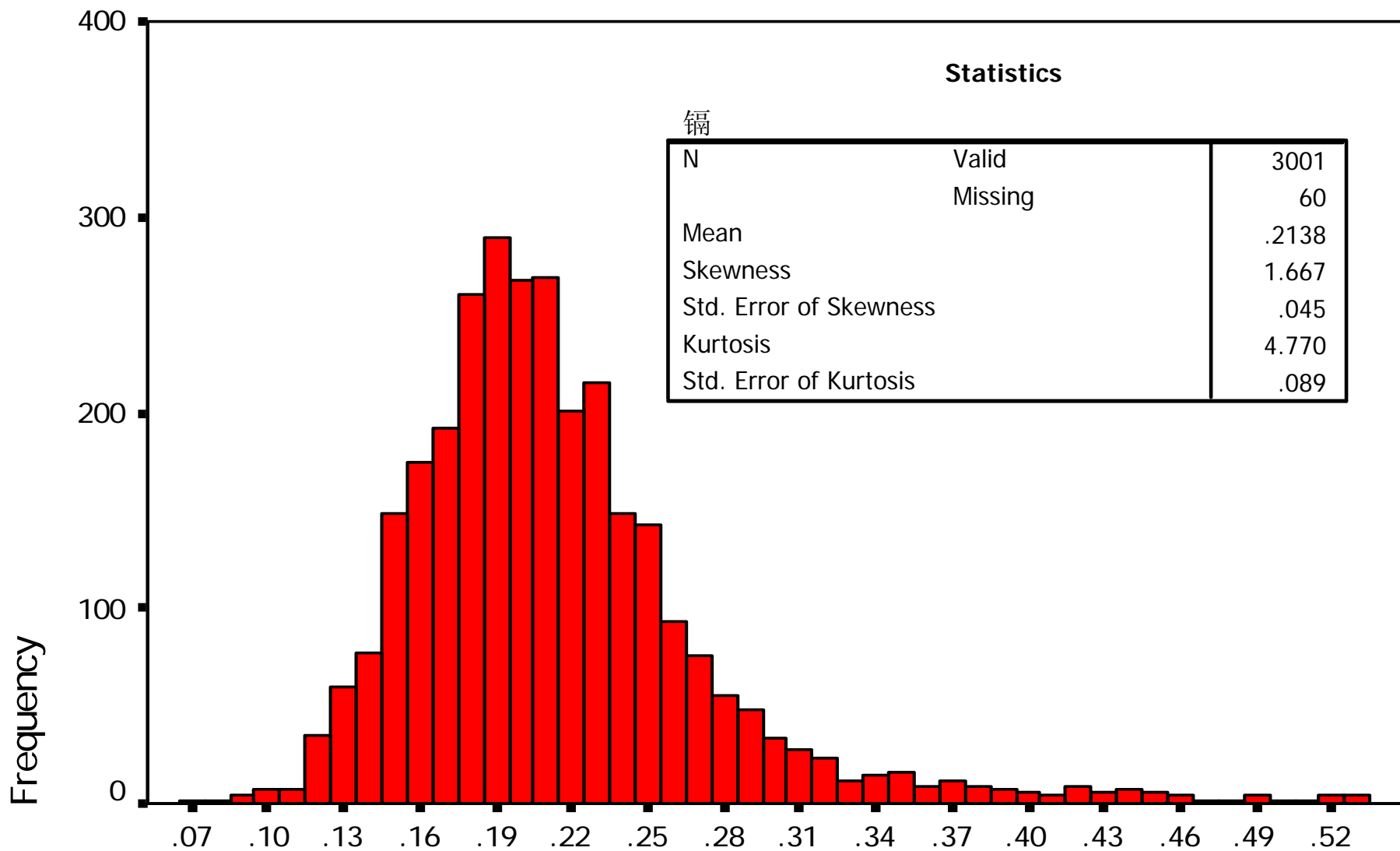
AL

Statistics



AL

镉



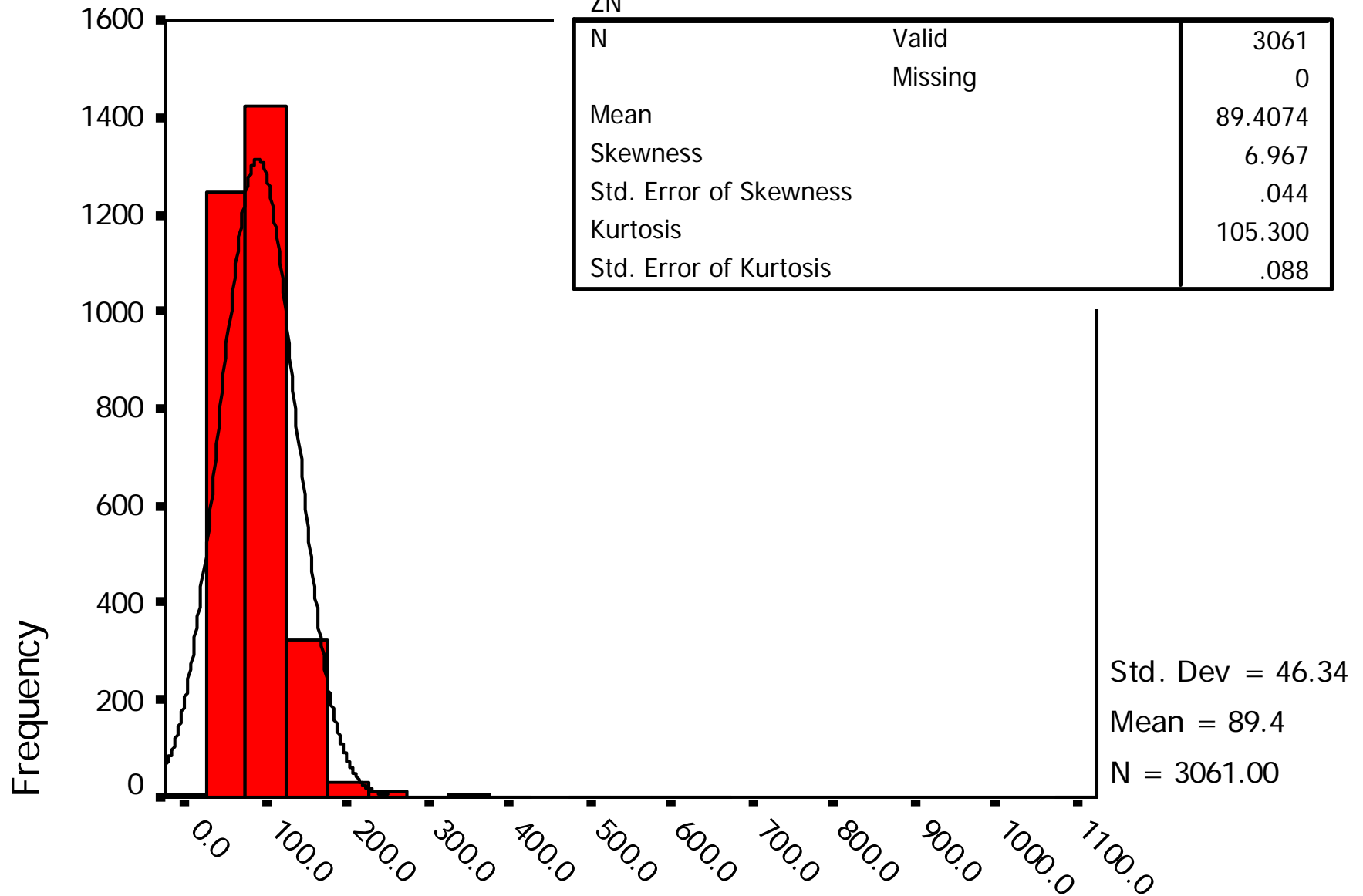
镉

ZN

Statistics

ZN

N	Valid	3061
	Missing	0
Mean		89.4074
Skewness		6.967
Std. Error of Skewness		.044
Kurtosis		105.300
Std. Error of Kurtosis		.088



- ◆ 著名地球化学家於崇文院士认为（1986），笼统地用所研究地质体全部样品元素含量平均值来表示该地质体的元素丰度是不恰当的，因为这种方法未能真实反映丰度概念中包含的内涵，即该地质体未遭受后期地质改造的初始含量特征。
- ◆ 为此，他提出以维斯捷里斯的“基本定律”为基础，应用柯尔莫戈洛夫正态检验的方法，在计算机上自动剔除不服从正态分布的“离群样品”求得服从正态分布的反映初始本底的元素丰度。



- ◆ 在此基础上，於崇文教授进一步提出用地质体中元素含量的总体平均值(M)与初始本底丰度值(A)之比作为后期叠加强度系数，以反映该地质体遭受后期各种地球化学作用（包括成矿作用）叠加影响的强度。



研究地质体中元素含量分布型式的意义

- ◆ 1.可以认识所研究的地质体经受地质改造作用过程的情况，了解该地区地质作用过程，为矿产勘查提供依据。
- ◆ 一般来说，成矿作用总是出现在地质构造复杂，地质作用多次叠加的地区。
- ◆ 因此，不服从正态分布的地质体，才具有找矿前提，特别是M/A比值越大，叠加强度越强的地质体更是找矿有利的对象。



- ◆ 2.可以对两个地质体的地球化学特征进行对比，以判断两个地质体的相似性，即分布型式相同，参数相近似的两个地质体可能具有同源性或相似性。
- ◆ 3.在地球化学勘查中，为确定背景值和异常下限提供了计算的理论依据和具体的计算方法。
- ◆ 4.对某一具体研究母体，知道某元素含量的概率分布型式后，可以预知某一含量的概率，了解该样点的地质意义。



- ◆ 确定背景与异常界限时，首先要确定服从正态分布的背景母体。
- ◆ 当变量 x 服从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 时，对标准正态概率密度函数积分为1，即曲线范围内整个面积用1表示。
- ◆ 当变量 x 处于两个固定值之间（如 x_1 与 x_2 间）的概率，则等于 x_1 与 x_2 之间曲线内的面积，以百分数表示。例如，当 x 变量处于 $\{\mu \pm \kappa \sigma\}$ 之间， κ 为选择置信概率的系数，本书称信度系数。
- ◆ 当 $\kappa = 1$ ， $p\{\mu \pm \sigma\} = 68.4\%$
- ◆ $\kappa = 1.96$ ， $p\{\mu \pm 1.96 \sigma\} = 95.0\%$
- ◆ $\kappa = 2$ ， $p\{\mu \pm 2 \sigma\} = 95.6\%$
- ◆ $\kappa = 3$ ， $p\{\mu \pm 3 \sigma\} = 99.7\%$
- ◆ 这些特殊区段的正态概率分布曲线如图1。

中国地质大学地球科学学院地球化学系制作，2009年7月15日



- ◆ 根据实际需要确定了显著性水平 (α) 时, 即可计算背景范围, 和异常界限。
- ◆ 在显著性水平为0.05时, 背景为 $\mu - 2s$ — $\mu + 2s$,
- ◆ 异常: 负异常 $< -2s$, 正异常 $> +2s$
- ◆ 在显著性水平为0.10时, 背景为 $\mu - 1.65s$ — $\mu + 1.65s$,
- ◆ 异常: 负异常 $< -1.65s$, 正异常 $> +1.65s$
- ◆ 在显著性水平为0.01时, 背景为 $\mu - 3s$ — $\mu + 3s$,
- ◆ 异常: 负异常 $< -3s$, 正异常 $> +3s$



本章小结

- ◆ 重点掌握：地球化学背景的概念，不同层次的背景；地球化学背景的相对性。
- ◆ 基本掌握：地球化学场中元素的分布特征及概率分布型式、数学模型。局部区域的背景值与异常下限的确定。
- ◆ 了解：不同层次的地质体中元素丰度及世界各类岩石的平均含量。
- ◆ 作业：1、元素含量的概率分布型式检验与背景值及异常下限的确定

