

地球科学大辞典地球化学

总论

【地球化学】geochemistry 是研究地壳、地球以及太阳系各层次天体的化学组成、化学作用和化学演化的科学，它研究地球乃至宇宙中元素及核素的起源、分布、相互作用、迁移和聚集的规律与演化历史。自 1838 年瑞士化学家申拜恩(G. F. Sch nbein)首次提出“地球化学”一词，并预言“一定要有了地球化学，才能有真正的地质学”(1842 年)之后，在 19 世纪末到 20 世纪 20 年代，在美国，以克拉克(F. W. Clarke)为首的化学家系统分析各大洲的岩石、水、大气样品，探讨了岩石圈、水圈和大气圈的平均化学成分，发表《地球化学资料(I)》(1908 年)一书，公布了地壳中 50 个元素的平均含量，从而形成地球化学研究地壳化学元素丰度的方向，这一方向带有经验统计的特点。20 世纪 20~30 年代，在欧洲，戈尔德施密特(V. M. Goldschmidt)等应用新发现的 X 射线衍射技术，结合定量光谱分析方法研究化合物晶体结构，阐明元素在结晶物质中的分配规律和支配因素，创立了晶体化学原理，提出了晶体化学第一定律。戈氏还拟定了元素的地球化学分类，提出地球化学循环的概念，创立了晶体化学方向这一地球化学新学派。同时期，在苏联新的地球化学学派崛起，创建者为维尔纳斯基(B. И. Вернадский)和费尔斯曼(А. Е. Ферсман)。维氏 1922 年提出“地球化学科学地研究地壳中的化学元素，即地壳的原子；在可能范围内也研究整个地球的原子”；创立了研究原子历史的地球化学方向，还创立了生物地球化学、放射性元素地球化学学科方向，并在 1924 年出版了《地球化学概论》一书。费氏创立了地球化学过程的能量分析原理，20 世纪 30 年代出版《地球化学》四卷集，最早提倡地球化学找矿、地球化学填图，在区域地球化学领域作出了开创性的贡献。尤里(H. C. Urey)对陨石、行星的研究为创立宇宙化学作出了贡献，1931 年氘(²H)的发现，开拓了稳定同位素地球化学的研究。20 世纪 60 年代以来，随着新兴工业的崛起，科学技术和信息技术的迅速发展，新理论、新技术不断涌现并引入地球化学领域，地球化学也不断地渗入与地球科学密切相关联的诸多领域，如海洋科学、环境科学、农学、工程学等。地球化学作为边缘学科在其发展和应用过程中又形成许多新的分支学科，如勘查地球化学、海洋地球化学、环境地球化学、生态地球化学、农业地球化学、实验地球化学、第四纪地球化学、前寒武纪地球化学、地幔地球化学等。现代地球化学已构成完整的学科体系和基础理论，又以其学科优势参与解决当代地球科学所面临的基本理论问题——天体、地球、生命、人类和元素的起源和演化，并为保障人类社会的持续发展提供科学的依据以及必需的矿产资源和良好的生存环境。地球化学与地质学、地球物理学及大地测量学一起构成了固体地球的四个支柱学科。

【理论地球化学】theory geochemistry 从事地球化学学科的基本理论和方法论的研究，是建立地球化学学科理论体系的基础。传统的地球化学是以分析化学为基本手段，晶体化学和热力学基本理论发展起来的。近几十年来，量子力学、热力学、动力学、非线性科学的发展，并一些新的理论、概念引入地球化学学科。于是量子化学与地球物质结构的研究相结合形成了量子地球化学；热力学与地学系统的状态变化的研究相结合产生了地球化学热力学；动力学理论引入地球化学过程的研究，发展成为地球化学动力学。於崇文认为：量子地球化学、地球化学热力学、地球化学动力学构成了现代地球化学的理论基础，合称为理论地球化学。

【量子地球化学】quantum geochemistry 研究矿物中的化学键或“电子结构”，矿物的晶体结构及其稳定性，矿物的物理和化学性质，元素的地球化学分布，相平衡和元素的分配，晶体结构随温度、压力和成分的改变(“比较晶体化学”)，矿物能量学以及矿物的谱学性质。量子地球化学的核心问题是用量子力学理论和各种谱学方法研究矿物中的化学键或“电子结构”。量子地球化学的研究包括理论和实验两方面。理论研究就是将量子力学理论应用于地球

化学系统，其核心则是进行量子力学计算，即为所研究的地球化学物质对量子力学运动方程(Schrödinger 方程)求(近似)解。实验研究就是要用各种谱学方法(如电子和 X 射线光谱、光谱学、振动光谱学、核谱学等)来确定某物质的电子结构。量子地球化学研究具有双重目的，一是解释，即对已被充分鉴别的物质之已知性质作合理说明；二是预测，就是用量子力学计算，或称“计算机实验”，对未曾充分被鉴别的物质之未检测性质进行预测。

【元素地球化学】element geochemistry 研究各个元素在地球(部分天体)各部分的分布和在各类地球化学系统中的行为的地球化学分支学科。它的基本任务是根据各个元素本身的特性来阐明周期表中每个元素在地球(部分天体)各个部分的分布、分配情况；在各种地球化学作用过程中的行为，同其他元素结合、迁移、集中和分散的规律和原因；完整地了解每个元素在自然界活动和演化循环的历史。元素地球化学在解决地球科学的基础理论问题及为人类社会提供充足的矿产资源和良好的生存环境方面有着重要作用。元素地球化学诞生很早，它萌芽于 19 世纪末，自 20 世纪 60 年代以来，元素地球化学研究迅速发展，部分与国防工业、科技、农业等经济发展密切相关的元素的地球化学研究取得进展并有相关专著发表，如 U(Th)、Au、REE、W、Sn、K 等元素。

【微量元素地球化学】geochemistry of trace elements 研究自然物质和自然体系中微量元素的分布规律、存在形式、活动特点、控制因素及其地球化学意义的地球化学分支学科。微量元素的总质量仅占地壳的 0.126%，丰度最低可小于 0.001×10^{-6} 。在地壳的各种分异作用中，它们对环境变化的敏感性比常量元素更强。因此，微量元素的分布不仅在时间上随地质作用演化表现出明显的变化，而且在空间上也具有显著的区域性差异。在岩石和矿物中，常量元素大多服从正态分布，而微量元素除某些近似均匀分散于矿物中呈正态分布外，大多因其选择性富集在某种矿物内而呈对数正态分布。微量元素在自然界可呈活动状态和非活动状态存在。非活动赋存状态主要有类质同象、固溶体分凝物、机械混入物、吸附状态、与有机物质结合的形式，以及形成独立矿物等。微量元素的活动形式主要呈离子、可溶化合物和配合物、水溶胶、气溶胶、悬浮态和气体等。绝大多数微量金属元素溶解时以配合物形式迁移(注：在以前的书籍、文献中称“络合物”)。

【同位素地球化学】isotope geochemistry 由放射性同位素地球化学和稳定同位素地球化学构成。放射性同位素地球化学主要是利用自然界分布的放射性同位素的衰变、裂变作用，依据衰变定律来研究确定其宿主体(包括各类地质体及其他宇宙体等)的形成年龄。常用的长半衰期同位素衰变系统有 $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ 、 $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ 、 $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$ 、 $^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd}$ 、 $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$ 、 $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$ 、 ^{40}Ca 、 $^{138}\text{La} \rightarrow ^{138}\text{Ce}$ 、 $^{176}\text{Lu} \rightarrow ^{176}\text{Hf}$ 等，短半衰期(适用于第四纪地质年龄范围)同位素的有三大天然放射系的中间子体，如 ^{234}U 、 ^{230}Th 、 ^{231}Pa 、 ^{226}Ra 、 ^{210}Pb 等，天然核反应和人工核试验所产生的放射性同位素通常在大气层形成后沉降到水圈和沉积物中，故用来测定沉积物、地下水的形成年龄，如 ^3He 、 ^{10}Be 、 ^{14}C 、 ^{26}Al 、 ^{32}Si 、 ^{36}Cl 、 ^{55}Fe 、 ^{129}I 、 ^{137}Cs 、 ^{144}Ce 等，其中 ^{32}Si 、 ^{55}Fe 、 ^{137}Cs 、 ^{144}Ce 等的年龄测定方法称为沉降核类法。稳定同位素地球化学则是利用稳定同位素丰度和放射成因同位素的示踪(包括放射性同位素初始值及其变化)，研究地球和行星物质的运动规律，这是同位素示踪的地球化学研究。常用的同位素有 O、H、C、S 等稳定同位素和 Nd、Sr、Pb 等放射成因同位素。

【岩石地球化学】petrogeochemistry (rock geochemistry) 研究各类岩石中的主量元素、微量元素和同位素，用于探讨岩石源区、岩石成因、岩石演化和岩石产出的构造环境等方面基础理论问题。岩石的主量元素就整体而言，对岩石定名、岩系演化有明显的指示作用，但对各种地质作用过程的记录的反映不如微量元素灵敏。目前，微量元素与各类岩石相结合的研究，使岩石学走出单纯从化学成分考虑问题的圈子，着重于岩石的组合、空间和时间的演化，并将其摆到区域性和大构造环境的角度，进行系统的研究，从而取得了一系列成果。如：讨论了大陆地壳和地壳表层环境的演化，阐明了岩浆作用源区特征、成因和受陆壳污染程度和

演化，确定了各种蛇绿岩的划分标志、双变质带的存在、壳 幔的再循环，划分了碰撞花岗岩，指出了碰撞型花岗岩浆系由地壳增厚导致部分熔融的结果等。岩石地球化学是近代岩石学和地球化学的交叉学科。

【构造地球化学】tectonogeochemistry 研究各种层次构造作用中元素(同位素)的分配和迁移，分散和富集。研究内容主要有：区域及矿区构造地球化学调查，构造应力作用下矿物、元素、同位素变化规律，应力作用下流体、流体动力学地球化学性状，深部构造地球化学特征，构造地球化学机理的模拟实验，以及为资源勘查、工程建设、灾害防治提供依据的应用构造地球化学研究。构造地球化学强调构造不仅是机械过程，而且有化学作用过程；构造不仅在控矿中提供流体迁移的通道和物质沉淀、富集的空间，而且导致元素的重新分配、组合和调整。构造地球化学既研究构造作用中的地球化学过程，又研究化学过程中所引起的构造作用。构造地球化学是构造地质学与地球化学交叉形成的一门新兴的边缘学科。

【区域地球化学】regional geochemistry 以区域岩石圈(全球岩石圈子系统)为对象，开展有关该子系统化学组成、化学作用和化学演化的综合研究的地球化学分支学科。区域地球化学不仅能帮助认识所研究区域岩石圈与构造的发展演化、岩石矿产的形成规律，而且还对全球地球科学理论的发展作出了贡献。近 20 年来，区域地球化学综合了区域岩石学，区域地壳和地幔、区域构造环境和区域成矿作用及区域地球化学填图等成果，肯定了大洋和大陆岩石圈地幔组成存在着不均一性，阐明了各种构造环境下的成岩、成矿作用，讨论了板块汇聚带各种地质作用和地球化学过程的特征，等等。

【历史地球化学】history geochemistry 通过对各类地质体中元素、同位素的含量分布，赋存状态等系统研究，从历史演化的角度讨论地壳的发展与演化；生物圈、大气圈和水圈的演化；地质历史过程中表生作用的发展；地质历史过程中内生作用的演化。

【沉积地球化学】sedimentary geochemistry 以沉积地壳为研究对象，研究各类沉积岩和沉积矿床的化学组成、元素在沉积作用、成岩作用和成矿作用过程中的迁移和富集规律。注重研究沉积地壳的化学演化、物源区性质及其与地质历史时期全球变化的联系。沉积地球化学是沉积地质学和地球化学交叉形成的一门分支学科。现代沉积地球化学研究方向：①碳、硫等元素的沉积地球化学循环；②生物成矿作用地球化学研究；③缺氧事件与黑色页岩沉积地球化学研究；④成岩作用地球化学研究；⑤碳酸盐沉积生物地球化学研究；⑥沉积地球化学研究和板块构造分析等。

【生物地球化学】biogeochemistry 是通过追踪化学元素迁移转化来研究生命与其周围环境的科学。全球生物地球化学循环是研究元素的各种化合物在生物圈、水圈、大气圈、岩石土壤圈之间的迁移和转化。研究生物圈在生物有机体参与下发生的地球化学过程。这一术语首先由维尔纳斯基(В.И. Вернадский)在 1902 年提出，作为分支学科，生物地球化学在 20 世纪 20 年代基本形成。生物是地球演化的巨大地质营力，地球上几乎所有重大现象和过程都离不开生物地球化学作用。例如，大气圈的形成与耗损，土壤圈的形成与退化，水资源的变化和水质的恶化，全球变化等。生物地球化学的研究将为生物圈的开发利用和保护、环境保护、为智慧圈的建立提供重要的科学依据，为卫生保健和预防医学、探矿以及资源的合理开发利用等方面作出独特的贡献。

【有机地球化学】organic geochemistry 有机地球化学是地球化学的一个重要分支，也是一门新的边缘学科，主要研究天然产出的有机质的组成、结构和性质，以及它们在地质体中的分布、转化和参与地质营力的作用等。有机地球化学在确立有机成油学说和干酪根生油理论的基础上，对油、气的成因、烃源岩的判识、油气形成环境、油气运移与成藏、油气勘查与开发等方面提供了依据。此外，通过有机质的研究探讨生命的起源。它与能源、矿产资源、海洋、环境和生命科学等重大应用和基础理论领域有着十分密切的联系。有机地球化学有两个重要的分支领域，一是基础研究领域，当前的基础研究主要集中于以下几个方面：地质体

中有机质的成因与演化模式(包括有机质的演化模式和有机碳的演化模式),生物标志化合物的成因研究(即分子有机地球化学),干酪根的结构与性质,有机质的同位素组成、分馏与成因等;二是应用研究领域,包括沉积有机地球化学、金属成矿(Fe、Mn、Al)有机地球化学、石油及天然气有机地球化学和环境有机地球化学等方面。

【景观地球化学】landscape geochemistry 地球表面任一地区的气候、地质、地貌、土壤、水文、动植物等自然地理条件有机结合、且具有独自特性的综合体称为景观。景观地球化学研究化学元素在景观中的分布、转移及富集规律。

【土壤地球化学】soil geochemistry 研究土壤中元素的地球化学性质、分布、迁移、累积及其时空演化规律,其中包含污染物(元素及其化合物)在土壤中的降解、转化、生物效能(力)的研究。土壤地球化学通过对成土因素、土壤与母岩化学成分继承关系及土壤环境中各种地球化学作用过程的研究揭示土壤发生、演变规律。土壤地球化学研究直接服务于农业种植及环境治理,在矿产资源勘查领域形成了“土壤地球化学测量”这样一种有效的勘查方法。土壤地球化学是土壤学与地球化学的边缘学科,与环境地球化学、景观地球化学,特别是与生物地球化学有着密切的联系。

【农业地球化学】agrogeochemistry 农业地球化学视岩(石)土(壤)-水体-作物为一个体系,研究元素在该体系各介质中的分布,研究不同环境的物理化学条件下元素在各介质间的转移规律及影响因素。在此基础上,结合植物生理学分析,提供区域农业持续发展的最佳地球化学模型。农业地球化学还研究非传统农用肥料和农药的开发利用,以保护农业环境,促进生态农业的发展。

【环境地球化学】environmental geochemistry 研究人类赖以生存的地球表层环境的化学组成、化学作用、化学演化与人类的相互关系,研究涉及原生环境的地球化学特性与植物、动物和人体健康的关系,以及人类活动叠加的地球化学环境效应,还涵盖全球环境变化的地球化学研究。环境地球化学是环境科学与地球化学相互渗透产生的边缘学科,是20世纪60年代兴起的一门地球化学分支学科。环境地球化学研究为区域经济和社会的可持续发展、地球资源科学、合理的开发利用及环境质量的控制提供科学依据,同时为人类的生存和健康服务。

【流体地球化学】fluid geochemistry 研究包括水、烃、来自地球极深处至火山口喷发的岩浆,以及主要分布于地壳,但在地幔中也可见到的溶液和气体的气相和液相成分、同位素组成及物理化学状态(T、p、Eh、pH)。流体作为地球内部的最活跃的组分,在地球演化历程中扮演着十分重要的角色。由于流体的活动性,火山、地震、资源、环境都离不开流体地球化学的研究。流体地球化学主要研究领域有:地球内部流体动力;地球内部流体与成矿作用;地球内部流体与地球内部作用过程的研究;地球内部流体与人类环境、灾害及全球变化(全球气候变化、火山喷发等)研究等。

【气体地球化学】gas geochemistry 研究以甲烷为代表的烃类气体和以CO₂、N₂、O₂、H₂、H₂S等为代表的非烃类气体及周期表上的零族元素-稀有气体的地球化学特征、成因类型、迁移、聚集规律,研究它们所参与的地球动力学过程和所表征的地质学意义。作为一门分支学科的名字,1984年正式出现在“火山、地震、资源勘探和地球内部的气体地球化学”国际学术会议上,1979年前“气体地球化学”一词在论文或专著中出现不多,所研究的领域也多局限在资源(天然气、地热)方面。现气体地球化学的研究领域涉及地球的各个层圈,构成了气体地球化学的完整体系。通过气体地球化学的研究不但可以加深对地球的了解,获得地球形成、演化的新认识,而且能为解决资源、环境、灾害问题提供重要的科学依据。

【水圈地球化学】hydrospheric geochemistry 研究水圈中元素分布、分配、迁移富集规律,水圈包括地表水、海洋、湖泊、沼泽和河流水、地下水。水圈的地球化学是研究大洋环流、海底热流、海洋沉积、海洋生态、海洋污染和大陆水系(河流与湖泊)演化的科学依据,不仅对认识地质作用过程是必不可少的,而且对于人类的生存发展也是必不可少的。

【海洋地球化学】geochemistry of ocean 研究海洋环境下的各种地球化学作用过程和在这些过程中元素的行为规律、自然历史。海洋作为地球水圈的主要构成者，集中了水圈总质量的 97.3%，占地球总表面积的 70.8%。海洋是一个以水为主体的复杂体系，早期的海洋地球化学主要是海底地球化学研究，20 世纪 60 年代之后，深海钻探计划的实施、国际海洋及大陆边缘和锰结核的调查研究，海底热液硫化物的发现，以及海-气交换与全球环境变化的深入研究等，海洋地球化学的研究领域也随之扩展。海洋地球化学是海洋科学与地球化学相结合形成的新兴的分支学科。

【水文地球化学】hydrogeochemistry 研究地下水的化学成分及其形成和变化规律、地下水中化学元素及其化合物的迁移过程和在岩层中的水-岩地球化学作用。在地球化学理论指导下，通过地下水中微量元素含量异常的研究，用于寻找金属矿产、油气田；探究地方性疾病的诱发因素和防治方法。

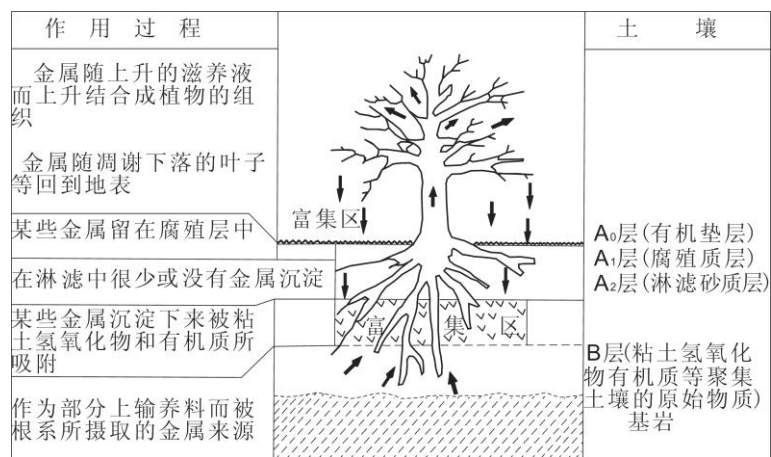
【深部地球化学】geochemistry of deep earth 应用地球化学方法确定某种岩石与深部物质的关系，从而了解地球深部物质成分，物理状态及演化规律。研究样品来自地球深部的物质，包括地幔岩和各种幔源火成岩(金伯利岩、碳酸岩、煌斑岩和碱性玄武岩)，其中的幔源捕虏体直接提供了上地幔物理化学组成的信息，这就是“岩石圈探针”的思路。方法上主要是分析样品的矿物成分和化学成分，并对深部的温度和压力状态进行估算，推断源区的物质组成和岩浆源深度，利用新生代火山岩的 Sr-Nd-Pb 同位素数据研究地幔源性质及其与构造背景的关系，了解深部构造的演化规律。幔源捕虏体又是地幔流体的直接载体，通过地幔流体的微量元素、稀土元素和同位素地球化学研究，可以更深刻了解深部地质作用过程。深部地球化学还须借助于实验地球化学的研究。

【实验地球化学】experimental geochemistry 应用化学原理和现代技术，在实验室中模拟自然条件，研究地球化学过程中元素(包括同位素和有机质)的行为和化学反应的机理。实验地球化学不仅为地球化学的理论和假说提供实验证据，而且是地球科学研究和地球化学过程的热力学计算与数学模拟之间的桥梁。实验地球化学的研究内容主要有水溶液和热水溶液体系的实验研究，水-岩反应，流体-矿物体系的实验以及高温硅酸盐体系等。实验地球化学是地球化学的一个研究领域。它对地球化学，甚至整个地球科学的发展均起推动作用。

【计算地球化学】computational geochemistry 计算地球化学是近年来新发展的一门地球化学分支学科。用来处理地球化学数据，找出地球化学变量的相互关系、空间分布、时间演化规律；还可以对一些难以用实验验证的地质过程进行计算机实验模拟，依据物理、化学基本原理模拟地质过程发生的可能性及发生的条件；对一些地球化学基本理论进行计算机检验，如 G. J. S. Govett 用蒙特卡洛法检验地球化学基本定律。

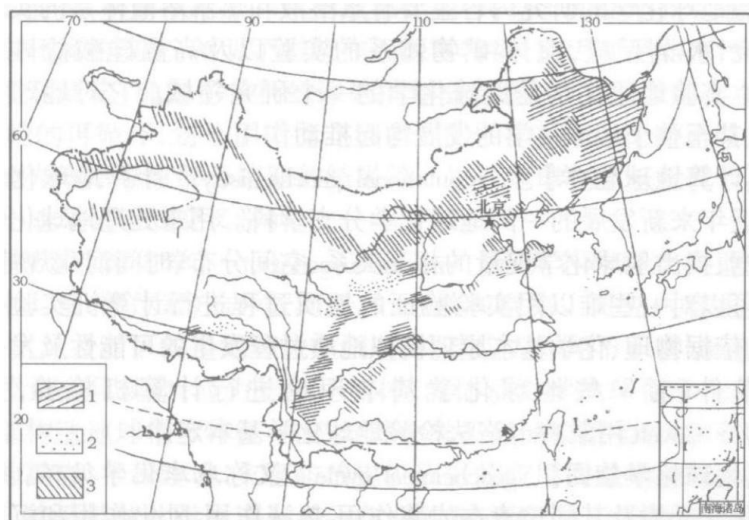
【地球化学旋回】geochemical cycle 又称地球化学循环。研究化学元素及其同位素在岩浆作用-热液作用-风化作用和沉积作用-变质作用或深熔作用这一地质大旋回中的演化。在地球发展史中，各地球化学旋回都有自己的特点，而不是简单的机械重复。而且旋回中的某一阶段可能延长或缩短，甚至缺失。化学元素在旋回的某一阶段可能集中在某种类型的矿床中，或者在整个旋回中一直处于分散状态。研究地球化学旋回，对于了解元素的地球化学史具有重要的意义。

【生物地球化学循环】biogeochemical cycle 又称生物地球化学旋回。在地球表层生物圈中，生物有机体经由生命活动，从其生存环境的介质中吸取元素及其化合物(常称矿物质)，通过生物化学作用转化为生命物质，同时排泄部分物质返回环境，并在其死亡之后又被分解成为元素或化合物(亦称矿物质)返回环境介质中。这一个循环往复的过程，称为生物地球化学循环。生物地球化学循环还包括从一种生物体(初级生产者)到另一种生物体(消耗者)的转移或食物链的传递及效应。图示以植物为主体的一个简单的生物地球化学循环图解。



生物地球化学循环

【地球化学环境疾病】disease of geochemical environment 又称生物地球化学性疾病，简称地方病。这是由一种特殊的地球化学环境因素诱发的居住人群所患的区域性分布的一种疾病。在地球表层，由于化学元素(尤其是对人体健康有害的元素)在区域的岩石-土壤-水体乃至大气中的自然分布的不均匀性，或因人类活动带来的污染组分的叠加，形成一个区域出现某一种微量元素或一组元素的过丰或过度缺乏的特殊地球化学环境，长期处在这种环境中的农作物、动物乃至人群，也因此受到相应的影响。对人体来说，经由食物链摄入的元素数量超出或低于人体的正常需要量，将导致代谢失调，出现病态反映，形成一种区域性分布的、群体性的疾病，患病人群往往没有性别、老少之分。如：地氟病(地方性氟中毒)、克山病、大骨节病(如图)、水俣病(Hg 中毒，日本)、骨痛病(Cd 中毒，日本)、地方性砷中毒、地方性甲状腺肿(I)、伽师病及局部地区高发食道癌等。



中国克山病、大骨节病、地方性氟中毒病的分布
(据刘东生等, 1985)

1. 克山病; 2. 大骨节病; 3. 地方性氟中毒病

【化学地球动力学】chemical geodynamics 是地球化学与地球动力学相结合的边缘学科。应用地球化学方法示踪地幔和地壳的形成过程和演化历史，探索固体地球的化学结构与层圈之间的相互作用，是化学地球动力学研究的前沿。化学地球动力学主要研究内容：①原始地幔的化学组成及核幔分异过程；②地幔源区特征及地幔化学不均一性；③壳幔分异过程；④地球物质的再循环和壳幔相互作用过程；⑤大陆地壳生长与破坏过程。同位素研究和元素示踪法是化学地球动力学的主要研究手段。

【耗散结构理论】dissipative structure theory 用热力学和统计物理学方法研究耗散结构形成的条件、机理和规律的理论。耗散结构一词是比利时普里高津(I. Prigogine, 1969)提出, 其定义为: 一个远离平衡态的开放系统, 通过不断与外界交换物质和能量, 在系统内部某个参量的变化达到一定的阈值时, 经过涨落, 系统可能发生突变, 即非平衡相变, 由原来的混乱无序状态转变为一种在时间上、空间上或功能上的有序状态。这种在远离平衡的非线性区形成的新的、稳定的有序结构, 由于需要不断与外界交换物质和能量才能维持, 故称为耗散结构(dissipative structure)。耗散结构理论回答了开放系统如何从无序走向有序的问题。

【地球化学体系】geochemical system 从宇宙天体或地球中任意划定, 或者在实验室加以选定的物质区域称为体系或系统。其目的是借以在这个区域的边界范围内独立地研究其中物质交换和能量的转换。一个体系可以是实验室中盛于容器中的水, 可以是自然界的含成矿元素的热水溶液或某种成分的岩浆体; 甚至可以着眼于整个星球。体系边界之外并与体系密切联系的部分称为环境。

【地球化学场】geochemical field 地球化学元素含量在空间区域上的分布, 是一个标量场。元素含量在空间区域上的分布特征随地质历史发生变化(随时间的演化), 可以说, 元素含量是时间和空间坐标的函数。因此, 地球化学场是一个非稳定场, 地球化学场是区域内的温度场、流体运动和区域内各种化学运动等耦合作用的产物, 它具有结构性和随机性的双重属性。地球化学系统(体系)的物质组成之间的相互作用是通过地球化学场的中间媒介而发生的。

【封闭体系】closed system 与外部环境只有能量交换, 而无物质交换的体系, 称为封闭体系。与环境既有能量交换又有物质交换的体系称为开放体系(open system)。理论研究上还假设有一种封隔体系, 它与环境既无物质的交换, 又无能量的交换。实验室研究多数是封闭体系的相平衡状态关系, 可以用热源提供热能, 但不能任意加入或取出物质。地球化学作用有些属于封闭体系的范畴, 例如受热接触变质作用的角岩; 有些则属于开放体系, 例如各种交代岩和交代成因的矿石所反映的物质体系等。

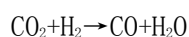
【地质作用时-空结构】geological processes and spatio-temporal structures 地质作用是地球物质的运动, 它既不能脱离时间, 又不能超越空间。地质作用的时间演化具有一定的规律性, 即时间结构; 地质作用的空间展布也具有一定的规律性, 即空间结构。地质作用和时-空结构三位一体, 相互耦合, 不可分割; 而地质作用是第一性的, 地质作用与时-空结构是一切地质现象的本质和核心。

【稳态】steady state 当一个体系中熵增至最大时, 体系所处的状态为最稳定, 此时体系的状态即是稳态, 或称稳定状态。

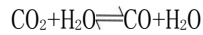
【不稳态】non-steady state 体系所处的状态不具有最大的熵值时, 体系自动向着熵增加的方向变化, 此时体系所处的状态称不稳态。

【可逆过程】reverse process 一个物质系统从状态 A 变到状态 B, 它又能从状态 B 回复到状态 A, 其回复过程中每一个状态都是原先过程中状态的重演, 当其回复到状态 A 时, 系统的外界也同时回复原状况而不留下任何变化痕迹, 则原过程称为可逆过程。否则, 便是不可逆过程(inverse process)。自然界不存在纯粹的可逆过程, 只能实现与可逆过程接近的过程。

【可逆反应】reverse reaction 在同一条件下, 既能向某一方向进行又能向相反方向进行的反应。如, 高温下二氧化碳和氢气在密闭容器中的反应, 可生成一氧化碳和水蒸气, 分子式为



在同样条件下, 一氧化碳和水蒸气反应, 也可以生成二氧化碳和氢气: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, 此类反应式为



【不可逆反应】inverse reaction 化学反应具有方向性。一些化学反应进行的结果，反应物能完全变为生成物，即反应能进行到底。例如当氯酸钾加热时，它会完全分解为氯化钾和氧气： $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 \uparrow$ ；反过来，如用氯化钾和氧气来制备氯酸钾，在现有条件下是不可能的。这种反应就是不可逆反应。

【元素分布】distribution of elements 元素在自然体系中的含量及不同元素含量之间的相互关系。

【元素分配】partition of elements 元素在两个或两个以上有成因联系的自然体系之间元素含量比例关系。如地球核-幔分异过程中元素在地核和地幔之间的分配；地表环境下元素在海水和上地壳之间的分配；花岗岩浆演化过程中元素在岩浆、矿物和流体之间的分配。通常用分配系数来定量表示元素在两相之间的分配。

【元素丰度】a bundance of elements 元素在各种宇宙体或地质体（太阳、行星陨石、地球、地壳等）中的相对平均含量，是地球化学、宇宙化学的基本参数。元素在太阳系的平均含量称为元素的太阳系丰度，在整个地球的平均含量称为元素的地球丰度（或地球的元素丰度），在地壳中的平均含量称为元素的地壳丰度（或地壳的元素丰度）。在具体的地质体元素丰度研究上，有学者提出，从统计学的概率分布形式出发，丰度应严格定义为地质体形成时元素含量的初始平均值，而不包括后期地质一成矿作用引起的含量增减。据此，凡属一次通过正态检验的元素才能参与计算，所得之平均值才是初始平均值。

【地球化学组成】chemical composition of the Earth 固体地球作为一个整体的平均化学组成。系由地壳、地幔和地核的化学组成按三者的质量加权获得。地球质量的 95%以上由 Fe、O、Si、Mg、Ni、S、Ca 和 Al 等 8 种元素组成。

【地幔化学组成】chemical composition of the mantle 地幔作为一个整体的平均化学组成。又可进一步分为原始地幔（亦称硅酸盐地球）、亏损地幔和富集地幔的成分等。其中原始地幔指地幔未分异形成大陆地壳以前的地幔组成，亦即现今地幔和大陆地壳的总和，其成分主要通过 C1 型碳质球粒陨石获得。亏损地幔为涉及大陆地壳形成的原始地幔部分（一般认为限于上地幔）分异形成大陆地壳后的产物。由于大陆地壳富集亲石元素（如 Li、Rb、Cs、Nb、Ta、Zr、Hf、U、Th 和 REE），大陆地壳的形成将导致地幔贫化亲石元素，亏损地幔由此得名。而富集地幔则为相对原始地幔富集亲石元素的地幔部分，其典型为大陆岩石圈地幔。

【俯冲消减带物质组成】composition of subduction zone 包括在板块边界俯冲带中俯冲板片和被裹挟的溶液，有时还可以裹带少量上部板片的物质。其组成可以通过在其上方形成的不同成分的岩浆岩进行研究。

【硅酸盐地球】silicate' s Earth 地球总体元素丰度与球粒陨石相近，除了挥发元素（H、O、C、S 等）外，主要是由硅酸盐组成的，故名。其成分与 C1 型碳质球粒陨石相同，即原始地幔，亦即现今地幔与地壳成分的总和，即未分异的地幔。以往有一种认识，认为地壳、地幔和地核的质量分数分别为 0.5%、67.0%和 32.5%，地球总体成分取决于地幔和地核。假设地球的铁合金（主要是地核）具有球粒陨石的平均铁、镍成分和 FeS 含量（5.3%），而地幔和地壳的成分与球粒陨石中平均含氧物质相同（硅酸盐加少量磷酸盐和氧化物），从而可算出地球总体的平均成分，其中 Fe、O、Si、Mg 4 种元素含量占 90%，Ni、Ca、Al、S 含量大于 1%。由此可知，地球物质成分，如由元素与氧的不同亲和力，MgO、Al₂O₃、Na₂O、CaO 先于 FeO 形成，当氧不足时，绝大部分铁镍呈非氧化态金属，各种氧化物结合成硅酸盐（MgO 与 SiO₂ 结合成辉石 MgSiO₃ 或橄榄石 MgSiO₄），由于重力分异形成致密金属地核和硅酸盐地幔。地壳是由地幔派生的。因而有全硅酸盐地球（all silicate' s Earth）的说法。这种提法不严谨，近年来已不用。

【板内组分】composition of intraplate 板块内部的物质组成。由于其较少受后期作用的改造，能较好地反映板块的原始物质组成特征。

【地幔化学不均一性】chemical heterogeneity of mantle 占地球体积 82%和质量 67%的地幔，无论是在垂向上还是在横向上其化学成分都有变化，在较大的尺度上还存在明显变化的界面，称为地幔的化学不均一性。地幔化学不均一性主要是通过对幔源火山岩(或侵入体)的研究获得的。

【玄武岩地幔源区】mantle source volume of basalts 玄武岩岩浆只可能起源于地幔，但地幔的化学不均一性和不同的部分熔融程度导致玄武岩岩浆组成的差异。通过玄武岩的元素和同位素组成特征，可以推断玄武岩源区地幔的深度和组成。

【地幔端元组分】end member component of mantle 依据玄武岩地幔源区的 Nd-Sr-Pb 同位素系统的特征可以确定的地幔源区基本类型，地幔源区基本类型的组成称为地幔端元组分。它有多种划分方案，最简单的是亏损地幔和富集地幔二端元组分，有人对大洋地幔划分出七个端元组分(北半球三个、南半球四个)；较常应用的地幔端元组分有亏损地幔(DM)、I 型富集地幔(EM I)、II 型富集地幔(EM II)和高 U/Pb 比值地幔(HIMU)四个端元组分。也可以进行区域性地幔端元组分的划分，有人认为中国大陆玄武岩源区有三个地幔端元组分。地幔端元组分是正在开拓中的研究课题。

【亏损地幔】depleted mantle(DM)曾对地壳的形成作出过贡献，易熔组分已被明显消耗的地幔物质，其中大离子亲石元素、热产元素等明显亏损，难熔组分则相对富集。

【高 U/Pb 比值地幔】high ratio of U/Pb(HIMU)富集地幔的一种，其中 U/Pb 比值明显高于其他地幔端元。

【I 型富集地幔】I enrichment mantle(EMI)富集地幔的一种，其 Nd-Sr-Pb 同位素系统中放射性成因 Nd、放射性成因 Sr 和放射性成因 Pb 的比率均明显低于 II 型富集地幔。

【原始地幔组分】primitive mantle 原始地幔是一种假设的物质，它代表的是地球形成初期已核幔分离但尚未分离出地壳时的地幔成分，可以说包括现代地壳和现代地幔，原始地幔组分是通过其分异产物——玄武岩、超镁质岩石和大陆地壳的组成，在宇宙化学限定下反演获得的。原始地幔组分是研究地球成因、岩石圈演化的基础。

【地壳化学组成】chemical composition of the crust 将地壳作为一个整体的平均化学组成。由于大陆地壳与大洋地壳以及大陆内部上、中、下地壳岩石组成存在明显差异，相应陆壳和洋壳以及大陆上、中、下地壳化学组成亦明显不同。如陆壳平均成分为花岗闪长质，而洋壳为玄武质，大陆上地壳为花岗质。对大陆下地壳化学成分尚存在较多争议，一般认为基性的，但部分地区可能为中性。中地壳成分介于上地壳和下地壳之间。

【大气圈化学组成】chemical composition of atmosphere 大气圈是包围在地球表层的空气层，大气总质量约为 5.0×10^{21} 克。大气圈的最主要组成是 N_2 、 O_2 、Ar 和 CO_2 ，它们占干燥空气的 99.99%，次要组成有臭氧(O_3)、 H_2 ，惰性气体(He、Ne、Kr、Xe、Rn)、 CH_4 、 N_2O 等，随着离开地面距离的增加，大气圈变得稀薄了，但是即使在大气圈上部仍以氮和氧为主。在次要组成中的臭氧(O_3)对地球上的生物有着特殊的意义，臭氧在平流层内特别富集，它吸收紫外线辐射，是地球上生物的保护层。另外，在大气圈中微小的胶体质点占据独特的地位，这些质点成因各异，有自然成因(包括宇宙成因的)，有人类活动引起的(工业烟尘，原子弹爆炸等)。大气圈中的物质始终处于运动之中，这种运动具有重要的地球化学意义。

【水圈化学组成】chemical composition of hydrosphere 水圈由海洋、湖泊、沼泽、河流和浸透岩石圈上部的地下水层组成。海洋覆盖着地球表面 3.6×10^8 平方千米，假定海洋的平均深度为 3800 米，则海洋的体积为 1.372×10^9 立方千米，海水总质量为 1.413×10^{24} 克(据 Mason, 1966)，即占整个水圈(海洋水圈和大陆水圈)总质量的 97.3%，估计淡水质量为 0.5×10^{21} 克，冰，包括两极的冰盖为 22.8×10^{21} 克，因而水圈的平均组成实际上就是海洋水的组成。溶解在海水中的主要离子是 Cl^- 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} ，其中 Cl^- 约占 55%， Na^+ 约占 30%，为海水中的最主要的离子。水圈像大气圈一样受到明显流动作用的影响，因而成为迁移悬浮物

质或溶解物质的强大营力。

【生物圈化学组成】chemical composition of biosphere 生物圈可视为植物、动物和微生物的总和，它的范围应扩展到地球上能够有生物存在的部分，但其主要部分是在水圈及岩石圈上部或表层。从总质量来看，生物圈与其他地圈相比是微不足道的。兰戈玛和萨哈玛(1949年)提出水圈、大气圈和生物圈的质量比为 70000：3000：1。而从生物圈的作用和动力学方面来看，生物圈具有非常大的重要性。赖利(Riley)计算了地球表面有机化合物的总产量为 $(1.46 \pm 0.87) \times 10^{11}$ 吨/年，其中 $(1.25 \pm 0.83) \times 10^{11}$ 吨产于海洋， $(2.0 \pm 0.5) \times 10^{10}$ 吨在陆地。如果承认生物圈按现代的繁殖速度存在五亿年，那么在生物圈中存在过的物质总质量，就已超过了地球的质量！生物圈的平均组分，由于其高度不均匀性很难精确地估计。粗略地说，生物圈实际上就是含有复杂有机大分子的水(树木含水 50%，海洋无脊椎动物含水 99%)。如果不包括有机体中以水分子存在的 H 和 O 的话，生物圈是由 H、C、N、O 和 P 五种主要元素组成，其他元素虽然也存在，但数量极微。生物圈的质量虽然小，但是大量物质通过它进行动力学平衡运动。生物圈造成地球表层独有的特征，例如生物圈的地球化学作用在平衡 CO_2 和 O_2 (光合作用、呼吸作用)，骨骼和甲壳的形成提供重要的灰岩、磷酸盐矿产资源，以及在有机沉积物(煤、石油)的形成中，都显示其重要性。

【偶数规则】even number rule 元素周期表中相邻的两元素，原子序数为偶数的，其在地壳中的平均含量常大于奇数元素的含量。对于同一元素而言，质量数为偶数的同位素，在地壳中的平均含量大于相邻奇数同位素的平均含量。这是人们根据分析的实际数据，经验归纳而得出的元素和同位素在地壳中的分布规则之一。

【壳层规则】shell rule 地壳中化学元素和同位素的分布规律之一。主要阐述元素和同位素的分布量与原子核的关系。原子核结构理论之一——核的壳层模型理论认为：原子核的结构与核外电子层相似，由不同能级的壳层构成，每层只能容纳一定数目的核子(质子和中子)。当质子数等于幻数 2、8、20、28、50、82、114 时，或中子数等于幻数 2、8、20、26、50、82、126、184 时，壳层为核子所填满，原子核就特别稳定。如 ${}^4_2\text{He}$ (2n, 2p)、 ${}^{16}_8\text{O}$ (8n, 8p)、 ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ (20n, 20p)、 ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ (126n, 82p) 为具有双重幻数的核(质子和中子数均为幻数)，因而这些元素广泛分布于自然界。

【差六规则】differential six rule 元素周期表中从氧(O)起，原子序数相差六或六的倍数的元素，在地壳中的平均含量都比较高。如氧(${}_8\text{O}$)、硅(${}_{14}\text{Si}$)、钙(${}_{20}\text{Ca}$)、铁(${}_{26}\text{Fe}$)、锶(${}_{38}\text{Sr}$)、钡(${}_{56}\text{Ba}$)等。这是人们根据分析的实际数据，经验归纳而得出元素在地壳中的分布规则之一。

【四倍规则】four times rule 将元素的相对原子质量除以 4，根据所得的数值把元素划分为四种类型：4q 型、4q+1 型、4q+2 型、4q+3 型(q 代表正整数 1、2、3、4...)。四倍规则即指 4q 型元素在地壳中的平均含量高，例如 ${}^{16}_8\text{O}$ 、 ${}^{24}_{12}\text{Mg}$ 、 ${}^{28}_{14}\text{Si}$ 、 ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ 等，4q+3、4q+2 型次之，4q+1 型最低。

【克拉克值】clarke 元素在地壳中的平均含量。克拉克(F. W. Clarke)是美国分析化学家，基于他最早研究地壳中化学元素的含量，发表《地球化学资料》一书，公布地壳中 50 个元素的平均含量，对地球化学学科的形成和发展所作出的贡献，特将元素在地壳中的平均含量命名为克拉克值以志纪念。对于常量元素的克拉克值多用质量分数表示；对于微量元素用克/吨，或百万分之一表示(10^{-6})。过去用 ppm、ppb、ppt，现不再使用。20 世纪 70 年代以后，概念发展了，内涵未变，外延扩大了，与元素丰度的概念已无差异。任何地质体、天体的元素平均含量都可用克拉克值表示，只要在其前冠以对象和范围，如矿物克拉克值、大洋克拉克值、月球克拉克值等等。某一块段地壳(从地表至莫霍面)的元素平均含量被称为区域克拉克值(regional clarke)。与地球化学探矿中的区域背景值是不同的概念，二者不能混淆。

【原子克拉克值】atomic clarke 用原子数百分比表示地壳中元素平均含量的概念。该概念的提出，是因为在地球化学作用中，主要是原子数目的多少在起作用。同克拉克值的概念发

展一样，也相应地有地壳原子克拉克值，大洋原子克拉克值、月球原子克拉克值等等。地壳原子克拉克值的计算公式：

$$A^* = (N_A / \sum N) \times 100$$

式中：A*为该元素的地壳原子克拉克值；N_A为A元素原子数， $\sum N$ 为参加计算的全部元素的原子数的总和。如果不以原子数的总和为除数，而以硅原子为准，则称原子克拉克值，相对原子丰度(relative atomic abundance)。具体说，是指以硅(Si)原子总数为基准(多用Si原子=1×10⁶时所表示的某一元素的丰度)，单位以原子数/10⁶ Si原子表示。计算公式：

$$A_{en} = (28.086 \times 10^6 / W_{Si}) \times W/A$$

式中：A_{en}为原子克拉克值；W_{Si}为Si元素的质量分数，%；W为元素的质量分数，%；A为该元素的相对原子质量。选择硅(Si)作基准，是由于硅是广泛分布的较稳定的元素，便于与其他元素对比。这样，当某一元素的克拉克值需作修改时，就不至于影响其他元素的克拉克值。

【原子体积丰度】 volume abundance of atoms 又称原子体积克拉克值(volume clarke of atoms)。以原子体积百分比来表示地壳中元素的平均含量。从空间体积来研究地壳中各元素的关系。计算公式：

$$V = 4\pi r^3/3; V^* = A^* \times V / \sum (A^* \times V)$$

$$\text{或 } V = A^* \times V_{a.v.}; V^* = V / \sum V$$

式中：V为该元素的原子体积；V*为该元素的原子体积丰度；A*为该元素的原子丰度或原子克拉克值； $\sum (A^* \times V)$ 为参与计算的全部元素的原子克拉克值和原子体积乘积之总和；V_{a.v.}为该元素的原子容积6.02×10²³个原子按最紧密堆积在一起的球体加空隙的体积)； $\sum V$ 为参与计算的全部元素的原子克拉克值和原子容积(V_{a.v.})乘积之总和。

【浓集克拉克值】 clarke of concentration 某一元素在某一地区或某一地质体(矿物、岩石或矿床)内的平均含量(f)与该元素在地壳中的克拉克值(F)的比值(C)，即C=f/F。有称浓度克拉克值，但此称谓不太妥当。为了更详细地反映元素分布的区域特征，通常需要计算多级的浓集克拉克值。例如，设某元素在我国领域内的平均含量为f₁，则C₁=f₁/F；又设该元素在华南地区的平均含量为f₂，则

$$C_2 = f_2/f_1 = f_2/F \times C_1$$

再设该元素在华南某一矿区(或矿体)中的平均含量为f₃，则

$$C_3 = f_3/f_2 = f_3/F \times C_1 \times C_2$$

C₁表示以地壳克拉克值为背景值的一级浓度克拉克值，C₂、C₃表示以特定区域的元素含量为背景值的二级、三级浓集克拉克值，依此类推。

【浓集系数】 concentration coefficient 将矿石中某金属的最低可采品位除以它的克拉克值所得的比值。用以表示此金属在地壳中相对集中的程度。例如，铜的克拉克值为5.5×10⁻⁵，最低可采品位为0.3%，则铜的浓集系数约为55。浓集系数不是一个固定不变的数值，他随最低可采品位的变化而变化。

【元素集中】 concentration of elements 以克拉克值为比较标准的相对概念。当一元素的浓集克拉克值大于1时，则称该元素集中，其浓集克拉克值小于1时，则称该元素分散(dispersion of elements)。元素的集中和分散是元素迁移的结果，但是，在实际应用中并不完全套用上述概念，而一般是用来讨论元素在岩石或矿石中的赋存状态。例如，某元素在岩石或矿石中形成其独立矿物，称为该元素集中；而以分散状态(如类质同象等)存在于其他矿物中，称为该元素分散。

【元素平衡计算】 equilibrium of elements 进行某元素在组成岩石(或矿石)的矿物中的含量和分配的研究，称元素的平衡计算。进行元素平衡计算，可以进一步了解元素的存在形式，深入研究元素的存在形式、地球化学性状，可为综合利用提供定量的依据。根据某元素在岩石(或矿石)中的含量、在组成这种岩石(或矿石)的矿物中的含量及这些矿物的质量分数，可

以进行元素平衡的计算。以 Li_2O 为例, 由计算可知, 岩石中 Li_2O 含量的计算值(1.720356)与化学分析值(1.72)非常接近; 岩石中 96.39% 的 Li_2O 集中形成可供工业利用的锂的独立矿物——锂辉石, 其余 3.61% 的 Li_2O 则呈分散状态存在于其他矿物中。

【元素地球化学亲合性】 geochemical affinity of elements 在自然体系中, 由于受体系所处的热力学条件(温度、压力、氧化态、体系内各组分的量比关系等)及体系自然演化的控制, 出现体系中的阳离子有选择性地与某阴离子相结合的一种倾向性。这种选择性结合在实验室内不出现。

【亲石性】 lithophile affinity 又称亲氧性。元素在自然界倾向于与氧结合形成氧化物、硅酸盐或其他含氧盐类矿物的性质。具亲石性地球化学特性的元素称为亲石元素(lithophile element), 亲石元素主要集中在岩石圈中, 是构成地壳各类岩石的主要元素, 其特点是这些元素的离子的最外电子层具有 8 电子(s^2p^6)惰性气体型的稳定结构, 与 F、Cl 亦有强的亲和力。典型的亲石元素如 Si、Al、Mg、Ca、Na、K、Li、Rb、Cs、Be、Ba、Sr、B、Sc、V、Ti、Cr、W、Y、REE、Zr、Hf、Nb、Ta、Th、U 等。

【亲铜性】 chalcophile affinity 又称亲硫性(sulphophile affinity)。元素在自然界倾向于与硫结合形成硫化物、硫盐的性质。具亲铜性地球化学特性的元素称为亲铜元素(chalcophile element), 又称亲硫元素(thiophile element), 其特点是这些元素的离子的最外电子层具有 18 电子($s^2p^6d^{10}$)的铜型结构, 典型代表为 S、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Au、Hg、Tl、Pb、Bi 等。在地质作用中, 它们多形成于岩浆作用晚期阶段和热液作用阶段, 在细菌作用下, 还可形成生物成因的硫化物矿床。此外, 亲铜元素部分可形成硒化物和碲化物, 或以自然元素状态产出, 如 Au、Ag、S、Cu、Hg、Bi 等。

【亲铁性】 siderophile affinity 元素在自然界倾向于与铁有较强亲和力、易于呈自然金属元素状态存在的性质。具亲铁性地球化学特性的元素称为亲铁元素(siderophile element), 亲铁元素典型代表为铂族元素、Fe、Co、Ni、Mo、Re 等。这些元素的特征是其原子具有 d 亚层充满或近于充满的电子构型, 即其离子外电子层未充满电子(电子数介于 8~18 之间), 具磁性, 这些元素的矿物, 主要形成于岩浆作用阶段, 也有部分呈自然元素产出。

【亲气元素】 atmophile element 主要分布在大气圈中呈气体状态的元素, 包括惰性气体(He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn)及 N、H 等八种元素。它们的最外电子层具有 2 或 8 个电子, 原子容积最大, 具逆磁性和挥发性, 易形成挥发性化合物。亲气元素一般呈单原子分子(Ar, He)或双原子分子(N_2 , H_2)存在。

【亲生物元素】 biophile element 分布在生物圈, 多集中于生物体内的元素, 包括 C、O、H、P、N、Ca、Mg、K、Na 等。它们以不同的含量分布于生物体的不同部位, 对生命过程的生态平衡起着重要的维持作用。

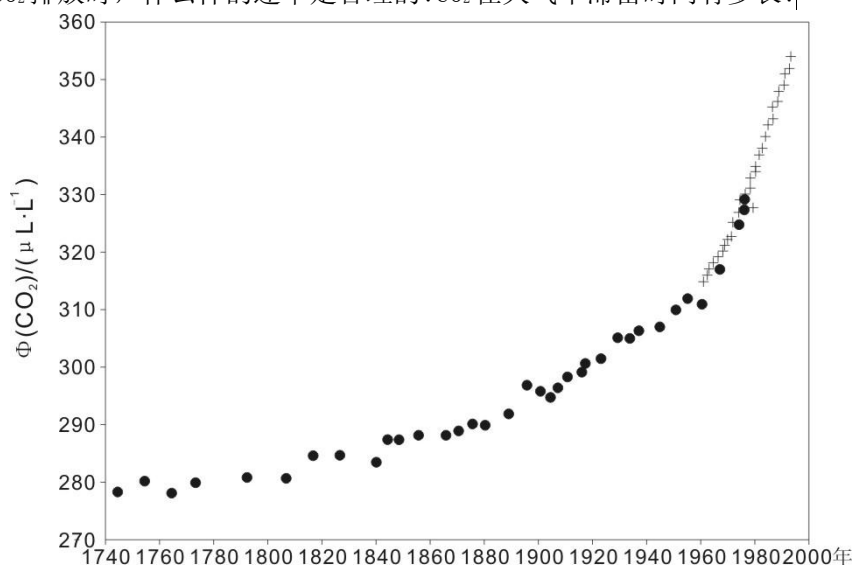
【元素赋存状态】 occurrence state of element 元素在自然界总要存在于一定的相态中, 如气相、固相、溶液相和熔浆相等, 元素存在的相态称为元素的赋存状态。

【元素存在形式】 existential form of elements 是元素在地质体中出现的形式。常见的形式有: 化合物(包括氧化物、硫化物、硅酸盐、碳酸盐、有机金属化合物、金属互化物等)、类质同象、机械混入物、包裹体及吸附等。研究元素特别是分散元素的存在形式, 有助于了解元素的迁移形式和沉淀的物理化学条件以及元素的共生组合, 并为合理设计提取有用元素方案和拟定环境保护中防治污染方案提供重要依据。

【元素共生组合】 paragenetic association of elements 有成因联系而且性质相近的元素同时赋存于某一地质体中的现象。如热液硫化物矿石中的 Cu、Pb、Zn; 超基性岩中的 Pt、Ir、Os 等。研究元素的共生组合有助于了解地质体的成因条件, 并可为综合找矿, 矿石加工工艺提供依据。

【大气二氧化碳演化】 evolution of carbon dioxide in atmosphere 原始大气是地球内部

排气的产物, 当时大气 CO_2 浓度比现今的高得多, 氧是直到 20 亿年前才显著增加的。根据模式计算得到 45 亿年前大气 CO_2 分压上限为 1 兆帕, 随后 CO_2 陆续被固定在矿物中(如石灰岩中的方解石 CaCO_3), 使大气 CO_2 浓度不断减少。地球早期大气的主要成分与类地行星相似, 现今火星和金星大气中 CO_2 占 95% 以上, 而地球大气 CO_2 浓度只占 0.035%。地球大气 CO_2 明显偏低与其存在水圈和生物圈有关。最近研究表明, 15 万年前大气 CO_2 浓度变化与气候存在耦合关系(冰期—间冰期过渡时期, 大气 CO_2 出现明显的波动), 末次间冰期大气 CO_2 浓度增加可与近代相比, 但是 CO_2 “源”与“汇”之间存在着量的差别, 即存在 CO_2 “失踪”现象。工业革命以来由于土地利用, 森林砍伐以及化石燃料的燃烧使大气中 CO_2 浓度不断增加(见图)。当前, 在大气 CO_2 演化研究中需进一步认识的是: ①全球碳循环的驱动力有哪些? 通过何种途径参与大气 CO_2 的循环? ②工业革命以来, 主要的 CO_2 “源”为化石燃料和土壤圈, “汇”为大气和海洋, 但这些“源”与“汇”之间的碳交换通量并未达到平衡, “丢失”的 CO_2 归宿何处? ③在限制 CO_2 排放时, 什么样的速率是合理的? CO_2 在大气中滞留时间有多长?



工业革命以来大气圈 CO_2 浓度增加的趋势

“+”表示直接测定的数据; “•”表示基于密封干冰中大气的分析结果

【全球碳循环】 global carbon cycle 地球上的碳以不同形式(有机质、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 CO_3^{2-} 等)广泛存在于化石燃料圈、生物圈、水圈、大气圈和岩石圈。根据 E. T. Sundgquist 的数据, 上述各圈碳储量为: ①岩石圈 9×10^{22} 克, 碳主要以 CaCO_3 矿物形式存在; ②水圈(主要为海洋) 403×10^{17} 克, 碳主要以 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CO_2 形式存在, 其中表层海水中含量为 900×10^{15} 克, 深部海水中含量为 364×10^{17} 克, 与深部海水保持溶解平衡的海底沉积物为 30×10^{17} 克; ③生物圈(主要是陆地生物圈)为 5460×10^{15} 克, 其中活动土壤含 1100×10^{15} 克, 古土壤含 500×10^{15} 克; ④化石燃料圈为 4×10^{18} 克, 以煤、碳氢化合物(石油、天然气等)形式存在; ⑤大气圈为 750×10^{15} 克。近 20 年来, 有关全球碳循环的研究取得较大的进展: ①大气圈是全球碳循环的敏感带, 由于土地使用、森林砍伐以及化石燃料的燃烧使大气圈碳储量不断增长: 距今 1.8 千年为 420×10^{15} 克, 公元 1750 年为 590×10^{15} 克, 1990 年为 750×10^{15} 克。②陆地生物量的大小反映了生物圈固碳和储碳的能力, 可以在短时间尺度上(百年)影响大气 CO_2 浓度的变化。③在较长时间尺度上(千年), 海洋是全球碳循环的主要参与者, 海洋既可以是 CO_2 的“源”, 又可以是 CO_2 的“汇”。④化石燃料圈和土壤圈在全球碳循环中的作用是人类活动的产物, 前者是 CO_2 的“源”, 后者的作用还不甚明了, 很可能是 CO_2 的“汇”。⑤在自然条件下, CaCO_3 参与碳循环的过程是缓慢的, 作用方式为: CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_2 。岩石圈是地球上最大碳的储库, 在更长的时间尺度上, 岩石圈碳储量的扰动左右着全球碳循环。

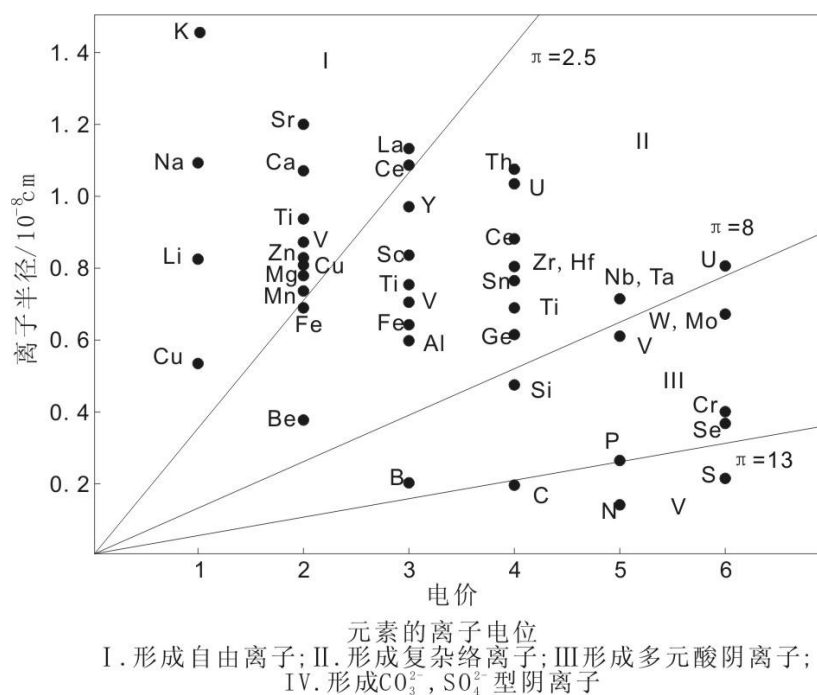
【氧化态】 oxidation state 指元素的离子或原子所带电荷的正负和多少。其数值称为氧化

数(oxidation number)或氧化值。例如,硫在方铅矿(PbS)、自然硫分子(S₈)和重晶石(BaSO₄)中的氧化数分别为-2、0和+6。

【**电离势**】ionization potential 元素呈气态时,从它的一个原子或阳离子中将一个电子移至无穷远处时所需做的功,称为该元素的电离势,单位为电子伏(eV)。当原子失去第一个电子成为一价阳离子时,所需的能量为元素的第一电离势;当一价阳离子再失去一个电子成为二价阳离子时所需的能量为第二电离势,余类推。第二电离势高于第一电离势,第三电离势又高于第二电离势,如此等等。通常所称的电离势一般都是指第一电离势。电离势愈小,表示愈易失去电子。金属元素的电离势比非金属元素电离势小。

【**电负性**】electronegativity 指一个原子在分子内吸引电子的能力。在地质上常称为电负性。各元素的相对电负性的数值是以锂的电负性定为1或氟的电负性定为4而比较得出的。电负性大,表示吸引电子的能力强;电负性小,表示不易接受电子。电负性相差较大的元素化合时,易形成离子键,化合物的极性较强。电负性相差较小的元素化合时,易形成共价键,化合物的极性较弱。

【**离子电位**】ionic potential 表示离子吸引或排斥对方电荷的能力,是衡量离子电场强度的一个参数。离子电位(π)与离子本身的电价(W)成正比,与离子半径(R_i)成反比,即: $\pi = W/R_i$ 根据离子电位的大小,可以衡量离子的极化能力和元素羟化物的酸碱性。离子电位高,意味着离子的电价高而半径小,极化能力强,在水溶液中它易使水分子发生极化,水解作用增强,从而促使羟化物的碱性降低,易显酸性。同时,极化能力强,还可促使离子本身形成坚固的络阴离子,如(CO₃)²⁻、(SO₄)²⁻、(NO₃)⁻、(SiO₄)⁴⁻等。相反,离子电位越小,则其羟化物的碱性就越强,且离子本身不易形成络阴离子。元素的离子电位见图。



【**离子半径**】ionic radius 在晶格中,每个离子各自都有一定的电磁场作用范围,这个作用范围一般是呈球形的,其半径即为离子半径。如果不考虑周围环境的影响,单纯根据原子结构计算出来的离子半径,称为离子的绝对半径;但在晶格中,实际上每个离子与周围的离子都要相互影响,在此情况下所表现出的离子半径,称为离子的有效半径。有效半径除决定于原子结构外,还决定于周围离子的性质、数目、配置形式、极化性能以及温度、压力条件等。

【**离子极化**】ionic polarization 在外电场的作用下,离子改变其形状大小的现象。在晶体结构中,每个离子都处在周围离子所产生的电场的作用之下,因此,离子的正电荷要向外电

场的阴极方向偏移，而负电荷则向阳极方向偏移，此时离子的形状、大小便有所改变。从极化现象来看，每个离子一方面极化周围的离子，另一方面自身被极化。一般来说，阳离子体积小，电荷高，因而极化能力强，而被极化性能弱。阴离子则相反，电价低，体积大，被极化现象显著，极化能力弱。离子的极化性能是影响配位数和晶体结构键性的因素之一。

【偶极矩】dipole moment 一个分子中，由于原子或离子间的相互作用，使整个分子的正电荷中心和负电荷中心不能重合在一起而发生了分离，其分离的长度称为偶极长 (l)，偶极长与单位电荷(e)的乘积称为偶极矩 (μ)，即 $\mu = e \times l$ 。偶极矩的大小，反映了化合物分子极性的强弱， μ 值越大，分子的极性越强。若 $\mu = 0$ ，则该化合物分子为非极性分子。

【化学键】chemical bond 分子中原子间的化学结合力。化学键主要有离子键、共价键和金属键。

【离子键】ionic bond 又称电价键(electrovalent bond)或异极键(heteropolar bond)。带正负电荷的阴阳离子由于静电吸引形成离子化合物时，阳离子和阴离子之间的结合力。

【共价键】covalent bond 又称原子键(atomic bond)或同极键(homopolar bond)。指原子形成分子或分子化合物时，由于共用电子对而形成的原子之间的结合力。这些电子对为相互结合的两个原子所共有，即它们既在一个原子的电子层中，同时也在另一个原子的电子层中。例如，当两个氯原子(Cl)形成氯分子(Cl_2)时，每个氯原子各自提供一个电子构成为它们的共用电子对， $\cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot + \cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot \rightarrow : \ddot{\text{Cl}} : \ddot{\text{Cl}} :$ ；又如两个氮原子(N)形成氮分子(N_2)

时，有三对共用电子对， $\cdot \ddot{\text{N}} \cdot + \cdot \ddot{\text{N}} \cdot \rightarrow : \ddot{\text{N}} :: \ddot{\text{N}} :$ 。这里的共用电子对与两个原子的距离相等，称为非极性共价键(non-polar covalent bond)。但是，如果形成分子的原子不是同种原子时，对电子的吸引力有不同，结果将使共用电子对距一个原子较近，而距另一个原子较远，例如氢(H)和氯(Cl)结合形成氯化氢(HCl)时，共用电子对距 Cl 近些，

$\text{H} \cdot + \cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot \rightarrow \text{H}^+ (: \ddot{\text{Cl}} :)^-$ ，因此 Cl 部分地带负电， H 部分地带正电。在这种情况下，共价键称为极性共价键(polar covalent bond)。

【配位键】coordinate bond 又称配价键(dative bond)，一种特殊类型的共价键。两个不同种的原子形成化合物时，其间的共用电子对不是由两个原子平均提供，而是由其中一方单独给出一对电子来共用，另一方只接受共用电子对。配位键虽是由共用电子对构成，但由于共用电子对来自一方，有一定的极性，所以配位键可视为离子键与共价键之间的一种过渡类型。配位化合物中即是以配位键相结合的。

【金属键】metallic bond 金属和合金中金属原子间的结合力。金属原子很易于脱落它们外层的电子而形成阳离子，脱落下来的电子可在晶格空隙中自由流动，时而围绕这一阳离子旋转，时而又围绕另一阳离子旋转，这种流动着的自由电子便体现了金属阳离子之间的结合力。

【分子键】molecular bond 又称范德华键(Van Der Waals bond)。气体、液体或分子型晶体中分子之间的结合力。分子键力导源于分子或原子的偶极矩，远较化学键为弱。

【氢键】hydrogen bond 化合物分子中，与电负性较大的原子相结合的氢原子，还可再与同一分子或另一分子内的另一电负性较大而半径较小的原子(如氟、氧、氮)等相结合，由此形成的键称为氢键。在一些氢氧化物中，由于一个 $(\text{OH})^-$ 中的 H 还可与另一 $(\text{OH})^-$ 中的 O 以氢键相结合，形成两个 $(\text{OH})^-$ 之间的键合，故氢键也称为氢氧键。氢键是具有饱和性与定向性的一种分子键，其键力较一般的分子键为高，但仍远小于化学键。在水、冰、一些氢氧化物和含水化合物以及许多有机化合物中，都有氢键存在。

【离子晶格】ionic crystal lattice 晶体结构中质点间的结合以离子键占主导地位的晶格。组成离子晶格的质点是离子(包括络离子)，阳离子大多具有中等数值(6 左右)的配位数。离

子晶格晶体一般表现为透明或半透明，具非金属光泽，硬度和熔点一般较高，是电的不良导体，但熔融或溶解后能导电。

【原子晶格】atomic crystal lattice 晶体结构中质点间的结合以共价键占主导地位的晶格。组成原子晶格的质点是原子，配位数均较低，一般小于 4。原子晶格晶体一般表现为透明，具非金属光泽，硬度高，熔点高，是电的绝缘体，熔融时也不导电。

【金属晶格】metallic crystal lattice 晶体结构中质点间的结合以金属键占主导地位的晶体。组成金属晶格的质点是沉浸于电子云中的阳离子，它们通常具有最高(12)或较高的配位数。金属晶格晶体一般表现为不透明，具金属光泽，硬度通常较低，具良好的延展性，熔点有低有高，是电和热的良导体。

【分子晶格】molecular crystal lattice 晶体结构中质点间的结合以分子键占主导地位的晶格。在分子晶格中存在着真实的分子，分子间以分子键结合，分子内部的质点则以离子键或共价键结合。分子晶格晶体一般表现为硬度低，熔点低，易升华，是电的绝缘体。

【晶体场理论】crystal field theory 一种化学成键的模式，应用于有关过渡元素离子的一系列晶体化学问题上。晶体场理论是一种纯粹静电环境效应的理论，其基本点是：过渡元素离子一般均具有未充满的 d 电子层或 f 电子层，当它处于晶格中的配位位置上时，周围带负电荷的配位体——阴离子或负极朝向中心阳离子的偶极分子(它们被作为处于晶格结点上的负点电荷来处理)，将与过渡元素离子的 d 层电子或 f 层电子发生相互作用，结果使得原来能量相等的五个 d 轨道或七个 f 轨道发生能量上的分裂，称为晶体场分裂，导致过渡元素离子的总静电能发生相应的改变，改变的程度决定于周围配位体的类型、位置 and 对称性；同时，配位体本身的空间配置也将发生某种变化。应用晶体场理论可以解释过渡金属化合物的许多物理化学和晶体化学特性，它们广泛地涉及到矿物学和地球化学的许多方面问题。如过渡元素离子半径的变化，类质同象置换关系，矿物的磁性、颜色、多色性，过渡元素的地球化学行为等等。但目前这方面的资料主要是有关铁镁硅酸盐矿物的探讨。

【配位场理论】ligand field theory 一种化学成键的模式。它是在晶体场理论的基础上发展起来的。配位场理论除了考虑到过渡元素离子与配位体之间的纯粹静电的效应以外，还考虑到它们之间可能有的共价成键的效应，它汲取了分子轨道理论的优点，适当考虑了这种共价结合，特别是 π 键结合。同时，基本上仍采用晶体场理论的计算方法。例如过渡金属硫化物，其内部质点间的结合明显地由离子键向共价键过渡，因而就难以应用晶体场理论而需采用配位场理论。

【晶体场分裂】crystal field splitting 在晶体场中过渡元素离子中原来能量相等的五个 d 轨道或七个 f 轨道所发生的能量的分裂。

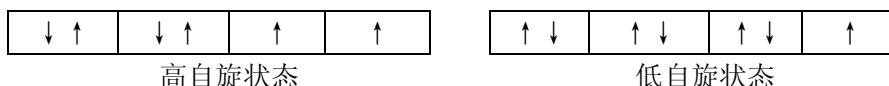
【晶体场稳定能】crystal field stabilization energy 一个过渡元素离子，当它进入到晶格中的某个配位位置中时，由于周围带负电荷的配位体——阴离子或负极朝向中心阳离子的偶极分子与过渡元素离子的 d 层或 f 层电子相互作用的结果，过渡元素离子的总静电能将发生改变，与处于球形对称静电场中时相比，这一能量改变的负值称为该离子在此种配位情况下的晶体场稳定能。符号为 CFSE，它代表被配位的离子与处于球形场中时相比，在能量上的降低，即晶体场所给予离子的一种额外的稳定作用。

【八面体位置优先能】octahedral site preference energy(OSPE) 任一给定的过渡元素离子，在八面体场中的晶体场稳定能总是大于在四面体场中的晶体场稳定能，这两者的差值称为该离子的八面体位置优先能。符号为 OSPE。它代表离子在八面体场中比在四面体场中能量降低，即稳定程度增加。因此，八面体位置优先能大的过渡元素离子将优先进入八面体配位位置。

【畸变效应】distortion effect 又称扬-特勒效应(Jahn-Teller effect)。在晶格中成六次配位的过渡元素离子，对于其中 d 层电子数为 d^9 以及高自旋的 d^4 和低自旋的 d^7 离子而言，它

们的 d 壳层电子云的分布偏离正八面体的对称最远，因此，它们在正八面体配位位置中不是稳定的。这将导致这些离子的 d 轨道在能量上发生进一步的分裂，并使配位位置发生某种偏离正八面体对称的变形，以便使离子稳定。这一现象即称为畸变效应。

【高自旋状态】high-spin state 在一定的晶体场中，氧化态相同的同种过渡元素离子，在其电子构型中，自旋方向一致的不成对电子数为最多时所处的状态。反之，自旋方向一致的不成对电子数为最少时所处的状态，则称为低自旋状态(low-spin state)。例如八面体场中的 Co^{2+} 离子，其 d 亚层的电子排布，高自旋状态的排布(见左下图)与低自旋状态的排布(见右下图)不同。高自旋状态意味着此时离子所处的晶体场为一弱场，低自旋状态则意味着为一强场。



【晶格能】lattice energy 度量晶体中离子间或分子间键结合能强度的量。对于 AB 型化合物，指 1 摩气态 A 离子和 1 摩气态 B 离子结合成 1 摩固态 AB 时所释放的能量。换句话说，晶格能也就是把 1 摩晶体分子分解成为组成它的单位质点，并把后者排斥至彼此相距无限远时所需消耗的能量。晶格能可由实验方法或理论计算公式求得。对于二元离子化合物，晶格能(U)的计算公式为

$$U = 287.2 \sum n W_1 W_2 / R_0 - (1 - 0.345/R_0 + 0.087/R_0) \quad (4.18 \text{ 千焦/摩尔})$$

式中： $\sum n$ 为组成一个分子的阴、阳离子数之和， W_1 、 W_2 分别为阴、阳离子的电价， R_0 为阴、阳离子半径之和(单位： 10^{-10} 米)。对于多元离子化合物，可由下列经验公式求得晶格能的近似值：

$$U = 256.1 (n_1 \cdot \mathfrak{Z} K_1 + n_2 \cdot \mathfrak{Z} K_2 + n_3 \cdot \mathfrak{Z} K_3 + \cdots)$$

式中： n_1 、 n_2 、 $n_3 \cdots$ 为分子式中各种离子(或络离子)的数目， $\mathfrak{Z} K_1$ 、 $\mathfrak{Z} K_2$ 、 $\mathfrak{Z} K_3 \cdots$ 为各种离子(或络离子)的能量系数。晶格能对于阐明晶体的稳固性和某些物理性质(硬度、熔点等)、矿物的结晶顺序和共生组合关系以及元素在地壳中的迁移等方面有一定的意义。

【能量系数】energy coefficient 由相距无穷远的离子或络离子结合成离子化合物晶格时，各个离子或络离子本身所释放的那部分能量。利用能量系数可简化对晶格能的计算。

【共生序数】paragenes(Π) 前苏联学者 A. E. 费尔斯曼地能学说(即其中的共生序数学说)中的一个概念。共生序数是确定各个矿物在共生顺序中应有位置的函数，它表达了矿物析出的时间、距矿源的远近以及矿液的属性——是气态或是液态，是酸性或是碱性。共生序数受一系列因素影响，理论计算途径复杂。费氏鉴于此，乃转向实验归纳的方法去求得共生序数，即所谓的经验共生序数(experimental paragenes)。

【元素迁移】migration of elements 又称元素运移。元素因其性质不同，在自然界的各种外界条件影响下不断结合、分离、集合、分散的运动。元素在某种条件下必以一定的形式进行迁移，所以，要了解元素分散、富集的规律，就必须研究元素的迁移形式。例如，在锡矿床中，锡石(SnO_2)常与萤石(CaF_2)共生，这在很大程度上与锡以各种含氟—氢氧根配合物 $\text{Me}_2[\text{Sn}(\text{OH}, \text{F})_6]$ 形式进行迁移有关，其中 Me 为 K 和 Na。

【元素迁移化学模型】chemical model of elements migration 元素的迁移不仅反映在元素的空间位移和时间演化上，同时必须伴随元素存在形式的改变，因此通常包括元素的活化、迁移、再固定三个阶段。元素迁移的三阶段模式和三阶段中的化学作用方式通称为元素迁移的化学模型。

【过滤效应】filtration effect 当溶液通过半透膜时，溶质便相对溶剂而发生某些停滞现象，通过半透膜的溶液中，溶质的浓度降低，该现象谓之过滤效应。地球化学用过滤效应来解释岩石的某些变质、交代现象，以及元素沉淀分带现象等，各种岩石即起着半透膜的作用。

【水合离子】hydrated ion 在地壳中水是普遍存在的介质，它对于元素的内生和表生迁移都

起重要作用。水分子是偶极分子，水分子的偶极性使水分子在溶液中的离子周围呈有规律的排布，引起离子的水合作用，结果使离子为水分子包围而形成水合离子，一般情况下，电价低的较大阳离子（碱金属和碱土金属）在水中同 H^+ 争夺氧 (O^{2-}) 的能力弱，容易同 OH^- 脱落，在水中常常成为水合离子的形式存在。

【离子吸附】ion absorption 晶体表面的原子价键与晶体内部的不同，它常常不饱和、不完整，故晶体的面和棱上的离子与溶液中的成分发生强烈的相互作用，并有能力与极性相反的分子和离子相结合，或吸附它们。吸附的能力大致与表面积成正比，即与颗粒大小成反比。如果晶体具有“敞开”的结构，而离子又容易从晶体中分离出来，则交换作用强烈地进行。例如，许多沸石类矿物和粘土矿物具有强烈的离子交换和吸附性质。

【离子交换吸附】ion exchange absorption 已经在表面吸附了离子(A)的晶体和胶体等，当遇到被吸附能力更强的离子(B)时，会释放原有被吸附的离子(A)并重新吸附离子(B)，这一过程即离子交换吸附。

【天然水活度积原理】activity product principle in natural water 在一定的温度、压力条件下，难溶电解质离解的离子活度的乘积是一个常数，称为活度积原理(activity product principle)。天然水中通常都含有一定量的难溶电解质，它们在离解时离子活度的乘积也是常数。故称天然水溶液活度积原理。

【天然水离子强度】ion strength in natural water 天然水的离子强度(I)是其水溶液中各类离子相互作用力的综合度量，它相当于 $I=0.5 \times (C_1Z_1^2+C_2Z_2^2+C_3Z_3^2+\cdots+C_nZ_n^2)$ 。式中 C_1 、 C_2 、 $C_3\cdots C_n$ 为溶液中各溶质离子的物质的量浓度， Z_1 、 Z_2 、 $Z_3\cdots Z_n$ 为各离子的电荷数。天然水系由自然作用过程形成的水，如火山喷气冷凝的水，岩浆结晶期后及高压变质作用由岩浆或岩石中析出的水，大气降水等。

【配合物】complex 曾称络合物。由一个简单正离子和几个中性分子或负离子结合而成并能独立存在于溶液中的复杂离子叫配离子，含络离子的化合物叫做配合物。配合物可以分为配位配合物、内配合物(螯合物)、多酸型配合物等几种类型。按照配位学说理论认为，在任何配合物的分子中，有一个带络离子形成体的带正电荷的离子占据着中心位置，通常叫中心离子，在直接靠近它的周围配置着一些配位粒子的负电离子或中性分子，这些配位粒子和中心离子形成配合物的内配位层或称“内界”。在配位化合物的“外界”还有若干离子距离中心离子较远，联系得比较松弛，使整个配位化合物呈电中和性。在书写配合物的化学式时，把配离子形成体和配位粒子一起写在方括号内，以表示络离子。配合物是成矿作用中元素迁移的一种重要形式，由于许多元素的配合物都是易溶的，而且在水溶液中是比较稳定的，从而大大增大了其迁移能力；当外界条件改变，引起配合物分解，可导致元素的沉淀富集。

【氧化还原电位】oxidation reduction potential 当变价元素的离子相遇时，由于各种离子对电子吸引的能力强弱不同，因而彼此之间出现电位差，电子自动由电位低的一方向电位高的一方转移，这一电位差称为氧化还原电位（符号： E_h 或 E ），简称氧化电位（反应方向相反则称还原电位），其单位为伏。 E_h 值愈高，愈难氧化，即失去电子愈难。如为还原电位则愈难还原，即不易得到电子。氧化电位计算公式：

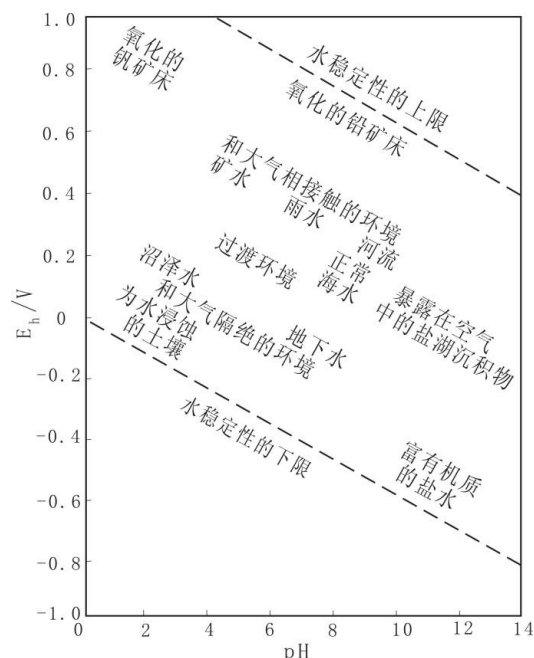
$$E_h = E_h^\ominus + (RT/nF) \ln c_{\text{氧化态}}/c_{\text{还原态}}$$

此方程称为能斯特(Nernst)方程，式中 $E_h^\ominus$ 为标准条件下的氧化电位， R 为气体常数， T 为绝对温度， n 为参加反应的电子数， F 为法拉第常数 c 为离子体积摩尔浓度。在一个大气压， 25°C 的条件下(代入各物理常数并变换为常用对数)，上式可改写为：

$$E_h = E_h^\ominus + (0.059/n) \lg c_{\text{氧化态}}/c_{\text{还原态}}$$

地球化学研究中，除了利用变价元素不同价态离子的比值定性地判断环境的氧化还原条件外，还常用 $Ph-E_h$ 相图定量地判断各种矿物或离子及化合物的稳定条件。 E_h-pH 之间存在下列关系： $E_h = E_h^\ominus - 0.059pH$ 。

【天然水 pH 值】 pH value of natural water 天然水溶液中的水分子在不同的温度和压力下都会发生电离，生成等量的 H^+ 和 OH^- ，当它们与溶液中的各种酸性和碱性离子作用并达到平衡后，溶液中的 H^+ 和 OH^- 浓度不再相等但遵守活度积原理，水溶液 pH 值为溶液中 H^+ 浓度常用对数的负对数值，它是天然溶液酸碱度的度量。某些常见的自然水介质的 pH、Eh 大致范围可见图。



某些天然水介质中 pH-Eh 的大致范围
(据 Garrels, 1956)

【pH 值】 pH value 通常用 (H^+) 的负对数来比较溶液的酸碱性，这个 (H^+) 的负对数值称为 pH 值。它的算法如下：

$$pH = -\lg (H^+)$$

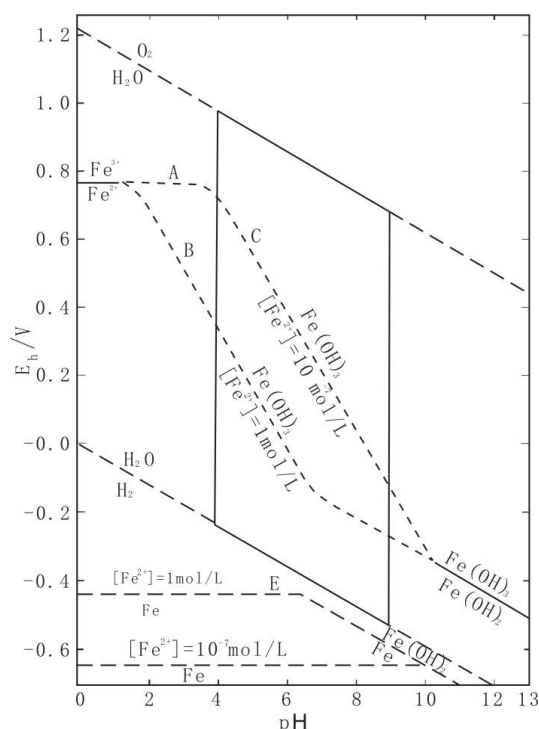
溶液的酸碱性和 pH 值的关系为：中性溶液 $pH=7$ ，酸性溶液 $pH<7$ (pH 值越小，酸性越强)，碱性溶液 $pH>7$ (pH 值越大，碱性越强)，pH 值是影响元素迁移和沉淀的重要因素之一。

【天然水氧化还原电位】 oxidation reduction potential of natural water 天然水溶液是含有多种变价元素的复杂化学体系，在变价元素的各价态间存在确定的氧化还原半反应和半反应的氧化还原电位。在统一的体系中，各种半反应的氧化还原电位将最终达到平衡，天然水溶液氧化还原电位是指达到平衡后的电位。因此，它是水溶液中各种变价元素半反应的氧化还原电位综合作用的结果和体现。某些常见自然水介质的 Eh、pH 大致范围见 [天然水溶液 pH 值] 条目图。

【环境氧化还原电位】 oxidation reduction potential from surroundings 在统一的系统中，各种变价元素的氧化还原半反应的电位是相互影响的，对于某一种变价元素来说，其他所有变价元素的氧化还原电位总和构成该元素的环境氧化还原电位。由于系统中各种半反应的氧化还原电位最终将达到平衡，最终该变价元素的氧化还原电位将与环境氧化还原电位一致。在地球化学研究中，常用某种矿物或矿物的共生组合来判定环境的氧化、还原状态，例如：赤铁矿的沉积指示氧化环境，海绿石、鲕绿泥石指示弱还原弱氧化环境，菱铁矿指示还原环境，黄铁矿和白铁矿共生则指示强还原环境。

【pH-Eh 相图】 phase diagram of pH-Eh 一个物质体系内一般存在多个平衡相。在固液平衡中，某些平衡受 pH 值和 Eh 值的影响，将 pH 值和 Eh 值作为独立变量(坐标)，所编制的反映 pH 值和 Eh 值与体系中的相数、各相的组成和组分浓度间平衡关系的图解，称为 Ph-Eh 相图。

例如铁的 pH-Eh 相图，图中粗线四边形范围为自然界常见的 pH=4~9 和 Eh 为 H₂O 的稳定场的上下限，由图可知，铁在自然界常见的 pH、Eh 值范围内最主要的氧化还原反应形式为 Fe²⁺ → Fe(OH)₃，因此，在偏酸性和还原性条件下呈溶解态迁移，在碱性和氧化环境中呈 Fe(OH)₃ 沉淀。



铁的pH-E_h相图
(据克劳斯科普夫, 1979)

【氧化障】oxidation block 某些变价元素以低价形式存在时较容易迁移，如在一般条件下，Fe²⁺比Fe³⁺容易迁移，当这些元素以低价形式稳定迁移的过程中，遇到环境的氧化还原条件变化得比较氧化时，元素则由低价态转变为高价态，其迁移能力降低并发生沉淀。导致元素发生沉淀的这一环境变化称为氧化障。

【还原障】reduction block 某些变价元素以高价形式存在时较容易迁移，如一般条件下 Mo⁶⁺比 Mo⁴⁺容易迁移，当这些元素以高价形式稳定迁移的过程遇到环境的氧化还原条件变化得比较还原时，元素由高价态还原为低价态，其迁移能力降低并发生沉淀。导致元素发生沉淀的这一环境变化称为还原障。

【活度】activity 溶液中某一物质的活度即是经过校正的浓度，用公式 $\alpha = \gamma m$ 表示；式中 α 为活度，m 为浓度， γ 为活度系数，对理想溶液而言， $\gamma = 1$ 。 α 的单位通常和浓度是一样的。某一气体的逸度 (fugacity)，即是经过校正的该气体的分压，用公式 $f = \gamma p$ 表示；式中 f 为逸度，p 为压力， γ 为逸度系数。f 的单位与 p 相同。当压力近于和小于一个大气压时，一般说来 f 与 p 相近，其差异在地球化学计算中可忽略不计，这时逸度就等于分压。在内生地球化学作用中，物质常处于高温高压状态，所以必须考虑各种挥发组分的逸度。经典热力学解决的是封闭体系的平衡态问题。但实际上遇到的都不是理想体系，因此引出活度和逸度的概念，将实际体系中的浓度和压力加以校正，使经典热力学的公式适用于实际体系。

【共结系】eutectic system 由二元以上组分构成的物系，既不形成固溶体，又不生成中间化合物，各组分的固相能够在某确定的温度下从某一特定成分的液体同时共同结晶。这样的体系叫做共结系，根据组元数目，又分为二元共结系、三元共结系和多元共结系等。同时结晶的各固相的混合产物称为共结物。共结物一般构成细粒晶体的基质，各物相交织镶嵌在一起。许多盐-H₂O 体系和硅酸盐体系属于共结系。例如 CaMgSi₂O₆ (透辉石) - CaAl₂Si₂O₈ (钙长

石)二元系等。这类体系在盐湖沉积和基性岩浆岩研究中应用普遍。

【共结点】 eutectic point 共结系相图中标志各固相共同结晶时液体成分和体系温度的点称为共结点。在共结点液相与全部固相处于平衡状态,共存的物相数目最多,体系的自由度等于零,所以这是一个无变量点,组分、温度和压力等变量都只有固定值,不能变动,否则平衡破坏导致物相的减少。共结点是体系液相能够存在的最低温度。由于共结系中各组元彼此起着杂质的作用,根据拉乌尔定律互相使凝固点降低。共结点即为各组元凝固点下降曲线的交点。因此,共结点温度显著低于各单相和其他混合物的凝结温度。在地球化学研究中,共结点的概念经常用来探讨岩浆最后冷凝的下限温度和成分,或探讨火成岩最低的初熔温度。

【近结系】 anchieutectic system 具有分解熔融化合物形成的体系叫近结系。一个分解熔融化合物受到加温不直接熔化为原成分的液体,而在到达其“熔点”以前的某一温度分解为一个组元固相和成分更富于另一组元的液体。即,设组元为 A 及 B 的近结系,形成分解熔融化合物 A_2B , 加热 A_2B 并不熔化为原成分的液体,而却在某一温度发生下列分解反应: A_2B (固相) $\rightleftharpoons$ A (固相) + 液相 (富于 B)。例如 Mg_2SiO_4 (镁橄榄石) - SiO_2 (石英) 为近结系,形成分解熔融化合物 $Mg_2Si_2O_6$ (顽火辉石), 加热顽火辉石到 1557°C 发生分解反应: 顽火辉石 $\rightleftharpoons$ 镁橄榄石 + 液体 (比 $Mg_2Si_2O_6$ 更富于 SiO_2)。地质上常用近结系的反应关系来解释相应矿物组合的反应结构和生成顺序。例如阐明某些橄榄岩中橄榄石和斜方辉石之间包晶结构的原因等。

【近结点】 anchieutectic point 近结系相图中表示中间化合物发生分解熔融时液体成分和体系温度的点称为近结点。在近结点,两个固相 (分解熔融化合物和组元之一) 与一个液相处于平衡,共存的物相数最多,体系自由度等于零。所以近结点也是无变量点,温度和液体成分都固定不变。但是与共结点不同,在近结点以下的温度仍可有液相存在。

【液相曲线】 liquidus 在二元以上体系的相图上表示出固相与液相处于平衡时液体成分和温度随着体系成分改变而连续变化的曲线称为液相曲线。这是一条单变量曲线。在液相曲线上的温度物质将发生全熔,所以是物系的熔化曲线。

【固相曲线】 solidus 在二元固溶系相图上表示与液相处于平衡的固相,其成分随着液体成分和温度的改变而连续变化的曲线称为固相曲线。在其他类型体系中,固相成分是确定的,固相线为一条通过共结点的水平直线。固相线以下的温度区域,液相凝固完毕不再残留,标志着液相存在的最低温度。在加热过程中,于固相线温度物质开始熔化,所以固相曲线也是初熔曲线。

【热容】 heat capacity 当一系统由于加给一微小的热量 δQ 而温度升高 dT 时, $\delta Q/dT$ 这个量称为热容,其单位为焦 $\cdot$ 开 $^{-1}$ 。当用热容除以质量,所得量为质量热容或比热容 (此量过去称为比热),其单位为焦/(千克 $\cdot$ 开)。当用热容除以物质的量,所得量为摩尔热容 (此量过去称为克分子热容),其单位为焦/(摩 $\cdot$ 开)。热容常用符号为 C , 质量热容为 C , 摩尔热容为 C_m 。 C 值与加热时的条件有关,加热时压力保持不变称为定压热容,用 C_p 表示,加热时体积不变,称为定容热容,用 C_v 表示。热容是温度的函数。与地球化学计算有关的手册中,一般给出的都是 C_p 函数。利用 C_p 可以把标准生成热换算到任何其他所需要状态的生成热。

【生成热】 heat of formation 某一物质的生成热是由稳定单质合成 1 摩 [尔] 该物质时的化学反应热。常用符号 ΔH°_f 表示。标准生成热即在标准状态下的 (25°C 和 101325 帕) 生成热,常用符号 ΔH_f 表示,单位是焦/摩。在标准状态下,稳定单质元素的生成热规定为零。利用生成热的概念可以计算地球化学过程中各种化学反应的反应热,同时,也用生成热的概念研究矿物的稳定性和类质同象等问题。

【生成自由能】 free energy of formation 由某一物质稳定单质合成 1 摩 [尔] 该物质时自由能的变化。通常指的是吉布斯自由能,常用符号 ΔG_f , 单位同生成热一样。标准状态下的生成自由能叫标准生成自由能,用符号 ΔG°_f 表示。稳定单质元素在标准状态下生成自由能规定为零。

元素地球化学

【元素地球化学分类】geochemical classification of elements 在元素周期系基础上，依据元素的地球化学性质的相似性所作的进一步的分类。地球化学分类反映了元素在自然界各类地质作用中的活动规律及与其他元素组合的特征。由于各分类依据的侧重点不同，元素的地球化学分类较多。常用的分类是根据元素的原子结构及其在自然界的一般存在形态，将元素分为：亲气元素、亲石元素、亲铜元素、亲铁元素和亲生物元素等。必须指出，上述分类并不是绝对的，因同一元素可通属于几类。例如，铁在很大程度上既具亲石性、亲铜性，又有亲铁性，但考虑到亲铁元素的很多性质为铁所固有，所以铁就被列为亲铁元素。又如在描述岩浆分异结晶作用或部分熔融过程中，把元素分为相容元素和不相容元素等。

【戈尔德施密特元素地球化学分类】Goldschmidt geochemical classification of the elements 戈尔德施密特(V. M. Goldschmidt)的分类是以其地球起源和内部构造的假说为基础的，他根据化学元素的性质及其在各地球层圈内分配之间的关系，将元素分为4个地球化学组，如图所示。

	H																	
He	Li	Be	B	C	N	O	F											
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl											
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Xe	Cs	Ba	TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

戈尔德施密特元素地球化学分类

粗实线为亲铁元素;细实线为亲石元素;虚线为亲铜元素;点线为亲气元素

①亲石元素，离子最外层具有2个或8个电子，呈惰性气体型稳定结构，与O、F、Cl亲和力强，多组成氧化物或含氧盐，特别是硅酸盐，形成大部分造岩矿物，并主要集中在岩石圈；②亲铜元素，离子最外层具有18个电子的铜型结构，与S、Se、Te亲和力强，多形成硫化物和复杂硫化物；③亲铁元素，离子最外层具有8~18个电子的过渡型结构，与O及S的亲和力均较弱，主要集中在地球深部的铁镍核中；④亲气元素，原子最外层具有8个电子，化学活动性较差，主要呈原子或分子状态集中在地球的大气圈中。此外，戈尔德施密特还划分出亲生物元素(主要是C、N、H、O、P、B等)，这些元素多富集在生物圈中。

【扎瓦里茨基元素地球化学分类】Zavaritskii geochemical classification of the elements 以展开式元素周期表为基础，赋予原子和离子半径以重要意义，根据元素地球化学行为的相似性将元素划分为12族(下图)：(1)氢族；(2)惰性气体族(He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn)；(3)造岩元素族(Li、Be、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Rb、Sr、Cs和Ba)；(4)挥发份元素族(B、C、N、O、F、P、S、Cl)；(5)铁族(Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni)；(6)稀土、稀有元素族(Sc、Y、Zr、Nb、REE、Hf、Ta等)；(7)放射性元素族(Fr、Ra、Ac、Th、Pa、U等)；(8)钨钼族(Mo、Tc、W、Re)；(9)铂族(Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)；(10)金属矿床成矿元素族(Cu、Zn、Ge、Ag、Cd、In、Sn、Au、Hg、Tl、Pb)；(11)半金属元素族(As、Sb、Bi、Se、Te、Po)；(12)重卤素元素族(Br、I、At)。

元素在所研究的客体（地质体、岩石、矿物等）中的含量低到能近似地用稀溶液定律来描述其行为，该元素就可称为微量元素。

【能斯特分配定律】Nernst distribution law 在一定的温度和压力条件下，元素在共存相间的分配达到平衡时，其活度比是一常数。对服从亨利稀溶液定律的微量元素，其浓度比是一常数。

【相容元素】compatible element 在岩浆或热液中的某些微量元素(如 Cr、Ni、Co、V 等)。在矿物结晶过程中趋向于在早期固相中富集。因其浓度低，不能形成独立矿物，但其离子半径、电荷、晶体场等晶体化学性质与构成结晶矿物的主要元素相似，故在固-液相反应或平衡中易于呈类质同象形式进入有关矿物相。其固-液相分配系数明显大于 1。元素的相容性可因结晶条件的不同而改变。

【不相容元素】incompatible elements 又称湿亲岩浆元素(hygromagmatophile elements)，在岩浆或热液的矿物结晶过程中趋向于在液相中富集的某些微量元素(如 Sn、Li、Rb、Sr、Cs、Be、Ba、Zr、Hf、Nb、Ta、Th、U 和稀土元素)。因其浓度低，不能形成独立矿物相。因受其离子半径、电荷和化合键所限，很难进入造岩矿物晶体结构中，而在残余岩浆或热液中相对富集。其固-液相分配系数近于零。元素的不相容性可因结晶条件的不同而改变。

【大离子亲石元素】large ion lithophile element (LILE) 离子半径大于常见造岩元素的亲石元素，典型代表为 Rb、Sr、Ba、La、U 等。

【高场强元素】high field strength element (HFSE) 离子电价较高、半径较小、具有较高离子场强(为离子电价与半径之比)的元素，典型代表为 Nb、Ta、Zr、Hf、Th 等。这些元素地球化学性质一般较稳定，不易受变质、蚀变和风化作用等的影响，因此常用来恢复遭后期变化岩石的原岩性质。

【分配系数】distribution coefficient 微量元素在共存的固相与熔体相(或其他物相)之间的浓度比，又称简单分配系数或 Berthelot-Nernst 分配系数，其表达式为： $K_D = c_s^i / c_L^i$ 。式中 K_D 为分配系数， c_s^i 为微量元素 i 在固相中的浓度， c_L^i 为微量元素 i 在熔体相(或其他物相)中的浓度。

【总分配系数】total distribution coefficient 体系中微量元素在各矿物相与熔体间简单分配系数与矿物相含量的加权之和，其表达式为： $D = \sum K_D^i \cdot X = K_D^\alpha \cdot X_\alpha + K_D^\beta \cdot X_\beta + K_D^\gamma \cdot X_\gamma + \dots$ 。式中 X_α 、 X_β 、 $X_\gamma \dots$ 为体系中 α 、 β 、 $\gamma \dots$ 相各自所占的质量分数(%)， K_D^i 为简单分配系数。

【复合分配系数】compound distribution coefficient 又称交换分配系数、Henderson-Kracek 分配系数。在共存相之间微量元素的分配过程中，具有交换关系的主量元素对微量元素的分配有着一定的影响，为了消除主量元素的影响，使获得的分配系数尽可能为一常数，因而采用如下分配系数的表达式： $K_c = (c_s^i / c_s^j) / (c_L^i / c_L^j)$ 。上式获得的分配系数 K_c 称复合分配系数，式中 c_s^i 和 c_L^i 分别为微量元素 i 在固相中和在熔体相(或其他物相)中的浓度， c_s^j 和 c_L^j 分别为主量元素 j 在固相中和在熔体相(或其他物相)中的浓度。

【对数分配系数】logarithmic distribution coefficient 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另一微量元素 j 的浓度比的对数为一常数，称为对数分配系数，表达式： $K_\lambda = \ln(c_{0,L}^i / c_L^i) / \ln(c_{0,L}^j / c_L^j)$ 。式中 K_λ 为对数分配系数， $c_{0,L}^i$ 和 $c_{0,L}^j$ 分别为结晶前初始熔体中微量元素 i、j 的浓度， c_L^i 和 c_L^j 分别为结晶时熔体中微量元素 i、j 的浓度。

【部分熔融定量模型】quantitative model of partial melting 岩石在部分熔融过程中，根据部分熔融程度和总分配系数，定量估算微量元素在熔体相和残留固相中分配的数学表达式。

【批式部分熔融】batch partial melting 在整个部分熔融过程中，熔出的熔体与残余固相始终保持平衡，残余固相的颗粒间隙中保留着静态的熔体，直到形成的熔体移去。这种部分

熔融又称为平衡的部分熔融或一次性熔融。

【连续分离熔融】continuous fractional melting 部分熔融过程中只要一产生无限小量的熔体，该熔体就立即离开残存的固相，这种熔融作用也称非平衡的部分熔融。

【收集熔融】collection melting 熔体连续产生，连续移去，且聚集在一存池中均匀地混合在一起，这是一种连续为岩浆输入熔体的过程。

【不一致熔融】incongruent melting 某结晶相在温度升高时并不直接熔出该结晶相熔体，而是转变为另一固相和熔体，且熔体形成的液相与原来的固相成分不一致。

【多重熔融】multiple melting 同一熔融作用或不同类型熔融作用的多重复合。

【平衡分离结晶作用】balance fractional crystallization 在岩浆结晶过程中，结晶的矿物相与熔体始终保持平衡，矿物成分均一，无环带矿物晶体形成。

【不平衡分离结晶作用】nonequilibrium fractional crystallization 在岩浆结晶过程中，仅矿物表面与熔体达到平衡，而矿物内部与熔体没有达到平衡，使得元素在矿物边缘和内部的分布不均一，形成的矿物常具环带构造，这种不平衡的分离结晶作用也称为瑞利分离作用。

【连续分离结晶作用】continuous fractional crystallization 岩浆的分离结晶作用连续完成。

【多阶段分离结晶作用】multistage fractional crystallization 岩浆的分离结晶作用并非连续完成，由于物理化学条件的不同，使得岩浆体系分离结晶产物按先后次序逐一完成。

【混合作用定量模型】mixed quantitative model 二端元或二端元以上混合物中元素含量与端元物质元素含量和端元组成比例之间有关参数之间关系的数学表达式，这种混合可以是岩浆与岩浆之间的混合，也可以是岩浆与固相物质的混合和固相物质与固相物质的混合。

【稀土元素】rare earth element 元素周期表上第 57~71 号(La—Lu)元素的总称，第 39 号元素钇(Y)的性质与稀土元素相似，也被划入稀土元素类。稀土元素可分为轻稀土元素族(LREE, La—Eu)和重稀土元素族(HREE, Gd—Lu·Y)两亚类。由于稀土元素电子层 4f 轨道电子充填(即内层充填)，造成随着原子序数(Z)的增加，其离子半径不增大，甚至稍有减小，即镧系收缩现象，镧系收缩导致稀土元素的化学性质非常接近，在自然体系中的地球化学行为极其相似，形成具有特殊地球化学指示意义的共生关系，因此，地球化学研究常用到一些稀土元素的比值，如：LREE/HREE(或 $\Sigma \text{Ce}/\Sigma \text{Y}$)、 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 、 $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Ce}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 、 Eu/Eu^* 、 Ce/Ce^* 等(此乃习惯书写方法，含义为样品中稀土元素的质量分数之间的比值，下角标 N 为球粒陨石标准化之意。以后条目中的元素符号之间的比，如 K/Rb 等，含义相同)。

【稀土元素丰度】abundance of rare earth element 地壳中稀土元素的丰度为 $(0.34\sim 31)\times 10^{-6}$ ，总量为 112×10^{-6} 。稀土元素在陨石、月球、地球各种岩石中的分布有如下规律：①在岩浆岩中，从超基性岩→基性岩→中性岩→酸性岩→碱性岩，稀土元素总含量增加。基性、超基性岩相对富含重稀土元素，酸性岩，尤其是碱性岩富含轻稀土元素。②在沉积岩中，以泥质岩石(如页岩)稀土元素含量最高，碳酸盐类(如石灰岩)稀土元素含量最低。③稀土元素在地壳中的分布不均匀，太古宙地壳稀土元素组成相当于英云闪长岩，太古宙后地壳相当于花岗闪长岩。大陆地壳稀土元素总量高，相对富轻稀土元素；大洋地壳稀土元素含量较低，相对富重稀土元素，上地壳稀土元素含量高，相对富含轻稀土元素，下地壳稀土元素含量低，相对富含重稀土元素。④地球的稀土元素丰度与球粒陨石相似，原始地幔的稀土元素含量约为普通球粒陨石的 1.9~2.6 倍。⑤稀土元素在月球表面各种岩石中的含量相当于地球的 3~10 倍。克里普岩(一种富钾、稀土元素和磷的岩石)稀土元素总含量达 500×10^{-6} 以上。⑥球粒陨石稀土元素总含量为数个 10^{-6} ，铁陨石稀土元素含量最低。⑦河水、海水中稀土元素含量很低，总量低于 1×10^{-6} ，重稀土元素含量高于轻稀土元素。

【稀土元素分馏作用】fractionation of REE 由于各稀土元素之间结构上的微小差异，导致在自然作用过程中各个稀土元素丰度的变化。

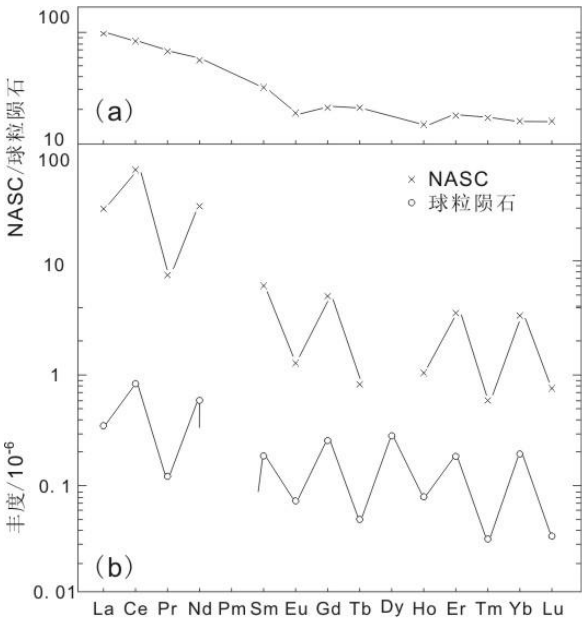
【稀土元素球粒陨石标准化值】REE chondrite-normalized 样品中各个稀土元素的量分别与球粒陨石中相对应的各个稀土元素的量的比值。球粒陨石标准化后，使在稀土元素作图时消除奇偶效应。作为标准的球粒陨石的稀土元素含量见下表。

作为标准的球粒陨石和“北美页岩组合样”的REE丰度

标准名称	Leedy 球粒陨石	9个球粒 陨石平均	22个和9个 球粒陨石组 合样平均**	12个球粒 陨石组合 样平均	40个北美 页岩平均	推荐值 (球粒陨石)
La	0.378	0.33±0.013	0.32	0.34	32(31.5)*	0.310
Ce	0.976	0.88±0.01	0.94	0.91	73(66.5)*	0.808
Pr	0.138	0.112±0.005	0.12	0.121	7.9	0.122
Nd	0.716	0.60±0.01	0.60	0.64	33(27.0)*	0.600
Sm	0.230	0.181±0.006	0.20	0.195	5.7(5.9)	0.195
Eu	0.0866	0.069±0.001	0.073	0.073	1.24(1.18)*	0.0735
Gd	0.311	0.249±0.011	0.31	0.26	5.2	0.259
Tb	(0.0568)	0.047±0.001	0.050	0.047	0.85(0.79)*	0.0474
Dy	0.390	0.317±0.005	0.31	0.30	5.8	0.322
Ho	(0.0868)	0.070±0.001	0.073	0.078	1.04	0.0718
Er	0.255	0.200±0.009	0.21	0.20	3.4	0.210
Tm	(0.0399)	0.030±0.002	0.033	0.032	0.50	0.0324
Yb	0.219	0.200±0.007	0.19	0.22	3.1(2.97)*	0.209
Lu	0.0387	0.034±0.002	0.031	0.034	0.48(0.44)*	0.0332
文献	增田等 (1973)	L. A. Haskin (1968)	A. G. Herrman (1970)	Wakita et al. (1968)	L. A. Haskin (1968)	W. V. Boynton (1984)

*为1984年新测出的数据；**为26次测定平均值。单位： 10^{-6}

【稀土元素北美页岩标准化】REE chondrite-normalized of North American shale composite 样品中各个稀土元素含量分别与北美页岩(NASC)相对应的各个稀土元素含量的比值。作为标准的北美页岩的稀土元素含量，见“稀土元素球粒陨石标准化值”条的表。

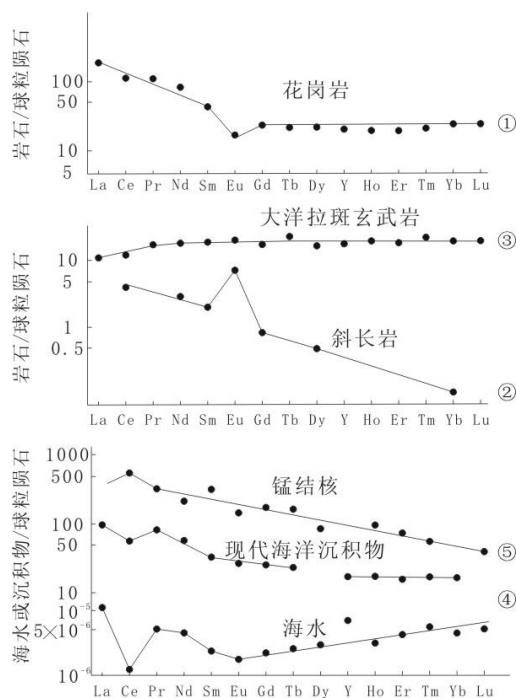


(a)北美页岩组合样(缩写为NASC)中的REE的球粒陨石标准化丰度;(b)哈斯金等(1968)给出的NASC中的REE真实丰度
(据Henderson, 1984)

【增田-科里尔图解】Masuda-Coryell diagram 样品稀土元素含量在进行球粒陨石标准化后，取自然对数作为纵坐标，以原子序数从小到大排列为横坐标，连线做的图，称增田-科里尔图

解，又称稀土元素组成模式图。

【稀土元素分布类型】distribution type of rare earth element 稀土元素在自然样品中的分布特点可以用图解来表示。地球各种岩石的稀土元素分布形态绝大多数是两条直线性线段或一条完整的直线，即呈对数线性分布。根据铈和铈的分布特征，可划分为 5 种类型(见图)：①铈亏损型，铈呈负异常，分布曲线在铈处为一谷形，如花岗岩；②铈富集型，铈呈正异常，分布曲线在铈处为一峰，如斜长岩；③平坦型(或球粒陨石型)，分布曲线为平滑直线，铈无异常，如大洋拉斑玄武岩；④铈亏损型，分布曲线在铈处为一谷，铈呈明显亏损，如海水，现代海洋沉积物及某些前寒武纪铁建造；⑤铈富集型，富铈，分布曲线在铈处为一峰，如海洋中锰结核。上述 5 种类型中，由于铈组和铈组稀土元素含量的差异，又使分布曲线呈现向左倾斜或向右倾斜。此外，在海水、磷块岩和稀有金属花岗岩中还发现一种特殊分布类型——4 重分布，每 4 个稀土元素(如镧、铈、镨、钕；钐、铕、铈、铈；铈、铈、铈、铈；铈、铈、铈、铈)成一组，组成相似的凹形或凸形曲线。这种分布类型的形成，是水-石相互作用的结果，它对某些岩石的成岩和成岩后所遭受的各种变化的研究具有重要意义。在自然界，稀土元素常形成独立矿物，共约 150 种(包括亚种)。常见的工业矿物为独居石、磷铈矿、氟碳铈矿、褐铈矿、黑稀金矿、硅铈矿、易解石等。



稀土元素在自然界的主要分布类型
(转引自涂光炽等《地球化学》，1984)

【稀土元素配分】REE assemblage 岩石或矿物中稀土元素含量之间的比例关系。即以岩石或矿物中稀土元素总含量作为一百，各稀土元素在其中所占的比例。一般以稀土元素或其氧化物百分比表示。在矿物中，根据配分情况又可分为两种类型：完全配分型和选择配分型。前者指铈族和铈族稀土元素含量接近，或既可以选择铈族，也可以选择铈族，即其配分不定的类型。如硅铈矿就属完全配分型。后者是指各稀土元素含量差别悬殊，其配分总以某一种(或一组)稀土元素配分值最高，而其他稀土元素(或一组)配分值很小的配分型。如独居石属铈族选择配分型，磷铈矿属铈族选择配分型。岩石或矿物中的稀土元素配分，对矿床成因及其物质来源的研究是很有意义的。

【火成岩稀土元素配分】REE assemblage in igneous rock 不同类型和不同成因的火成岩具有不同稀土元素配分特征。稀土元素配分对了解岩石成因有重要意义。基性岩中的玄武岩通

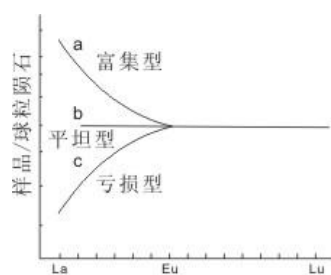
常被认为是地幔不同深度及不同程度部分熔融的产物。拉斑玄武岩相对碱性玄武岩是在较大的部分熔融程度和较小的熔融程度条件下产生的。大洋拉斑玄武岩具有与球粒陨石相似的稀土元素配分特征，球粒陨石标准化曲线显示为一条颇为平直的线段。大陆拉斑玄武岩较大大洋拉斑玄武岩轻稀土元素略有富集。碱性玄武岩的稀土元素含量增大，而且轻稀土元素含量大于重稀土元素，在球粒陨石标准化曲线图上具有较为平直略为右倾的曲线特征。碱性岩和碳酸岩，岩石熔体主要来自上地幔，这两类岩石无明显铕异常，轻稀土元素含量显著大于重稀土元素。与这两类岩石有关，常形成巨大的轻稀土元素矿床，中国内蒙古白云鄂博超大型轻稀土元素矿床就是一个典型例子，在稀土元素球粒陨石标准化曲线图上显示为一条向右陡倾的曲线。酸性岩，主要指花岗岩类岩石，这类岩石多被认为是地壳岩石部分熔融的产物。原岩性质及其稀土元素含量不同，原岩部分熔融程度不同以及熔体形成后不同程度的分离结晶作用是导致形成不同类型花岗岩及不同稀土元素配分的主要原因。花岗岩类岩石的稀土元素含量大多高于玄武岩，通常表现为轻稀土元素含量大于重稀土元素，有较明显的负铕异常。南岭地区是我国花岗岩类岩石发育的地区，在这类岩石中随着岩石酸度和碱度的增高，按花岗闪长岩→英云闪长岩→二长花岗岩→钾长花岗岩→碱长花岗岩→碱性花岗岩的顺序，岩石稀土元素总量及重稀土元素含量相对增大，岩石负铕异常也逐渐增大。富集稀土元素的碱性花岗岩，有的成为碱性花岗岩型稀土元素矿床，具有最大的稀土元素负铕异常。中国内蒙古巴尔哲稀土元素矿床是这类矿床的典型例子，在矿石稀土元素球粒陨石标准化曲线图上，见有明显的海鸥形曲线。

【稀土元素分离指数】REE fractionation index ($f_{\text{Sm/Nd}}$) 表示地壳岩石产生时 CHUR 地幔源分馏程度的一个参数。对具体样品而言，直接反映样品轻重稀土元素分离程度。计算公式为

$$f_{\text{Sm/Nd}} = \frac{(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_s}{(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}} - 1$$

式中：下标 s 和 CHUR 分别代表样品和球粒陨石； $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.1947$ 。 $f_{\text{Sm/Nd}}$ 呈负值的绝对值越大，轻稀土元素越相对富集，轻重稀土元素分离越强，反之亦然。

【轻稀土元素富集型】LREE enrichment type 在球粒陨石标准化的稀土元素组成模式图上，轻稀土元素高于重稀土元素，曲线向右倾。见图中 a。

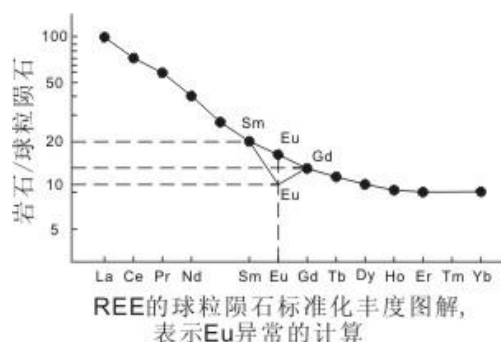


不同类型岩石中的稀土元素
球粒陨石标准化分布模式

【轻稀土元素亏损型】LREE depleted type 在球粒陨石标准化的稀土元素组成模式图上，轻稀土元素低于重稀土元素，曲线向左倾。见图中 c。

【平坦型稀土元素组成】REE plane type 在球粒陨石标准化的稀土元素组成模式图上，轻稀土元素与重稀土元素相当，曲线近水平状。见图中 b。

【铕异常】Eu anomaly 自然界中 Eu 呈 Eu^{2+} (还原条件下)、 Eu^{3+} (氧化条件下) 两种价态， Eu^{3+} 与其他稀土元素三价态的性质和地球化学行为相似， Eu^{2+} 却不同，导致 Eu^{2+} 与三价态稀土元素发生分离，从而出现地质体中 Eu 分布的异常。在球粒陨石标准化的稀土元素组成模式图上，Eu 相对于左右相邻元素 (Sm、Gd) 出现或高 (呈峰状) 或低 (呈谷状) 的形态。Eu 位置上呈现峰称为 Eu 的正异常，呈现谷称负异常 (见图)。

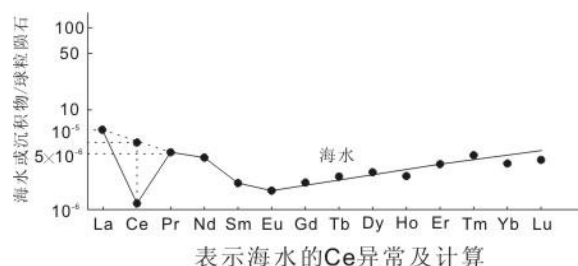


【铕 δ 值】 δEu , Eu/Eu^* 表示Eu异常的程度。 δEu 的计算以增田-科里尔图为基础, 计算公式:

$$\delta \text{Eu} = \frac{\text{Eu}}{\text{Eu}^*} = \frac{\text{Eu}_N}{\sqrt{\text{Sm}_N \cdot \text{Gd}_N}}$$

式中: Eu^* 为Eu的理论值; Eu_N 、 Sm_N 、 Gd_N 均为球粒陨石标准化值。 $\delta \text{Eu} > 1.05$ 为铕的正异常, $\delta \text{Eu} < 0.95$ 为负异常(有的学者以 $\delta \text{Eu} > 1$ 为正异常, $\delta \text{Eu} < 1$ 为负异常)。Eu无异常时, Eu的含量为 Eu^* (图解中Sm和Gd连线中点所代表的值, 即Eu的内插值)。也有学者用下式表示Eu异常的正、负, $\delta \text{Eu} = (\text{Eu}/\text{Eu}^*) - 1$, δEu 值为正值者称正异常, δEu 为负值则称负异常。

【铈异常】Ce anomaly 自然界中Ce呈 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 两种价态, Ce^{3+} 与其他稀土元素三价态性质和地球化学行为相似, 紧密共生。 Ce^{4+} 却不同, 与三价态稀土元素发生分离, 从而出现Ce分布的异常。在球粒陨石标准化的稀土元素组成模式图上, Ce相对于左右相邻元素(La、Pr)出现或高(呈峰状)或低(呈谷状)的状态, Ce位置上呈峰称铈正异常, 呈谷称铈的负异常(见图)。



【铈 δ 值】 δCe , Ce/Ce^* 表示Ce异常的程度。 δCe 的计算方法和图解方法原理与 δEu 相似。计算公式:

$$\delta \text{Ce} = \frac{\text{Ce}}{\text{Ce}^*} = \frac{\text{Ce}_N}{\sqrt{\text{La}_N \cdot \text{Pr}_N}}$$

式中: Ce^* 为Ce的理论值(图解中La和Pr连线中点所代表的值, 即Ce的内插值); Ce_N 、 La_N 、 Pr_N 分别为该元素实测值的球粒陨石标准化值。 $\delta \text{Ce} > 1.05$ 为铈正异常, $\delta \text{Ce} < 0.95$ 为负异常(也有以 $\delta \text{Ce} = 1$ 为无异常, $\delta \text{Ce} > 1$ 为正异常, $\delta \text{Ce} < 1$ 为负异常)。

【稀土元素在地质学中的应用】application of REE in geology 稀土元素的分布特点在研究成岩、成矿以及地球的形成与演化等方面都有重要应用。特别是近些年来不同体系中稀土元素分配系数的测定, 各种定量模型理论的迅速发展, 稀土元素的指示作用更显得重要。①成岩成矿作用, 幔型花岗岩以相对富轻稀土元素、铈弱亏损而与壳型花岗岩类相区别。壳型花岗岩类按其稀土元素组成特点又可划分为混合花岗岩、堇青石黑云母花岗岩、黑云母二长花岗岩、碱长花岗岩等亚类。根据长石、磷灰石中铈的分布资料, 可以计算成岩的氧逸度。对岩石中稀土元素与其他微量元素组合特征的研究, 可以探讨其形成的构造环境。②同位素年代测定, 根据 ^{147}Sm 衰变成 ^{143}Nd , 已成功地测得陨石和岩石的同位素年龄。铷-钆法也发表了部分年龄数据。③地球的形成和演化, 对地壳不同时代(太古宙、元古宙到三叠纪)沉积岩中稀土元素组成的研究表明, 地壳生长的均一化过程及其演化至少在15亿年前就开始了, 太古

宙的沉积岩锆无异常或正异常，而太古宙后的沉积岩锆为负异常，支持了地壳生长的两阶段模型。对前寒武纪铁建造中稀土元素组成的研究，论证了游离氧进入大气圈的时间。基于人们所公认的地球原始物质为球粒陨石成分的认识，通过对稀土元素在固相-液相(地幔相当于固相，地壳相当于液相)间分配特征的理论计算，讨论了地壳、地幔的形成机理。近年来，根据对海底和大陆熔岩中钕同位素 ^{143}Nd 、 ^{144}Nd 组成以及各种地幔来源岩石稀土元素组成模式的研究，提出地幔是不均一的新理论，关于地幔双层结构模型的提出，改变了对地球内部结构的传统观念。

【微量元素地球化学应用】 application of geochemistry of trace elements 微量元素地球化学研究在地质学领域内应用广泛，主要有：①地层的划分和对比。对地地层(包括变质岩和火山岩)的划分和对比是地层地质研究的难题，微量元素地球化学研究证明，一定的层组有特定的微量元素组合和标志元素。②地质构造研究。在地质测量中，结合微量元素地球化学的研究，可以从元素分配和迁移来认识地质构造的形成和发展历史，并有助于地质界线的划分。无论是全球构造、区域构造和局部构造均与微量元素的区域性分布和局部的集中分散有密切的关系。③岩体和岩石研究。微量元素广泛用于岩体成岩阶段、期相、时代、成因、蚀变、剥蚀和含矿性的区分和研究，以及变质岩的成因和原岩识别的研究。④含矿建造的研究。含有一系列具有成矿元素初步富集层位的沉积建造，是许多金属矿床的重要物质来源，其中，成矿元素(如钨或金)仅以 10^{-6} 甚至 10^{-9} 量级略有富集。因此，主要借助于微量元素地球化学的方法来进行研究。⑤矿床研究。微量元素地球化学研究可以提供矿石形成的温度、矿液组分以及成矿过程中各种物理化学条件变化等方面的资料，并可获得有关矿床成因的信息。许多矿石都含有多种次要有益组分，微量元素地球化学的研究可对评价矿石质量、可选性和综合利用提供基本的资料依据。由于微量元素常在矿床周围形成含量异常的分散晕，因此，其含量、变异系数、浓度分带和笔直参数是寻找隐伏矿体的重要标志。微量元素地球化学在其他领域中，如行星演化、地幔性质、自然景观、环境质量评价和水文、农林等，也有广泛的应用。

【微量元素地球化学示踪】 geochemical tracer of trace element 利用单个微量元素或一组微量元素及其比值揭示所研究的自然体系中地球化学作用与过程。

【微量元素地球化学指示剂】 geochemical indicator of trace element 微量元素在具体地质体中的浓度和分配随介质条件的变化往往发生较大的变动，它们的地球化学行为受有关性质相近的常量元素支配。因此，微量元素的含量和分配以及与相近似元素的比值，可作为各种成岩成矿物理化学条件的灵敏指示剂。指示剂除了常用来确定作用的演化过程和形成阶段之外，还可定量推算成岩成矿作用的温度、压力、物质浓度、酸碱度和氧化还原条件。其中以矿物微量元素温度计和压力计研究较多。经常使用和效果较好的元素有 V、Ti、Cr、Co、Ni、Sc、Sr、Ba、Li、Rb、Tl、U、Th、F、Cl、Ir、Os、稀土元素等，常用的元素对比值有 K/Rb、K/Tl、Sr/Ba、Ga/Al、Li/Mg、Ni/Co、Cr/V、Zn/Cd、Zr/Hf、Nb/Ta、F/Cl、Au/Ag、S/Se、Se/Te 等和稀土元素比值。

【微量元素定量模型】 quantitative model of trace element 描述岩浆作用过程的微量元素定量模型，最基本的和最常用的有：①分离结晶作用 是一种非平衡过程，表达式为

$$c_t^1 = c_t^0 F^{(k-1)} \quad c_t^s = k \cdot c_t^0 F^{(k-1)}$$

式中：k 为元素 t 在岩浆结晶某时刻的总分配系数；F 为残余岩浆的质量比(熔融度)； c_t^1 为微量元素 t 在熔体中的浓度； c_t^0 为元素 t 在原始熔体中的浓度； c_t^s 为结晶某一阶段固相中微量元素 t 的浓度。在结晶某一阶段固相中微量元素 t 的平均浓度为

$$c_t^s = c_t^0 (1 - F^k) / (1 - F)$$

如果晶体生长暂时与岩浆平衡，然后因沉淀而从熔体中被清除而不能继续达到平衡，如此反复若干次，则这种结晶过程称为批次平衡结晶作用。当有 n 批矿物结晶后，熔体中微量元素

t 的浓度为

$$c_{t(n)}^I = c_t^0 \prod_{i=1}^n \left[\frac{1}{F_i + k_i (1 - F_i)} \right]$$

②平稳部分熔融是一种平衡过程，微量元素分配表达式为

$$c_t^I = c_t^0 / (k_r + F(1 - k_r))$$

式中 k_r 为残余矿物的总体分配系数。如果熔体与岩石暂时保持平衡，当条件具备时，这批熔体向上排出，由此反复多次，则这种过程称为批次平衡熔融过程。可表达为

$$c_{t(n)}^I = \frac{c_t^0 \prod_{i=1}^{n-1} k_{r,i}}{\prod_{i=1}^n [k_{r,i} + F_i(1 - k_{r,i})]}$$

微量元素定量模型的研究发展已由单纯岩浆作用扩大到岩浆热液、岩浆喷气和同化混染作用。与热力学相结合的分配理论在微量元素地球化学中具有越来越重要的地位。

【微量元素变质岩原岩恢复判别】 application of trace element metamorphic rock 不同的变质岩原岩类型有特定的微量元素组成及其比值特征。依据这一特性，通过对变质岩的微量元素地球化学组成的研究，采用有指示意义的微量元素、微量元素比值及微量元素图解方法可对变质岩的原岩进行恢复和判别。

【微量元素成岩成矿物质来源示踪】 application of trace element ore rock forming 不同来源的成岩和成矿物质有特定的微量元素组成和特定的微量元素间的相互关系。因此，在成岩和成矿体系中，通过具源区指示意义的微量元素、微量元素比值及微量元素与微量元素之间的相互关系的研究，可指示成岩成矿物质来源。

【岩石微量元素构造环境判别】 application of trace element tectonic background 根据已知不同构造环境中产出的岩浆岩(包括侵入岩和喷出岩)和沉积岩微量元素组成特征的研究，已积累了大量的判别各类岩浆岩和沉积岩构造环境的微量元素图解和准则，应用这些图解和准则可对未知构造环境的岩石进行判别。

【微量元素成岩作用定量模型】 quantitative model of trace element for lithogenesis 部分熔融、岩浆分离结晶及混合作用等过程中微量元素在各物相间分配量的数学模型，这些模型用以研究岩石的成因、岩石或岩浆的演化。

【化学元素地层】 chemical element strata 化学元素及其组合特征在区域不同的地层层位中存在着规律分布，据此可进行区域地层的划分和对比，这对不含化石的地层(哑地层)的划分和对比更具重要意义。

【微量元素地质温度计】 geothermometer of trace element 热力学证明，在一定的压力条件下，微量元素在共存相中的分配系数是温度的函数。表达式：

$$\ln K_D = -\Delta H / RT + B$$

式中： K_D 分配系数； ΔH 微量元素在两共存相中的溶解热的差值； B 积分常数； T 绝对温度。已通过实验研究建立了某些微量元素分配系数与温度的关系表达式(见表)，因此通过实测微量元素在共存相间的分配系数可确定体系的平衡温度。

Cd、Mn、Se 在共存硫化物之间的分配系数与温度和压力的函数关系

K_D	$\lg K_D = \frac{\Delta \bar{H} - \Delta \bar{V}}{2.3RT}$ (T单位为K, p单位为Pa. R=8.3144J/K·mol)	$\frac{\Delta \bar{H}}{J \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta \bar{V}}{J \cdot Pa^{-1}}$	实验温度 ℃
$K_{CdS} = \frac{Cd_{sp}}{Cd_{gn}}$	$\lg K_D = \frac{2078 - 2.61 \times 10^{-7} p}{T} - 1.47$	-39750	5×10^{-6}	600-890
$K_{MnS} = \frac{Mn_{sp}}{Mn_{gn}}$	$\lg K_D = \frac{1409 - 2.56 \times 10^{-7} p}{T} - 0.40$	-26745	4.9×10^{-6}	600-890
$K_{Se} = \frac{PbSe_{gn} Zn_{sp}}{PbS_{gn} ZnSe_{sp}}$	$\lg K_D = \frac{2851 - 2.6 \times 10^{-8} p}{T} - 1.24$	-54518	5.1×10^{-7}	600-890

注: sp为闪锌矿; gn为方铅矿

(据Bethke和Barton, 1971)

【微量元素地质压力计】geobarometry of trace element 热力学证明, 在一定的温度条件下, 微量元素在共存相中的分配系数是压力的函数。因此通过确定微量元素在共存相间的分配系数, 在理论上可确定体系的平衡压力。然而, 由于分配系数对压力的变化的反映不够灵敏, 在实际应用中尚存在较多的困难。

【铀地球化学】uranium geochemistry 铀是最主要的核原料, 广泛分布于地球的硅铝层中, 其丰度为 $2.5 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}$ 。铀在各类岩石中的含量有明显的差别, 火成岩中从超基性岩→基性岩→酸(碱)性岩含铀量增高; 变质岩中铀含量随岩石变质程度增高而减少; 沉积岩中黑色、暗色泥质岩石的铀含量高, 石膏、盐岩中最低。土壤中铀含量通常为 $n \times 10^{-9}$ 。海水中的铀含量高于湖水和河水, 为 3×10^{-6} 克/升。铀在自然界中有 4 种赋存状态: ①铀独立矿物, 如沥青铀矿、晶质铀矿、铀黑和铀石; ②含铀矿物, 如黑稀金矿、锆石等; ③吸附态(包括替换其他阳离子形式), 如含铀煤、含铀褐铁矿等; ④以铀酰(UO_2)²⁺络离子形式溶解在水溶液中。铀是亲氧的变价元素, 在氧化条件下以 6 价的铀酰(UO_2)²⁺络离子形式存在, 易溶于水; 在还原条件下, 铀被还原为 4 价铀(U^{4+})而沉淀。铀的迁移形式有 4 种: ①呈硫酸盐 UO_2SO_4 形式; ②呈碳酸铀酰配合物 $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ 、 $Na_4[UO_2(HCO_3)_6]$ 形式; ③呈易溶铀 有机质配合物 $Na_4[UO_2(C_nH_mCOOH)]$ 形式; ④呈铀的胶溶体 $[UO_2(OH)]$ 形式。在内生高温作用过程中, 铀主要为 U^{4+} 离子, 它与 Zr、Ca、REE、Y、Nb、Ta、Th、Ti 等呈类质同象存在, 形成含铀的矿物。在热液作用中铀可以 U^{4+} 和 U^{6+} 两种形式迁移, 即呈铀酰碳酸配合物、卤化物或以硅酸盐配合物形式在酸性溶液中迁移; 呈氟碳酸盐配合物形式, 在碱性介质中迁移。当铀在溶液中以 (UO_2)²⁺ 迁移时, 遇到 Fe^{2+} 则被还原为 U^{4+} 而沉淀, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 于是就产生了红化(即赤铁矿化), 红化是铀成矿作用的一种地球化学特征, 也是重要找矿标志。

【钍地球化学】thorium geochemistry 钍在地壳中分布广泛, 其丰度为 $5.8 \times 10^{-6} \sim 11 \times 10^{-6}$ 。钍的含量在火成岩中从超基性岩→基性岩→中性岩→酸性岩依次增高; 沉积岩中以页岩、粘土岩等碎屑岩钍含量最高; 随着岩石变质程度的增高钍含量降低。钍为亲氧元素, 在自然界中只有一种价态(Th^{4+})。钍的化合物挥发性弱, 溶解度小。地壳中钍主要以两种形式存在: ①钍独立矿物(约有 40 种), 如钍石、方钍石等; ②含钍矿物(近 120 种), 如钍铀矿、钍氟碳铈矿、变生锆石等。水体中钍的含量极微。在内生过程中, 钍的迁移特点与铀相似; 而在表生条件下, 钍以碎屑形式迁移为主, 并在残积物、冲积物中富集。钍在有利条件下形成配合物或有机配合物迁移, 也可以胶体形式迁移。

【钾地球化学】potassium geochemistry 钾在自然界中有 3 个同位素, 即 ³⁹K、⁴⁰K 和 ⁴¹K, 其中 ⁴⁰K 是放射性同位素。钾是典型的亲石元素, 在地壳中丰度高, 为 20900×10^{-6} 。已知自然界中有 122 种钾矿物, 常见有钾长石、白云母、黑云母、石榴石、海绿石、光卤石等。钾的离子半径为 0.133nm, 它可以类质同象置换方式与钠、铷、铯、铅、钡等共生。钾集中在地壳上部, 尤其是大陆地壳部分。火成岩中, 钾含量从超基性岩→基性岩→中性岩→酸性岩而增高。钾易被土壤吸附, 在粘土岩、碎屑岩中钾含量很高。钾是有机体中不可缺少的元素,

生物体中钾含量均在数千个百万分之一以上(生物体干组织)。

【镭地球化学】radium geochemistry 镭是铀、钍衰变产物,常伴随富集于花岗岩圈上部火成岩中。沉积岩中镭主要富集于粘土、页岩和砂岩中,其次是灰岩。由于镭易从岩石、矿物中被淋失,因此水体中普遍含镭,有3种富镭的天然水类型:铀-镭矿床水($(2\sim 15)\times 10^{-10}$);矿泉矿化水($n\times 10^{-15}\sim 2.5\times 10^{-13}$);油田水(0.018×10^{-12})。在一般条件下,海水、地下水中的镭高于河水,在垂直分布上随海水深度增加镭的含量增高。镭在自然界中只呈二价(Ra^{2+}),常以类质同象方式进入方解石、重晶石和磷氯铅矿等矿物中。自然界镭的含量极微,极分散,不形成独立矿物。但在铁锰氢氧化物、粘土、软泥和石灰华中易吸附镭而使之富集。

【氡地球化学】radon geochemistry 氡为镭的衰变产物。氡在地壳中含量甚微,为 7×10^{-18} 。氡可以存在于大气、土壤、岩石和水中,它的分布与地壳中的射气作用有关。地下水中的氡含量随温度升高而降低,产生富氡的天然水可能与下列因素有关:①岩石中镭的浓度;②射气系数;③水与含放射性岩石的接触时间;④岩石的水容度与孔隙度;⑤水和岩石的温度;⑥水的矿化作用及含盐成分;⑦岩石吸附氡的能力;⑧油田水。

同位素地球化学

【核素】nuclide 具有确定质子数、中子数和核能态的原子。以 A_ZX 表示它们的原子核,X为原子符号,Z表示原子核内质子数,A为核的质量数。左下标有时可不写,如 ${}^{14}C$ 。

【同位素】isotope 核内质子数相同(即核电荷相同),而中子数不同(即相对原子质量不同)的一组核素。它们在周期表上居同一位置,同一元素各同位素的物理化学性质略有差别。同位素分为稳定同位素和放射性同位素。已知自然界有近300种稳定同位素,约50种天然放射性同位素和1200多种人工放射性同位素。

【同位素地质学】isotope geology 见88页“同位素地质学”。

【同位素地层学】isotope stratigraphy 研究地层中同位素的组成与变化,用以解读不同时代海水、沉积环境和气候环境的变化,以及地层界面的突变事件。用于同位素地层学研究较多的同位素有Sr、C、O、S、Nd等同位素。

【放射性同位素】radioisotope 不稳定、能自行衰变转变为另一种元素的同位素。如 ${}^{226}Ra$ 放射出一个 α 粒子转变为 ${}^{222}Rn$, ${}^{87}Rb$ 放射出一个 β 粒子变为 ${}^{87}Sr$ 等 ${}^{226}Ra$ 、 ${}^{87}Rb$ 等称为放射性同位素。

【稳定同位素】stable isotope 现有检测技术水平尚未发现能自行衰变的同位素,如 ${}^{12}C$ 、 ${}^{13}C$ 、 ${}^{16}O$ 、 ${}^{18}O$ 等,称为该元素的稳定同位素。

【放射成因同位素】radiogenic isotope 由放射性同位素衰变产生的同位素。它们可以具放射性,也可以是稳定的,前者如 ${}^{222}Rn$,后者如 ${}^{40}Ar$ 、 ${}^{87}Sr$ 、 ${}^{206}Pb$ 等。

【宇宙射线成因核素】cosmic ray produced radionuclide 简称宇成核素。由宇宙射线高能粒子与大气圈以及地表物质原子核进行散射反应产生的核素,既有稳定核素,也有放射性核素。据对地球各层圈宇成核素进行的测定和理论估算,表明大气圈中的产率远大于地表和海洋,后者可以忽略不计。大气圈中半衰期大于10天的主要宇成核素有: 3He 、 ${}^{10}Be$ 、 ${}^{26}Al$ 、 ${}^{36}Cl$ 、 ${}^{81}Kr$ 、 ${}^{14}C$ 、 ${}^{32}Si$ 、 ${}^{39}Ar$ 、 3H 、 ${}^{22}Na$ 、 ${}^{35}S$ 、 7Be 、 ${}^{37}Ar$ 、 ${}^{32}P$ 、 ${}^{33}P$ 等。除 3He 、 ${}^{39}Ar$ 、 ${}^{37}Ar$ 、 ${}^{81}Kr$ 等稀有气体同位素外,宇成核素生成后很快被氧化。 ${}^{14}C$ 、 ${}^{81}Kr$ 、 ${}^{39}Ar$ 等的半衰期、在大气圈滞留时间及其与大气圈交换作用时间均长,达到均匀分布。 3He 在气圈中也是均匀分布的。 ${}^{10}Be$ 、 ${}^{26}Al$ 、 ${}^{36}Cl$ 、 ${}^{32}Si$ 等长寿命核素的氧化物吸附于小于1微米的气溶胶粒子,随空气分子运动,参与大气混合与循环。不同核素在全球变化研究中有着不尽相同的用途。 ${}^{22}Na$ 、 ${}^{35}S$ 、 7Be 、 ${}^{37}Ar$ 、 ${}^{33}P$ 、 ${}^{32}P$ 等短寿命核素常应用于气象学研究,解决对流层空气循环、云形成、颗粒清除作用、同温层空气对流和混合作用等问题; ${}^{10}Be$ 、 ${}^{26}Al$ 、 ${}^{14}C$ 、 ${}^{32}Si$ 适用于海洋沉积物年代学研究; 3H 和 7Be 适用于海洋上层短期垂直混合作用的研究; ${}^{14}C$ 、 ${}^{32}Si$ 、 ${}^{39}Ar$ 适用于海洋循环研究;

^3H 、 ^{37}Ar 、 ^{39}Ar 适用于地下水年龄测定； ^3H 、 ^{32}Si 、 ^{14}C 、 ^{81}Kr 适用于极冰年龄测定和冰川活动研究。

【**轻同位素**】light isotope 某一元素中质量较小的同位素, 相对于质量较大的同位素而言, 称为轻同位素。在元素周期表前半部的同位素, 质量数较小, 相对于后半部质量数较大的同位素而言, 也称为轻同位素。

【**重同位素**】heavy isotope 某一元素中质量较大的同位素, 相对于质量较小的同位素而言, 称为重同位素。在周期表后半部的同位素, 质量数较大, 相对于前半部质量数较小的同位素而言, 又称为重同位素。

【**母体同位素**】parent isotope 放射性衰变系列中的起始同位素。如铀系中的 ^{238}U , 钍系中的 ^{232}Th 等。

【**子体同位素**】daughter isotope 放射性衰变系列中由母体同位素衰变产生的同位素, 可以是仍继续衰变的中间子体, (如铀系中的 ^{234}U , 钍系中的 ^{231}Th , 铀系中的 ^{226}Ra 等), 也可以是稳定的最终产物。

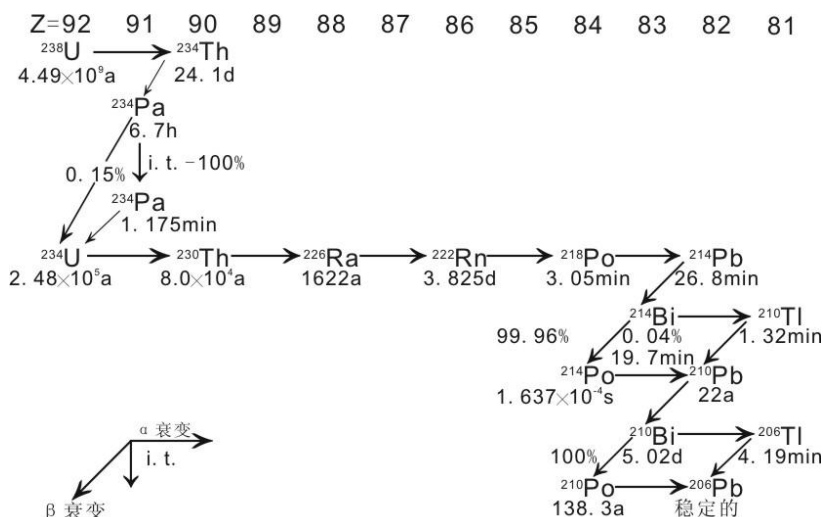
【**放射性最终产物**】end product 放射性衰变系列中最终的稳定同位素。如铀系中的 ^{206}Pb , 钍系中的 ^{207}Pb , 铀系中的 ^{208}Pb 。

【**放射性**】radioactivity 某些同位素能自行衰变, 释放出粒子或射线, 同时释放出能量, 转变为另一种同位素的性质。

【**放射生成热**】radiogenic heat 放射性同位素衰变时放出的热能。当 1 克 ^{238}U 与它的子体同位素处于平衡时, 一年内释放出约 3 焦的热量。按地壳中平均含量: 铀为 2.6×10^{-6} 克 / 克, 钍为 1.3×10^{-6} 克 / 克, 钾为 2.5×10^{-2} 克 / 克计算, 1 克岩石每年释放 2.1×10^{-5} 焦的热量。放射生成热是地球内部热能的主要来源。

【**放射系列**】radioactive series 又称放射性衰变系列。由一系列放射性同位素及其最终产物(稳定同位素)构成, 其中任何一个不稳定同位素经过放射性衰变转变为下一个同位素, 直到出现稳定同位素为止。自然界中已知的放射系列有: 铀系、钍系和铀系。

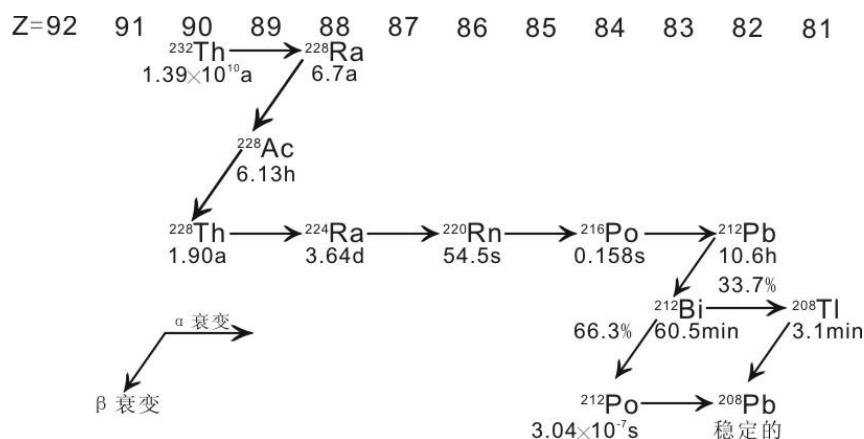
【**铀系**】uranium series 以 ^{238}U 为母体同位素的放射系列, 其最终产物为 ^{206}Pb 。



^{238}U 放射系列

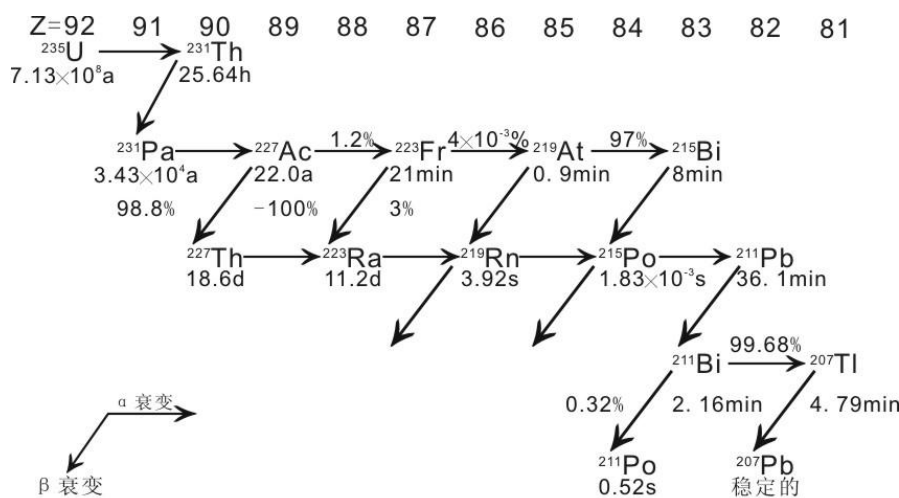
(i. t. = 同质异能跃迁); a、d、min、s 时间单位, 分别为年、天、分、秒 (下同)

【**钍系**】thorium series 以 ^{232}Th 为母体同位素的放射系列, 其最终产物为 ^{208}Pb 。



^{232}Th 放射系列

【铀钍系】actinium uranium series 以 ^{235}U 为母体同位素的放射系列, 其最终产物为 ^{207}Pb 。



^{235}U 放射系列

【衰变】decay 某些同位素自发地释放出粒子、射线及能量并转变为另一种同位素的过程。放射性衰变可分为单衰变和系列衰变。母体同位素经过一次衰变形成稳定的子体同位素, 称为单衰变, 例如, ^{40}K 经过一次 β^- 衰变形成稳定的同位素 ^{40}Ca , 或者经过 K 层电子捕获形成 ^{40}Ar 。位于元素周期表后部的某些重元素的放射性同位素要经过系列的衰变才形成稳定的最终产物, 称为系列衰变, 例如, ^{238}U 经过八次 α 衰变和一系列 β 、 γ 衰变, 最终形成稳定的同位素 ^{206}Pb 。自然界常见的放射性衰变形式是 α 、 β 、 γ 辐射和 K 层电子捕获。

【衰变定律】decay law 放射性同位素的原子数随时间作负指数函数而衰减, 表达式: $N=N_0 e^{-\lambda t}$, 式中 N 为任一时间 t 时尚未衰变的原子数, N_0 为 $t=0$ 时存在的总原子数, λ 为衰变常数, e 为自然对数之底。衰变定律是同位素地质年龄测定的理论基础。假定在某一封闭系统中, 母体同位素衰变后生成的子体同位素不再继续衰变, 随着时间的增长, 母体逐渐减少, 子体逐渐增加, 衰变定律可以写为

$$D_{\text{现有子体}} = N_{\text{初始母体}} - N_{\text{现存母体}} e^{-\lambda t}$$

$$\text{或 } D_{\text{现有子体}} = N_{\text{现存母体}} (e^{\lambda t} - 1),$$

$$\text{亦可写成 } t = (1/\lambda) \ln(1 + D_{\text{现有子体}}/N_{\text{现存母体}})。$$

已知现有母体和现有子体的原子数以及衰变常数, 即可求出衰变的时间 t , 亦即地质体形成年龄。上式就是同位素地质年龄测定的基本公式。

【衰变常数】decay constant 符号“ λ ”。一个放射性同位素核在单位时间内发生衰变的概

率。当有大量放射性同位素原子存在时,每一瞬间(dt)发生衰变的原子数(dN)正比于那一瞬间尚未衰变的原子数(N),即 $dN/dt = -\lambda N$,式中 λ 称为放射性衰变常数,负号表示衰变速率随时间而减小。每种放射性同位素都具有特定的 λ 值。过去,人们认为每种放射性核衰变的速率是不变的,不受任何外界因素(温度、压力、电磁场等)的影响,但是近年来这一概念已被打破,只是衰变常数变化很微小,不影响地质年龄的测定。

【半衰期】half life 放射性同位素衰变到其原始量的一半所需之时间,通常以 T 表示。例如,1克镭(^{226}Ra)经过1622年之后,剩下1/2克,又经过1622年,剩下1/4克,因此,镭的半衰期为1622年。放射性同位素的半衰期相差悬殊,短者小于 10^{-6} 秒,长者大于 10^{10} 年。

【 α 衰变】alpha decay 放射性同位素从原子核内放射出一个 α 粒子变成另一种同位素的过程。 α 衰变时往往伴随有 γ 辐射, α 粒子为氦的原子核(^4_2He),由两个质子和两个中子组成,因此,放射性同位素经过一次 α 衰变后,其质量数减少四个单位,而原子序数(即质子数)减少两个单位,在周期表中向左移两格。例如,镭($^{226}_{88}\text{Ra}$)放射出一个 α 粒子后变成氡($^{222}_{86}\text{Rn}$),即: $^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow ^{222}_{86}\text{Rn} + ^4_2\text{He}$ (α 粒子)。在元素周期表中,原子序数 $Z \geq 83$ 的放射性同位素,大多数能发生 α 衰变。

【 β 衰变】beta decay 放射性同位素由原子核内放射出一个 β 粒子变成另一种同位素的过程。 β 粒子可分为 β^- 和 β^+ 两类,分别为带负电荷的电子(e^-)和带正电荷的电子(e^+),其质量仅为氢原子质量的1/1840。所以经过 β 衰变后形成的另一种同位素其质量几乎保持不变,但因放射出一个 β^- 粒子(或 β^+ 粒子),使核内的一个中子(或质子)转化为质子(或中子),核电荷增加(或减少)一个单位,故在周期表中向右(或向左)移一格。例如,铷($^{87}_{37}\text{Rb}$)放射出一个 β^- 粒子后变成 $^{87}_{38}\text{Sr}$,即: $^{87}_{37}\text{Rb} \rightarrow ^{87}_{38}\text{Sr} + e^-$ (β^- 粒子)。又如, $^{23}_{11}\text{Na}$ 放射出一个 β^+ 粒子后变成 $^{22}_{10}\text{Ne}$,即: $^{23}_{11}\text{Na} \rightarrow ^{22}_{10}\text{Ne} + e^+$ (β^+ 粒子)。在元素周期表中,原子序数 $Z \leq 83$ 的放射性同位素,大多数能发生 β 衰变。

【 γ 衰变】gamma decay 原子核放射出 γ 射线的过程。 γ 射线是一种波长很短的电磁波,具有很强的穿透力。 γ 衰变不是一种独立的核衰变过程,只有当 α 、 β 衰变后处于激发态的原子核转化为稳定态时才放出 γ 射线。

【K层电子捕获】K-electron capture 原子核从K电子层(离核最近的轨道电子层)夺取一个电子并与一个质子结合成中子的过程。经过K层电子捕获后,形成的另一同位素,其原子序数(或质子数)减少一个单位,而质量保持不变,在周期表中向左移一格。例如, $^{40}_{19}\text{K}$,经过K层电子捕获后变成 $^{40}_{18}\text{Ar}$,即: $^{40}_{19}\text{K} + e^- \rightarrow ^{40}_{18}\text{Ar}$ 。目前仅知钾($^{40}_{19}\text{K}$)、镧($^{138}_{57}\text{La}$)和镨($^{176}_{71}\text{Lu}$)等数种天然放射性同位素有K层电子捕获现象。

【自发裂变】spontaneous fission 质量数较大的原子核,由于其内部不稳定,在无外力作用下,自发分裂成两个中等质量数的原子核,同时放射出中子和其他射线的过程。例如铀核的自发裂变。

【放射性平衡】radioactive equilibrium 在放射性衰变过程中,母体同位素的衰变速率与每一个中间子体同位素的衰变速率相同时所处的状态。当达到放射性平衡时,中间子体同位素的浓度稳定不变。

【质量平衡方程】mass balance equations, mass budget equations 当一个原始体系(源)演化成多个子体系(源)时,同位素体系存在着以下的关系式: $\sum M_j c_j \epsilon^j_i = 0$,称为质量平衡方程;其中 M_j 为子体系 j 的质量, c_j 为元素 i 在子体系 j 中的浓度, ϵ^j_i 为子体系 j 中元素 i 的同位素组成与原始体系的相对偏差值。据质量平衡方程和各子体系同位素的测定可计算出各子体系的质量。

【沉降核素】fallout nuclide 来自人工核试验或其他来源注入大气层的放射性核素沉降到地面,并保存在地层中,称为沉降核素,如 ^{131}I 、 ^{137}Cs 、 ^{231}Pu 等。沉降核素为研究近代沉积速率和气候环境变迁提供了可能,也产生了干扰。

【同位素地质年代学】isotopic geochronology 见 88 页“同位素地质学”。

【 ^{14}C 年代学】 ^{14}C chronology ^{14}C 年代学是以十几万年内 ^{14}C 产率恒定且在各交换库内分布均匀等假设为前提的。 ^{14}C 属纯 β 衰变核素, β 射线最大能量为 156 毫电子伏。常规 ^{14}C 测量方法有低本底气体正比计数法和液体闪烁计数法, 这种测量方法只测原子总数中很小部分的衰变计数法, 所需样品含碳量至少为数克, 可测年龄只能达到 2.5 万年, 最大可测年 3 万~5 万年, 愈近测年上限, 误差愈大。20 世纪 80 年代发展起来的加速器质谱法(AMS)从根本上改变了 ^{14}C 测定原理。其分析原理是放射性同位素原子被电离后, 在加速器中被加速至数兆或数十兆电子伏高能, 然后通过选择和鉴别, 直接测量目标同位素的原子数, 又称原子计数法。为了获得待测样品 ^{14}C 浓度, 毋须等待 ^{14}C 原子衰变, 而直接测量大量存在的 ^{14}C 原子数, 所需样品比常规测量法减少 1000 倍, 至 1 毫克左右, 最大可测年限达 7 万年。同时还可获得 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值, 从而可以进行同位素分馏效应校正。测量技术的进步, 使 ^{14}C 年代学有了巨大发展, 测量过去不可能涉及的领域, 如极冰 ^{14}C 测年、植物微化石 ^{14}C 测年、深海有孔虫 ^{14}C 测年、大气圈 ^{14}C 浓度等等, 取得了一系列重要成果。

【绝对年龄】absolute geological age 以“年”为单位表示的化石、岩石、矿物、地质体或地质事件的地质年龄, 是同位素年龄的同义语。绝对年龄是对相对年龄而言的, 相对年龄只是分辨时间的先后顺序, 没有确切的定量时间长度, 而绝对年龄有其代表年龄的定量方法, 用定量的时间单位来计量。中国已普遍使用同位素年龄一词, 但其他国家仍有沿用绝对年龄的。另外, 根据树木的年轮、纹泥等测定的年龄及氨基酸测年获得的年龄也称“绝对年龄”。

【同位素封闭体系】closed isotope system 系统形成后, 在以后的地质作用中, 对所研究的元素和同位素而言, 没有物质的带入和迁出的体系。矿物或岩石形成以后, 没有发生母体和子体同位素的带入或丢失, 可认为是同位素封闭体系。此外, 由于变质作用造成岩石中矿物的重结晶等, 矿物全部或部分发生重新组合, 其同位素组成也随之发生变化。但是如果对于岩石整体而言, 变质作用没有使母体或子体同位素发生丢失或加入, 那么这样的岩石也属于同位素封闭体系。可见, 同位素体系是否封闭是相对于具体对象而言的。正因为如此, 才使我们有可能获得不同意义的同位素地质年龄。

【原岩年龄】protolith age 变质岩的原岩(岩浆岩、沉积岩)形成的年龄。若岩石或矿物在变质过程中保持同位素封闭, 它们又是在原岩形成过程中形成的, 则测得的年龄代表原岩年龄。

【变质年龄】metamorphic age 在变质作用过程中一些新形成或重结晶的岩石、矿物同位素体系将重新计算, 对其进行同位素年龄测定时, 得到的年龄为变质年龄。由于不同岩石、矿物和不同类型同位素的同位素封闭温度不同, 即使是同一岩石对象, 也可能获得不同的变质年龄, 甚至多期变质年龄。

【表观年龄】apparent age 又称表面年龄、视年龄。由单个岩石或矿物样品的测定数据加以适当校正后算出的年龄。由于矿物或岩石的成分、结构和构造不同, 它们在后期地质作用的影响下对放射性同位素的母体或子体同位素的保存程度不同, 故所测得的表观年龄值也不同。如在同一变质作用条件下有些矿物稳定, 其同位素体系保持封闭, 测定的表观年龄即代表原矿物的形成年龄(如锆石是在岩浆作用过程中形成的, 所测年龄即代表原岩浆岩的形成年龄或真实年龄); 有的矿物不稳定, 形成了新生矿物, 那么, 所测定的表观年龄则代表变质作用的年龄; 有的矿物只丢失了部分的子体同位素, 所获得的年龄介于原矿物形成年龄和变质年龄之间, 只表示矿物或岩石对放射性子体或母体的保存程度, 这种视年龄也称保存年龄, 其确切地质意义常常难以判定。

【等时年龄】isochronism age 又称等时线年龄。如果所有样品都满足同时形成、初始值相同、形成后同位素体系仍保持封闭等条件, 那么它们将位于 $y=a+bx$ 型直线方程形成的一条直线上。直线截距 a 为初始值。这一直线可通过样品点的线性拟合而获得, 称之为等时线。

按下式由等时线斜率 b 计算获得的年龄 t 即为等时年龄:

$$b = e^{\lambda t} - 1$$

式中 λ 为衰变常数。Sm-Nd、Rb-Sr、K-Ar、Re-Os 等体系都可获得等时年龄。以 Sm-Nd 法为例, 等时线形成

$$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i + (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})(e^{\lambda t} - 1)$$

等时年龄 t 由 $(e^{\lambda t} - 1)$ 可以计算获得。其中 λ 为 ^{147}Sm 的衰变常数 ($6.54 \times 10^{-12}/\text{年}$)。按构成等时线样品的不同, 可分为全岩等时线和矿物等时线(内部等时线)两种类型。后者也常有全岩样品参与拟合。为了获得效果完好的等时年龄, 样品点分布范围应尽可能的大。但这样做有时又可能引起样品不同源的情况出现, 得不到好的拟合直线或获得的只是无地质意义的混合年龄。等时线年龄意义应根据地质背景和所应用同位素体系的特点等来确定。对于未遭受后期改造的岩浆岩, 不同同位素体系的等时年龄通常解释为岩石的形成年龄。对于变质岩情况较为复杂, 例如, Sm-Nd 全岩等时年龄可代表岩石的形成年龄, Sm-Nd 矿物等时年龄可为岩石的变质年龄。Rb-Sr 等时年龄更可能代表岩石的变质年龄。

【模式年龄】 model age 按某种成因模式假设给定样品具有的初始同位素组成, 经计算所获得的年龄。Sm-Nd、Rb-Sr、K-Ar、Re-Os 等都可计算模式年龄, 计算公式也相似。但实际上, 由于只有 Sm-Nd 同位素体系抵抗后期地质作用扰动能力更强等原因, 才获得广泛的应用。Nd 同位素模式年龄计算公式为

$$t_{\text{CHUR}} = 1/\lambda \ln \left(\left((^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_s - (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} \right) / \left((^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_s - (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} \right) + 1 \right) \text{ 或}$$
$$t_{\text{DM}} = 1/\lambda \ln \left(\left((^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_s - (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{DM}} \right) / \left((^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_s - (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{DM}} \right) + 1 \right)$$

式中: t_{CHUR} 和 t_{DM} 分别是 Sm、Nd 同位素初始比值分别与球粒陨石和亏损地幔相当为假设计算的模式年龄。下标 CHUR、DM 和 S 分别代表球粒陨石、亏损地幔和样品, λ 为 ^{147}Sm 的衰变常数。球粒陨石的 Sm、Nd 同位素初始值为 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.512638$, $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.1947$ 。亏损地幔的 Sm、Nd 同位素初始值通常采用 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{DM}} = 0.51315$, $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{DM}} = 0.2135$ (R. G. Miller 1985)。研究表明, t_{DM} 年龄一般更为合理, 即认为地壳物质最初是来自亏损地幔源区。根据不同的地幔 Nd 同位素演化模式, 亏损地幔 Sm、Nd 同位素初始值有一定变化, 加之岩石从地幔中分离出来到最后形成, 其 Sm/Nd 比值可能会发生一定甚至相当的变化(对沉积岩和壳源花岗质岩石更是如此)或其他原因, Nd 同位素模式年龄能否真实地反映岩石从地幔中分离出来的时代仍值得怀疑。尽管如此, 它们在研究大陆地壳的形成演化及岩石成因中无疑具有重要的意义。

【放射钟】 radioactive clock 又称原子钟。是放射性衰变计时方法的另一叫法。有人还用某专门元素来命名, 如把测定地质年龄的 ^{14}C 法, 称为碳钟。

【钾-氩法】 potassium-argon dating method 利用岩石、矿物中 ^{40}K 经 K 层电子捕获形成 ^{40}Ar 的过程测定地质年龄的方法。年龄计算公式为

$$t = (1/\lambda) \ln [1 + \lambda_{\alpha} ^{40}\text{Ar}^* / \lambda_{\alpha} ^{40}\text{K}]$$

式中: λ 为 $\lambda_{\alpha} + \lambda_{\beta}$, λ_{α} 、 λ_{β} 分别代表 ^{40}K 经 K 层电子捕获的和经 β 衰变的衰变常数; $^{40}\text{Ar}^*$ 代表放射成因 ^{40}Ar 的原子数; ^{40}K 代表 ^{40}K 的原子数。为了得到可靠的地质年龄值, 矿物、岩石从形成时起就必须保持封闭系统, 没有 K、Ar 的混入和丢失。年龄值被歪曲的主要原因是放射成因氩的丢失, 从而使年龄值偏低。最适于钾-氩法年龄测定的矿物有云母、角闪石、海绿石等。钾-氩法可测定从地壳最古老的年龄到第四纪。

【初始氩】 initial argon 矿物或岩石结晶时捕获的氩。其同位素组成可近似等于现代大气氩, 也可能其 ^{40}Ar 或 ^{36}Ar 的丰度高于现代大气氩中的丰度。

【继承氩】 inherited argon 变质矿物在变质前含有的、变质后又保存在该矿物中的 ^{40}Ar 。在岩体固化前捕虏体中包含的放射成因的 ^{40}Ar , 又称继承氩。

【过剩氩】 excess argon 岩石、矿物中超过由 ^{40}K 衰变可能积累的那一部分 ^{40}Ar 。它是在矿

物结晶时从介质中捕获的。在绿柱石、堇青石、钙霞石、电气石、方钠石等矿物中发现有过剩 ^{40}Ar 。这一部分 ^{40}Ar 的存在导致视年龄偏高。为了了解样品中是否有过剩氩,近年来,普遍采用等时线法,这种方法能消除过剩氩对年龄测定的影响,得出更接近真实的年龄值。此外,还发现有 ^{36}Ar 过剩的现象, ^{36}Ar 的过剩造成视年龄偏低。

【大气氩】atmospheric argon 地球大气圈中所含的氩。其体积占大气圈总体积的 0.933%,由三种稳定同位素 ^{40}Ar 、 ^{38}Ar 、 ^{36}Ar 组成,其丰度分别为 99.6%、0.663%和 0.337%。在同位素地质年龄测定中,必须扣除由于大气氩的混入而增多的那一部分 ^{40}Ar 才能得出正确的年龄值。被吸附在岩石、矿物等固体表面的吸附氩(adsorbed argon)因其经常是来自大气的氩,因此,也有人把吸附氩也称为大气氩。

【大气氩校正】atmospheric argon correction 在钾-氩法年龄测定中,需要对岩石或矿物形成时捕获的大气氩和在测定过程中由器壁解吸或渗入的大气氩进行扣除,才能获得正确的年龄。在试样不含过剩氩的情况下,可以根据样品 ^{36}Ar 的含量按大气氩中 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的正常比值进行校正。在试样含有过剩氩的情况下,需要应用等时线方法进行处理。

【捕获氩】trapped argon 当岩石、矿物结晶或尘埃凝聚时封存了来自周围环境的氩和其他稀有气体,在地球环境下常为大气组分,而在太阳系环境下常为太阳风组分、火星大气组分等。这些氩(稀有气体)称为捕获氩(稀有气体)。大气氩的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=295.5$,而太阳风氩的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}\approx 1$ 。因此在计算地球物质和宇宙物质 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 或 K-Ar 年龄时,必须要注意不同的初始氩的扣除。

【地球等时线】geochron 在一个单阶段演化的地球或太阳系体系中,根据 ^{238}U 衰变成 ^{206}Pb 和 ^{235}U 衰变成 ^{207}Pb 的关系,在地球演化的不同时间 t ,与 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 与 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 之间存在线性关系,这一线性关系称为地球等时线。其斜率为

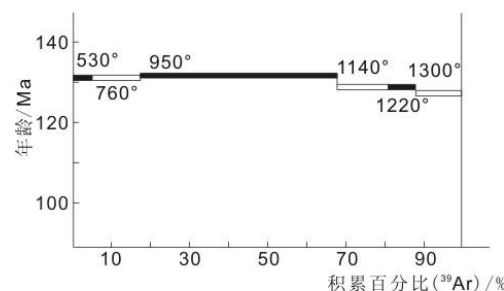
$$S = [\exp(\lambda_5 T) - \exp(\lambda_5 t)] / [137.88(\exp(\lambda_8 T) - \exp(\lambda_8 t))]$$

式中: T 为地球年龄, λ_5 和 λ_8 分别为 ^{235}U 与 ^{238}U 的衰变常数。根据地球现代铅和陨石铅的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 与 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 确定地球的年龄为 45.5 亿年。

【零地球等时线】zero geochron 在地球等时线的 $t=0$ 时,即地球演化到现在的地球等时线为零地球等时线。在铅同位素作图时,当数据点落在零地球等时线的右边时表明这些地质体已经历了二阶段以上的演化,并发生了 U 相对于 Pb 的富集,反之则发生了 U 相对于 Pb 的亏损。

【反等时线】inverse isochron 将一般的等时线线性关系 $Y=a+bX$ 变换成 $1/Y=1/a-b/a(X/Y)$ 或 $Y/X=a(1+X)+b$ 形式进行 $1/Y-X/Y$ 或 $Y/X-1/X$ 作图,称为反等时线。根据数据的线性展布情况,反等时线有时可以减少年龄计算误差。这在 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 等时年龄和 U-Pb 一致线年龄计算中有应用,如在 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 等时线作图中常应用 $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}-^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ 作图。

【年龄谱】age spectrum 在 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄测定中,常采用分阶段加热技术,将不同温度阶段析出的氩计算出相应的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄,并用析出 ^{39}Ar 的积累百分数对年龄作图,得到的年龄图谱称为年龄谱(见图)。由图可知,各个温度阶段的年龄是大体相同的,具有一致的年龄谱,平均年龄为 (131.0 ± 0.8) 百万年。



北京房山岩体黑云母分段加热年龄谱
(据戴谟等, 1982)

【坪年龄】plateau age 在 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄谱中具有在误差范围内年龄相一致的连续谱段称为坪年龄。坪年龄值以 ^{39}Ar 析出分数为重权求平均值获得。

【重置年龄】resetting age 当地质体经历了变质作用等热事件使原来积累的放射成因子体丢失,产生偏低的年龄。当这一偏低的年龄地质含义不清楚时,常将这一年年龄称为重置年龄。

【存留时间】residence time 又称存留年龄(residence age)。一个具有物质带入或带出的开放体系本身或其中某种组分(元素、同位素等)所能存在的平均时间称为存留时间(存留年龄)。如某元素 i 在一体系中存留时间 τ , 可从下式算出: $\tau = C_i M_i / f_i$, 式中: C_i 为元素 i 在体系中的浓度; M_i 为体系的质量; f_i 为元素 i 的带入或带出流量。

【地壳存留年龄】crustal residence age 一个区域的地壳常存在通过幔源岩浆活动形成新增生地壳, 以及通过剥蚀、再沉积和俯冲作用使地壳物质被削减去。这个开放体系地壳的平均年龄称为地壳存留年龄。地壳存留年龄可以用钨模式年龄来估计。

【平均标准权重偏差】mean standard (square) weighted deviation (MSWD) 在计算和评价等时线年龄时, 采用数据点 (X, Y) 的测定双标准差平方倒数作为权重, 计算数据点与相关线的离差和, 在离差和达到最小值时的相关线为最佳等时线。这一离差和称为平均标准(平方)权重偏差 (MSWD)。MSWD 反映了数据测定误差与偏离等时线的实际离差匹配情况。一般地讲, MSWD 愈小, 等时线质量愈好。

【热年代学】thermochronometry 应用热扩散理论, 将年龄结果解释与地质体的热演化历史联系起来的理论和研究方法称为热年代学。地质热年代学利用矿物封闭温度来解释同位素地质年龄数据, 定量地给出地质作用过程温度-时间轨迹。可采用多种同位素测年方法, 常用的有 U-Pb 法、 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法、(U-Th)/He 法、裂变径迹法等。

【同位素封闭温度】isotopic closure temperature 当岩石、矿物形成以后冷却到基本上能完全保留放射成因子体同位素的温度, 称封闭温度。不同的矿物、岩石对不同放射成因子体同位素有不同的封闭温度。封闭温度有明确的数学意义, 而物理意义是模糊的。

【冷却年龄】cooling age 当岩石、矿物结晶后冷却到某一放射成因子体的封闭温度时, 这一放射性衰变系开始计时。这一计时的年龄称为冷却年龄。严格地讲, 所有测定的同位素地质年龄均是冷却年龄, 只有在岩石、矿物快速冷却时, 或封闭温度接近于结晶温度时, 冷却年龄才能代表矿物、岩石形成年龄。冷却年龄概念为研究地质体冷却史和隆升过程提供了可能。

【地幔等时线】mantle isochron 根据地幔包裹体和大范围基性火成岩建立的等时线关系称地幔等时线。这一等时线年龄明显老于测定岩石的成岩年龄, 代表了地幔形成年龄。

【氩-氩法】 ^{40}Ar - ^{39}Ar dating method 又称快中子活化法。是钾-氩法年龄测定的一种衍生方法。利用中子活化法使样品中的 ^{39}K 经过 $^{39}\text{K}(n, p)^{39}\text{Ar}$ 反应转化为 ^{39}Ar , 然后用质谱计测定其 ^{40}Ar - ^{39}Ar 的比值, 代替通常在钾-氩法中的 $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ 比值, 计算岩石或矿物的地质年龄。测定对象仍为含钾的矿物如云母、长石等。由于它采用逐级加热技术可求得不同温度下的封闭年龄, 还可用氩的自检, 这一方法与 K-Ar 法(等时线法)相比具有明显的优越性。近年来还建立起了微区激光 ^{39}Ar - ^{40}Ar 的测试方法。

【铷-锶法】rubidium-strontium dating method 利用矿物、岩石中 ^{87}Rb 经 β^- 衰变成为 ^{87}Sr 以测定地质年龄的一种方法。可分为模式年龄和等时年龄两类, 但通常采用等时年龄, 其公式为

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})(e^{\lambda t} - 1)$$

式中: λ 为 ^{87}Rb 的衰变常数 ($1.39 \times 10^{-11}/\text{年}$); t 为时间, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 为初始锶比值, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 为样品的同位素比值。铷-锶法测定年龄的对象随着测试技术的发展而日益广泛, 除常用的云母、长石类矿物外, 几乎所有的酸性、中性、基性岩浆岩以及变质岩的全岩和含钾矿物都可用铷-锶法测定年龄, 但易受后期地质作用扰动是它的不足。沉积岩及含钾的同生矿

物,也作过一些测定。

【普通锶校正】common strontium correction 在铷-锶法年龄测定中测得的 ^{87}Sr 含量既包括由 ^{87}Rb 衰变产生的放射性成因锶,也包括矿物或岩石结晶时混入的普通锶,在年龄计算时,后者必须给予扣除。通常是假定普通锶的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值来进行校正。也可以通过测定同岩层中不含放射性成因锶的矿物,测定其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值,来对样品的普通锶进行校正。

【氦法】helium dating, helium dating method 又称(U-Th)/He 法。根据含 U、Th 矿物中氦积累以测定地质年龄的一种方法。年龄值按矿物中(U-Th)/He 比值计算。测年铀系元素(^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 和 ^{147}Sm)衰变生成放射性成因 ^4He 和 U、Th 同位素含量,计算得到 ^4He 的累计时间,即矿物的 He 年龄。氦素测年可以得到大于 35 万年的矿物 He 年龄。与其他热年代学方法相比,氦法可以达到其他方法无法达到的低温条件,且具有较高的精度。如磷灰石 He 封闭温度为 70°C 左右,磷灰石 He 定年具有较大幅度剥蚀作用的敏感性,在山脉隆升和地貌演化研究中具有优越性。

【氯法】 ^{36}Cl dating method 暴露于地表的岩石和水体在宇宙射线作用下,使 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 达到平衡值。 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 在岩石中随深度而下降。地下水被封闭后 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 值也不断下降。因此可用 ^{36}Cl 法确定地下水、断层等的年龄和测定岩石剥蚀速率。

【氙法】xenon dating method 根据铀矿物中铀自发裂变产生的氙同位素的积累,以测定地质年龄的方法。由于氙为气体,在低温下也很容易从岩石和矿物中逸出丢失,此法应用不广。

【铀-铅法】uranium-lead dating method 根据 ^{238}U (衰变常数为 $1.55125 \times 10^{-10}/\text{年}$)和 ^{235}U (衰变常数为 $9.8485 \times 10^{-10}/\text{年}$)分别衰变为 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb ,测定地质体或地质事件形成时间的一种同位素测年方法。这一方法的优点是,①两个母体的同位素比值是一常数,即: $^{238}\text{U} / ^{235}\text{U} = 137/88$ 。②可同时获得 $^{206}\text{Pb} / ^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb} / ^{235}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ 三组年龄。如果这三组年龄相等,样品点将位于谐和曲线上,表明样品自形成后保持 U、Pb 同位素体系的封闭,不存在后期的铅丢失,年龄值可代表所测对象的形成时代。若三组完全不一致,则表明样品不同程度地存在后期铅丢失。如果所测定的一组样品,它们具有相同的成因,形成时代又相同,只是后期铅丢失程度不同,则样品点将按一直线排列。对样品点作线性拟合得到的拟合直线称为不一致线,其上端和下端与谐和曲线交点所确定的年龄分别称为上交点年龄和下交点年龄(见“谐和图”条)。在多数情况下,根据地质背景,样品类型,可对上交点年龄作出合理解释。测年对象主要为岩石中含铀、钍而普通铅含量很低的副矿物,以锆石为主。近年来由于测试手段的提高以及地质研究不断深入的要求,独居石、钛铁矿、榍石等的测年研究和应用也得到明显加强。根据测试中所使用样品多少的不同,又可分为常规法和化学法两类。化学法可对单颗锆石甚至锆石碎片进行分析,是近十余年来在实验室本底降低、测试技术提高的基础上由常规法发展起来的。

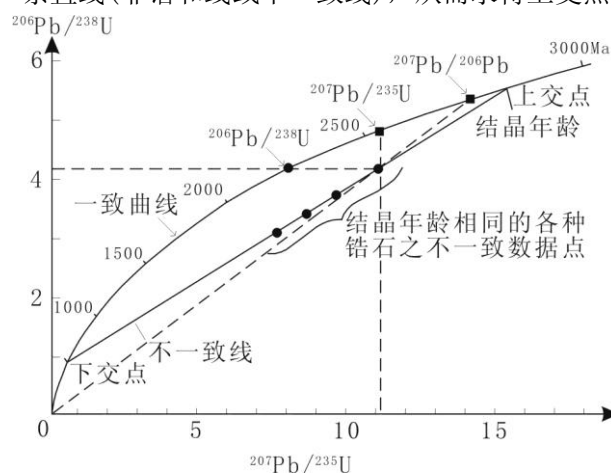
【 μ 值】 μ value 地质体系测定的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 比值或不同演化阶段的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 现代值(假设被保存到现在)称为 μ 值。

【谐和图】concordia plot 在铀-铅法单个年龄测定中,常常由于后期地质作用以及放射性同位素衰变过程中放射成因铅或中间产物的部分丢失,因而不能获得矿物的生成年龄(或真实年龄)。谐和图就是通过图解和计算的方法,求得一组铀铅矿物的生成年龄和变质年龄的一种方法。

$$^{206}\text{Pb} / ^{238}\text{U} = (e^{\lambda_1 t} - 1) \quad ^{207}\text{Pb} / ^{235}\text{U} = (e^{\lambda_2 t} - 1)$$

λ_1 为 ^{238}U 的衰变常数; λ_2 为 ^{235}U 的衰变常数。根据上二式的关系,当没有发生子体同位素丢失的情况下,在 $^{206}\text{Pb} / ^{238}\text{U} - ^{207}\text{Pb} / ^{235}\text{U}$ 的直角坐标系中可绘制一条理论演化曲线,也就是谐和曲线(一致曲线)(如图)。然后将同时形成的同一地质体中若干铀铅单矿物测定同位素比值,投影到谐和曲线图上,在某些情况下,矿物的数据点全集中落在谐和线的某一点附近,这时,可直接求出矿物的形成时代。但在更多的情况下,数据点将不同程度地偏离理论曲线。此时按等时线

处理方法,可以得到一条直线(非谐和线或不一致线),从而求得上交点年龄和下交点年龄。



铀-铅谐和图
(据D. Gebauer et al, 1979)

【谐和线】concordant curve 谐和图中的一条光滑曲线,又可称为一致线,它由如下参数方程确定:

$$^{206}\text{Pb} / ^{238}\text{U} = e^{\lambda_1 t} - 1 \quad ^{207}\text{Pb} / ^{235}\text{U} = e^{\lambda_2 t} - 1$$

式中 λ_1 、 λ_2 分别为 ^{238}U 和 ^{235}U 的衰变常数, t 为时间。样品点在谐和线上表明所测矿物在后期地质作用过程中不存在放射性成因铅的丢失, $^{206}\text{Pb} / ^{238}\text{U}$ 、 $^{207}\text{Pb} / ^{235}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ 三组年龄相等,其值为所测矿物的结晶或形成年龄。对于岩浆成因锆石,则代表了岩浆作用的时代或岩体形成时代。

【不一致线】inconcordant curve 又称非谐和线。在U-Pb谐和图中,锆石、独居石、钛铁矿等含铀矿物,由于后期地质作用改造或晶体自身遭受放射性损伤等原因引起部分放射性成因铅丢失,样品点并非总是(或常常不是)位于谐和曲线上。以锆石为例,由于晶体粒度、含铀浓度不同等原因,不同锆石铅丢失的比例有所不同。如果这些锆石满足成因相同、同时形成等条件,样品点将按一条直线排列。对样品点作线性拟合得到的拟合直线就称之为不一致线。由它与谐和曲线相交可获得上交点年龄和上交点年龄。

【上交点年龄】upper intersection point age 在U-Pb谐和图中,不一致线上端与谐和曲线交点所确定的年龄。年龄意义需根据地质背景及样品点分布特征等来确定。对于岩浆成因锆石,上交点年龄通常解释为锆石形成,即岩浆结晶或岩石形成的年龄。

【下交点年龄】lower intersection point age 在U-Pb谐和图中,不一致线下端与谐和曲线交点所确定的年龄。年龄意义需根据地质背景及样品点分布特征等来确定。对于遭受强变质的岩石,样品点靠近下交点位置,下交点年龄一般解释为变质作用的时代记录。有些情况下,下交点年龄可能无任何实际的地质意义。

【单颗粒锆石 Pb-Pb 蒸发法】single grain zircon evaporation dating method 不经化学处理,直接利用热离子质谱仪测定锆石 $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ 比值年龄的一种测年方法。其过程可简单看作是把锆石中的铅从蒸发带中蒸发出来,沉积到沉积带,再对沉积带上的铅进行测定。这一过程可重复操作,直到锆石中的铅被它全部测完,一般取最后一组蒸发沉积测定年龄为锆石形成年龄。这一方法的最大优点是无需化学处理,故不用超净实验室,也可避免可能存在的二次污染。不足之处是它得到的是 $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ 模式年龄,不像U-Pb法那样可作几种年龄的相互对比,以说明体系是否封闭。理论上,由此方法获得的年龄小于或等于锆石形成年龄。在对数据进行分析综合和样品地质背景清楚的情况下,一般都可对年龄数据的意义作出合理的解释。

【普通铅法】common lead dating method 根据普通铅的同位素组成测定地质年龄的方法。

已知在普通铅的四种同位素中, ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 不断得到 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 衰变产物的补充,其绝对丰度值随时间而增加,而 ^{204}Pb 在地球中的绝对丰度不变。因此 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值是地质时间的函数。根据这个原理,可以通过一定的公式计算出含铅而不含铀、钍矿物(例如方铅矿)的年龄。这个方法只能给出近似的年龄值。

【全铅法】whole lead age method 又称粗铅法(crude lead dating method)。根据矿物中铅含量与铀、钍含量之和的比值($\text{Pb}/\text{U}+\text{Th}$)测定地质年龄的方法。当矿物中混有质量数为204的非放射成因的铅同位素时,此法不宜使用。应用电子探针进行锆石、独居石等矿物测定全铅法年龄具快速低成本的优点,结果好于 Pb/Pb 蒸发法,使此法赋予新的生命力。

【普通铅校正】common lead correction 矿物或岩石形成时常从介质中捕获不等量的普通铅。在年龄测定中需要将其扣除,才能得到正确的年龄结果。普通铅的校正常采用:①直接校正法:根据与被测矿物同一岩体(层)中的非放射性矿物如方铅矿、黄铁矿等正常的普通铅同位素组成扣除;②在没有上述条件的情况下,根据试样的粗算年龄的普通铅的理论值扣除;③通过计算方法进行校正。对于测定过程中由分析试剂所带入的普通铅亦应进行校正。

【钍-铅法】 $\text{Th}-\text{Pb}$ dating method 根据 ^{232}Th 衰变成 ^{208}Pb (衰变常数为 $4.9475\times 10^{-11}/\text{年}$)来测定地质体年龄的方法称为钍-铅法。该法适用于独居石、褐帘石、榍石等含钍高的样品,为稀土元素成矿年龄测定提供了重要途径。

【铅-铅法】 $\text{Pb}-\text{Pb}$ dating method 根据 U/Pb 比较高的岩石、矿物的同位素组成测定地质体年龄的方法,当这些岩石、矿物为二阶段演化时(即派生于同一源区), $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 与 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 之间存在线性关系,为 $\text{Pb}-\text{Pb}$ 等时线。通过等时线的斜率 m 与年龄 t 的函数关系计算出的年龄,称为 $\text{Pb}-\text{Pb}$ 法年龄。这一函数关系为 $m = [\exp(\lambda_{\text{st}}t) - 1] / \{137.88 [\exp(\lambda_{\text{st}}t) - 1]\}$ 。此方法较适用于灰岩、大理岩、页岩以及铜矿石等的年龄测定。

【铀系法】uranium series dating method 利用短半衰期同位素计时的方法之一,三个天然放射系(铀系、钍系、锕铀系)的43种中间子体,当中间子体与母体分离、各子体之间也彼此分离时,即可用某些同位素的衰变来进行年龄的测定。主要应用 ^{238}U 、 ^{235}U 衰变的中间产物,如 ^{234}U 、 ^{230}Th 、 ^{231}Pa 和 ^{226}Ra 、 ^{210}Pb 等,利用它们在沉积物中与其母体或直接母体之间的放射平衡来测定沉积物的年龄和海泥的沉积速率的方法。主要测定对象有①海洋沉积物,如铁锰结核、海底软泥、碳酸盐及海洋生物如珊瑚、软体动物的化石或壳体;②大陆沉积物,如钟乳石、化石骨骼、泥炭等;③现代火山岩;④天然水体,如内陆海、湖、河等。

【铀系不平衡法】uranium disequilibrium dating method 又称 ^{234}U 法。根据 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值测定地质年代的比较成熟的方法。鉴于 ^{234}U 的半衰期为 2.48×10^5 年,此法测定地质年代的范围为几万年到近百万年。在年轻的地质建造中,铀同位素 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的比值经常偏离平衡值,这提供了测定年龄的可能性。利用 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值中 ^{234}U 的过剩,首次在骨头化石的海洋珊瑚中获得了一批数据,此后,用该法测定过内陆湖的年龄,并应用铀同位素比值探讨内陆湖的成因。应用铀系不平衡法测定年龄,必须了解初始 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的比值。某些地球化学作用能够迁移放射性同位素,破坏铀同位素的原始组成,因而必须保持被研究对象在整个形成过程中由同一同位素组成,在这个前提下才能测得 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的初始比值。在自然条件下,同位素迁移之大,致使不少第四纪样品不宜于年龄测定,这使该法的应用受到一定的限制。值得注意的是,铀系不平衡法的定义尚未统一。一些学者认为,除 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值外,还应包括 $\text{Io}(^{230}\text{Th})$ 、 ^{231}Pa 以及 Ra 同位素,甚至包括 Th 衰变系列的同位素。也有称上述方法为铀系法的。

【钒法】ionium dating method 利用与母体同位素铀处于不平衡状态的钒(^{230}Th)测定第四纪地质年龄的一种方法。在自然界中,钒在海洋沉积物中过剩,根据它的衰减可计算沉积物的年龄和估计沉积速度。在现代火山岩中,钒处于亏损状态,根据它随时间的积累,可测定现代火山岩的年龄。另外,利用钒与某些同位素的比值以计算年龄的方法又称钒法。应用较普遍的有: $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 和 $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ 等。

【**钕亏损法**】ionium deficiency dating method 根据处于亏损状态的钕(^{230}Th)随时间而增长测定珊瑚、软体动物化石或壳体等的地质年龄的方法。此法测定的年龄范围为 1 万~25 万年。

【**钕过剩法**】ionium excess dating method 利用过剩钕的含量随时间逐渐减少的关系以测定深海沉积物的年龄和沉积速率的方法。此法测定年龄范围为近 30 万年。

【**钍-钷亏损法**】 ^{230}Th 、 ^{231}Pa deficiency dating method 根据 $^{230}\text{Th} / ^{234}\text{U}$ 和 $^{231}\text{Pa} / ^{235}\text{U}$ 随时间变化以测定珊瑚化石或壳体年龄的方法。此法测得的年龄范围近 1 万~25 万年。

【**钷-钕法**】protactinium-ionium dating method 根据 $^{231}\text{Pa}/\text{Io}$ (^{230}Th) 比值与时间保持函数关系以测定沉积物年龄的方法。由于 ^{231}Pa 和 Io (^{230}Th) 的化学性质相似, 可以同时从海水进入海底沉积物, 所以海底沉积物的起始 $^{231}\text{Pa}/\text{Io}$ (^{230}Th) 比值可认为是恒定的。尔后, 海底沉积物中的 ^{231}Pa 和 Io 各按其半衰期衰变。此法可测定近 20 万年内形成的海洋沉积物。

【**钕-钍法**】ionium-thorium dating method 根据 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值与时间之间的函数关系以测定沉积物的年龄和沉积速度的方法。此法适宜测定近 30 万年内形成的深海沉积物。现代火山岩中 ^{230}Th 常常不足, 选用同一时期的相同的 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 作为起始比值, 根据 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的增长也可计算年龄。

【**镧-铈法**】La-Ce dating method 利用 ^{138}La 经过 β^- 衰变形成 ^{138}Ce 来测定年龄的方法。 ^{138}La 存在 β^- 和 K 层电子捕获(EC)两个衰变分支。因此年龄计算公式为

$$t=(1/\lambda) \ln \{1+\lambda / \lambda_{\beta} [(^{138}\text{Ce})_{\text{p}}-(^{138}\text{Ce})_{\text{i}}] / (^{138}\text{La})_{\text{p}}\}$$

式中: λ 为 β^- 衰变常数 λ_{β} 与 K 层电子捕获衰变常数 λ_{EC} 之和。下角标 p 和 i 分别代表测量值和初始值。 $\lambda_{\text{EC}}=4.44 \times 10^{-12}/\text{年}$ (亦有用 $4.59 \times 10^{-12}/\text{年}$), 而 λ_{β} 为 $(2.33 \sim 2.77) \times 10^{-12}/\text{年}$, 此法只适用于古老岩石、矿物的年龄测定。

【**镧-钡法**】La-Ba dating method 利用 ^{138}La 经过 K 层电子捕获(EC)形成 ^{138}Ba 来测定年龄的方法。年龄计算公式为

$$t=(1/\lambda) \ln \{1+\lambda / \lambda_{\text{EC}} [(^{138}\text{Ba})_{\text{p}}-(^{138}\text{Ba})_{\text{i}}] / (^{138}\text{La})_{\text{p}}\}$$

式中符号意义参阅“镧-铈法”。

【**铼-钌法**】Os-Os dating method 根据 Re-Os 法原理, 将含 Re 样品照射经中子活化, 使少量 ^{185}Re 和 ^{187}Re 活化成 ^{186}Os 和 ^{188}Os , 依据标样的年龄, 就可以通过直接测定 Os 同位素比值来计算年龄。两个可相互对照的年龄 t_{186} 和 t_{188} 由下式计算出:

$$t_{186}=(1/\lambda) \{1+(^{186}\text{Os}/^{187}\text{Os})_{\text{ST}}(^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os})_{\text{SA}} [\exp(\lambda t_{\text{ST}})-1]\}$$

$$t_{188}=(1/\lambda) \{1+(^{188}\text{Os}/^{187}\text{Os})_{\text{ST}}(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{SA}} [\exp(\lambda t_{\text{ST}})-1]\}$$

式中: λ 为 ^{187}Re 衰变常数 ($1.666 \times 10^{-11}/\text{年}$); t_{ST} 为标样年龄, 下角标 ST 和 SA 分别代表标样和样品测定值。此法可更精确地测定辉钼矿等矿物的年龄。

【**钐-钕法**】Sm-Nd dating method 根据 ^{147}Sm 经 α 衰变转变为稳定子体同位素 ^{143}Nd 测定地质体或地质事件时代的一种测年方法。主要优点: Sm、Nd 同为稀土元素, 地球化学性质十分相似, 也较稳定, 后期地质作用改造通常不会引起两者发生明显分离。 $\epsilon \text{Nd}(t)$ 为 Sm-Nd 同位素研究中经常用到的一个重要参数。计算公式为

$$\epsilon \text{Nd}(t)=\left((^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd})_{\text{s}, t} / (^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}, t}-1\right) \times 10^4$$

式中: $\epsilon \text{Nd}(t)$ 为 t 时岩石的 ϵNd 值。 $(^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd})_{\text{s}, t}$ 和 $(^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}, t}$ 分别表示样品和球粒陨石在 t 时的 $(^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd})$ 比值, 前者可由单个岩石样品计算获得, 也可由满足一定条件的一组样品的线性拟合的等时线的截距获得。公式的意义是, 以球粒陨石为标准, 样品在 t 时对其偏离程度的一种量度。 $\epsilon \text{Nd}(t)$ 大于 0、等于 0 或小于 0, t 时岩石相对于球粒陨石有更高、相等或更低的 $(^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd})$ 比值, 以示其 Nd 同位素亏损或富集特征。 $\epsilon \text{Nd}(0)$ 为 $t=0$ 时的 ϵNd 值。 $\epsilon \text{Nd}(t)$ 和 $\epsilon \text{Nd}(0)$ 之间的关系为

$$\epsilon \text{Nd}(t)=\epsilon \text{Nd}(0)-Q f_{\text{Sm} / \text{Nd}}$$

式中: Q 为常数 (25.13 百万年 $^{-1}$); $f_{Sm/Nd}$ 为反映 Sm/Nd 比值或轻重稀土元素分离程度的参数。作为 Nd 同位素研究中的一个重要系数, $\epsilon_{Nd}(t)$ 在岩石成因、物质来源、地壳演化等方面都得到了广泛的应用。

【铼-锇法】 $Re-Os$ dating method 利用放射性同位素 ^{187}Re 衰变为 ^{187}Os 测定地质年龄的一种方法。有模式年龄和等时年龄两类。等时年龄公式为

$$^{187}Os/^{186}Os = (^{187}Os/^{186}Os)_0 + (^{187}Re/^{186}Os) (e^{\lambda t} - 1)$$

式中: λ 为 ^{187}Re 的衰变常数 (1.61×10^{-11} / 年; 亦有用 1.666×10^{-11} / 年的); t 为时间; $(^{187}Os/^{186}Os)_0$ 为初始铼比值; $^{187}Os/^{186}Os$ 、 $^{187}Re/^{186}Os$ 分别为样品的同位素比值。由于这一方法可用于其他方法难以测定的对象(如铁陨石、辉钼矿床等), 加之近年来铼、锇同位素测年手段和方法的提高, 使之可应用于低铼、锇的样品测试, 它已得到越来越广泛的重视。

【镨-铪法】 lutetium hafnium dating method 利用 ^{176}Lu (半衰期约为 2.2×10^{10} 年) 衰变为 ^{176}Hf 测定地质年龄的一种方法。测年范围在 100 百万年以上, 测年对象为岩浆岩和变质岩。石榴子石是最好的测年矿物。也可进一步分为模式年龄和等时线年龄两种方法。此法还不成熟, 应用较少。

【钕模式年龄】 Nd model age 根据花岗质岩石或页岩、粉砂岩等沉积岩的 Nd 同位素组成和 $^{147}Sm/^{144}Nd$ 比值测定, 以及原始地幔或亏损地幔 Nd 同位素单阶段演化参数, 可以计算出成岩物质从原始地幔或亏损地幔中分异出来的时间, 称为原始地幔或亏损地幔钕模式年龄。计算公式为

$$t = [\epsilon_{Nd}(0)_S - \epsilon_{Nd}(0)_R] / [25.2(f_S - f_R)]$$

式中: f 为 $f_{Sm/Nd}$ 值; $\epsilon_{Nd}(0)$ 为 Nd 同位素相对于原始地幔的偏差值; 下角码 S 代表样品测定值; R 代表原始地幔或亏损地幔。

【钾-钙法】 potassium-calcium dating method 根据含钾矿物中 ^{40}K 经 β^- 衰变产生 ^{40}Ca 的原理测定矿物、岩石地质年龄的方法。由于含钾矿物中存在着大量的普通钙, 这个方法几乎不用。

【放射性碳法】 radiocarbon dating 又称 ^{14}C 法。同位素地质年龄测定方法之一。自然界放射性同位素 ^{14}C 主要是高空大气中的 ^{14}N 在宇宙射线作用下形成的, 同时又以半衰期为 (5568 ± 30) 年 [Godwin 1962 用 (5730 ± 40) 年] 的速度衰变为 ^{14}N (β^- 衰变); 自然界 ^{14}C 的含量实际上处于动态平衡。 ^{14}C 与氧结合成 CO_2 , 通过大气的对流、生物的吸收以及溶解于水中的 CO_2 与大气 CO_2 不断进行同位素交换, 使得 ^{14}C 均匀地分布于大气圈、水圈和生物圈。当生物死亡或溶于水中的 CO_2 沉淀为碳酸盐之后, 上述同位素交换过程即行终止。此后, 生物遗体及碳酸盐中的 ^{14}C 因衰变而减少。生物死亡时间愈久, 遗体中 ^{14}C 含量愈低。通过测定埋藏在地下的生物遗体或碳酸盐中的 ^{14}C 的放射性强度, 并以现代同类生物中 ^{14}C 的放射性强度作为原始强度, 根据放射性衰变方程计算样品的年龄。由于大气中放射性碳含量随时间发生过系统的变化, 年龄计算过程中有时需作一些修正。放射性碳法能精确测出 5 万年以前的生物遗迹。 ^{14}C 测年具有测量精度高, 可测样品种类多和数据可靠等优点。放射性碳法适用于考古学和第四纪地质研究。常用样品为木炭、泥炭、木材、贝壳、骨骼、纸张、皮革、衣服以及某些沉积碳酸盐等。

【氚法】 tritium dating method 测量某物质(一般是水)中氢的放射性同位素——氚的含量以计算地质年龄的一种方法。可测得的极限年龄值约为 30 年。此方法可以帮助追索地下水的活动, 并估计它的运动速度。

【铍法】 beryllium dating method 根据海洋沉积物中 ^{10}Be (半衰期为 1.5×10^6 年) 的分布而建立的一种测定地质年龄和沉积速度的方法。 ^{10}Be 是在大气圈上层由宇宙射线轰击氮核形成的。它分布在对流层中, 随雨水进入地球表面, 大部分降到海洋中。在这种测定中假设, 在几百万年期间, ^{10}Be 到达海底的速度和沉积物的堆积速度都是稳定的, 并在沉积过程中没有 ^{10}Be 的迁移。这种方法的应用近年来获得很大进展, 还用于黄土年龄测量。

【硅法】silicon dating method 利用海洋沉积物 ^{32}Si 的放射性衰变以测定地质年龄的方法。 ^{32}Si 是大气圈上层宇宙射线轰击氩核时产生的。 ^{32}Si 产生后, 随着雨水落到地球表面, 进入沉积物中。 ^{32}Si 的半衰期 276 年。此法测定的年龄范围为 3000~4000 年。

【氟利昂法】CFC₃ freon method(CFC) 是测定地下水年龄的有效方法。氟利昂是人工合成的有机碳氟氯化物, 包括 CFC-11(即 CFC_1Cl_3)、CFC-12(即 CF_2Cl_2) 和 CFC-13(即 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) 等, 是常用的化学示踪剂, 可以用来测定地下水的年龄和新老水的混合。测年范围在 0~60 年。它被广泛应用于地下水被污染历史的重建。

【氢-氦法】 $^3\text{H}/^3\text{He}$ method 是测定地下水年龄的有效方法。适用于现在至过去 30~40 年的年轻地下水。影响该方法的因素有①地下水中陆地成因氦含量; ②轻度到中度氡污染; ③复杂的地质因素, 如基岩裂隙的影响。在大多数情况下, 氢-氦法可以给出可靠的年龄数据。 ^3H 的测量多用液体闪烁计数法。

【裂变径迹法】fission-track dating 矿物中所含微量铀的自发裂变的衰变引起晶格的损伤产生径迹, 测定矿物的铀含量和自发裂变径迹密度, 可以确定矿物的年龄。此法用样量少, 可用样品种类多, 测年范围可由数年到几十亿年, 特别是在 5 万~100 万年期间内, 测年效果较其他方法为好, 是第四纪地质年代测定的重要方法之一。此法还用于火山灰的年龄测定、热事件、考古材料的定年以及测定地貌演化和海底扩张的年龄和速度等。适于这种方法的矿物、岩石有: 云母、磷灰石、角闪石、锆石、榍石、褐帘石、绿柱石、沥青铀矿、火山玻璃、黑曜岩、雷公墨等。

【岩石漆测年法】rock varnish dating 岩石漆又称沙漠漆、戈壁漆, 是指形成于稳定岩石表面的一层薄膜, 形成于各种地质环境中, 以干旱荒漠地区发育和保存最好。岩石漆厚度一般 10~30 微米, 最厚可达 500 微米, 最薄小于 2 微米, 主要由粘土矿物与铁、铝氧化物及少量碎屑组成, 是微生物参与的生物地球化学产物。在地表环境下, 岩石漆形成过程中, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 易受淋滤, 而化学活动性不大的 Ti^{4+} 逐渐积累下来。随着时间的推移, 阳离子含量比值 $[(\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})/\text{Ti}^{4+}]$ 越来越低。阳离子含量比值大小反映了岩石漆遭受淋滤时间的长短, 因而可以反映岩石漆的年龄。根据对几个地区的研究发现, 岩石漆 $(\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})/\text{Ti}^{4+}$ 平均值与下伏火山熔岩母岩 K-Ar 年龄呈很好的相关关系, 据此可拟合出 K-Ar 年龄相关曲线, 即阳离子淋滤曲线(CR 曲线)。由于岩石漆含有少量有机物, 还可采用加速器质谱仪测定 ^{14}C 定年, 其测得的年龄同样与 $[(\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})/\text{Ti}^{4+}]$ 有很好的相关关系, 并与上述结果吻合。Dorn 总结出了这一套测年方法。这样利用已有的 CR 曲线或通过放射性测年, 就可以获得古地貌的形成年龄。

【热释光测年法】thermoluminescence dating techniques (TL) 物质具有受热发光的性质, 是电子在晶格间移动时释放储存能量的结果; 在一定的时距内, 放射性元素 U、Th 和 K 每年提供给晶体的核辐射总剂量是一个定量, 释放的光子数, 即热释光强度与贮能电子累积的时间成正比。因此, 通过测定晶体的热释光强度和每年接受的辐射总剂量, 可计算样品的年龄。这种测年技术称热释光测年法, 测年范围介于数百年到 100 万年。主要适用于受过烧灼或加热后的物质, 被广泛应用于考古研究中。在地质上对于测定因风化作用, 分解和再沉积而形成的各种自然岩石, 矿物的混合物也有效, 特别是其中的石英, 长石都能作为试样。在研究黄土地层的年龄方面, 也取得了较理想的结果。

【光释光测年法】optical stimulated luminescence dating 在热释光基础上发展起来的测年技术。石英等矿物晶体里存在着“光敏陷阱”, 当矿物受到电离辐射而产生的激发态电子被其捕获时就成了“光敏陷阱电子”, 它们可以再次被光激发逃逸出“光敏陷阱”, 重新与发光中心结合再发射出光, 这种光就是光释光信号; 利用这种信号进行测年的技术即光释光法。测年范围介于数百年到 100 万年。

【电子自旋共振测年法】electron spin resonance dating (缩写 ESR) 基于测量某些样品

中不成对电子的数目来测定样品年代的一种物理方法。测年范围介于几百年到几百万年,几乎覆盖了整个第四纪。在地质上可通过测量方解石(贝壳、珊瑚)、磷灰石(骨骼、牙齿)、硫酸盐和磷酸盐等样品来测定其年代。

【宇宙成因核素测年法】 cosmogenic nuclide dating 宇宙成因核素是指来自外层宇宙空间的宇宙射线粒子,通过轰击地球外表物质(包括大气层和地表)使其发生核反应而产生的新核素;宇宙射线直接轰击暴露于地表的岩石而产生的核素称为原地生成核素,常用的原地生成核素包括 ^{10}Be 、 ^{26}Al 、 ^{36}Cl 、 ^3He 等。通过测定岩石中宇宙成因核素浓度,并利用核素生成量和由于剥蚀、放射性衰变而引起的流失量的函数,计算相对应的岩石暴露年龄的物理方法称宇宙成因核素测年法。

【 δ 值】 δ value 样品中某元素的两种稳定同位素的比值相应于某标准样品的相对比值的千分偏差,即

$$\delta = (R_{\text{样}} - R_{\text{标}}) / R_{\text{标}} \times 1000\%$$

式中: $R_{\text{样}}$ 和 $R_{\text{标}}$ 分别为所测样品和标准样品的同位素比值。用 δ 值可反映出样品中同位素比值变化的方向和程度。 δ 值为正值,表示样品较标准富集重同位素, δ 值为负值,表示样品较标准富集轻同位素。 δ 值的绝对值愈大,表明样品偏离标准越大。

【同位素丰度】 isotope abundance 某同位素在该元素中所占的原子数百分比,如 ^{32}S 在陨硫中的丰度为 95.018%。

【同位素组成】 isotopic composition 表示样品中各同位素组成的一种笼统提法。可以指同位素丰度,也可指同位素比值或 δ 值。

【同位素比值】 isotope ratio 某元素中两种同位素丰度之比。如 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 、 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 等。

【同位素效应】 isotope effect 同位素的质量差异引起同位素或同位素化合物的物理、化学性质上的微小变化,导致同位素在各种物理、化学、生物过程中的行为有所不同,称同位素效应。在地质作用中引起同位素分馏的最主要的同位素效应是热力学同位素效应和动力学同位素效应。

【动力学同位素效应】 kinetic isotope effect 物理、化学和生物作用过程中,由于不同同位素组成的分子的运动速度和反应速度不同而使同位素组成发生变化的现象称为动力学同位素效应。就化学动力学同位素效应而言,一般说来,在常温下由轻同位素组成的分子多半比由重同位素组成的分子反应快。因此,如果由不同同位素组成的分子之混合物参加了反应,那么首先形成的那一部分产物必然富集轻同位素,残余物则相应富集重同位素。比如,在硫酸盐的化学还原作用里,在 25~30℃ 的条件下形成的硫化氢比残余硫酸盐富同位素 ^{32}S 可达 2.2%。

【热力学同位素效应】 thermodynamic isotope effect 在同位素交换反应中,由同位素化学性质上的差异引起的同位素分馏称为同位素热力学分馏。在同位素交换反应中,引起反应物发生同位素交换的原因是各同位素在化学性质上的差异,这种差异与含不同同位素物质的热力学参数(自由能、化学势、熵等)有关。

【同位素分馏】 isotope fractionation 一种元素的各种同位素之间由于质量差异引起物理-化学性质的不同,使其在自然界物理的、化学的和生物化学的过程中引起同位素组成的微小的、但可以测量的微小变化,常使某种物质富集较轻的同位素,而另一种物质富集较重的同位素,此现象称为同位素分馏。同位素分馏主要发生在轻稳定同位素中,同位素分馏是稳定同位素地球化学的依据。造成同位素分馏的主要原因是:①同位素交换反应;②动力学同位素效应;③其他物理-化学效应,如蒸发和凝聚、结晶和熔融、吸附和解吸、扩散和热扩散等。例如,在高温下,在 H_2S 和 SO_2 共存的封闭系统中,由于同位素交换反应: $\text{H}_2^{34}\text{S} + ^{32}\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2^{32}\text{S} + ^{34}\text{SO}_2$, 结果使 SO_2 富集了重同位素 ^{34}S , H_2S 富集了轻同位素 ^{32}S 。

【同位素分馏系数】 isotope fractionation factor 同位素分馏过程中,一种分馏物质的同位素比值与另一分馏物质的同位素比值之比。它表示同位素分馏的程度,以 α 表示。在同位素

交换反应中,它与同位素交换平衡常数K的关系为 $\alpha = K^{1/n}$,式中n为参加交换的同位素原子数。对于那些每种反应物分子中只有一个同位素原子参加交换的简单反应来说, $n=1$, $\alpha = K$ 。在一般情况下,同位素分馏系数 α 为温度的函数,得出的关系表达式: $10^3 \ln \alpha = A \times 10^6/T^2 + B$, 式中A、B为常数, T为绝对温度。此式称为分馏方程。 α 随温度而变化,温度愈高, α 愈趋近于1,即分馏程度愈低。如:对于反应 $^{32}\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2^{34}\text{S} \rightleftharpoons ^{34}\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2^{32}\text{S}$ 其分馏系数随温度的变化关系见表:

t/°C	0	25	100	250
α	1.091	1.073	1.050	1.027

【生物同位素分馏】isotope fractionation in biological processes 生物化学过程引起的同位素分馏。动物、植物及微生物在其生活过程中经常与周围介质发生大规模的物质交换,如动、植物的呼吸,光合作用,细菌的新陈代谢等。一般说来,轻同位素比重同位素更容易被吸收和参加新陈代谢。例如,植物在光合作用时主要吸收 ^{12}C , 并与之化合,因此,有机岩中 ^{12}C 的丰度一般较高。生物同位素分馏是一个复杂的过程,其分馏程度一般与新陈代谢的速度成反比。由于这一速度是可变的,因此,由生物分馏造成的同位素组成的变化范围通常较大。

【同位素交换反应】isotope exchange reaction 在不发生一般的化学变化,即反应前后的化学组分及其浓度完全相同的情况下,使不同化合物或不同相分子间发生同位素分布变化的反应。 $aA_1 + bB_2 \rightleftharpoons aA_2 + bB_1$ 及 $mAX_n + nBX_m^* \rightleftharpoons mAX_n^* + nBX_m$ 就是同位素交换反应的两种常用的表示形式。在第一个反应式里,A和B代表某一元素作为公共组分的两种分子,下标1和2分别表示分子只含轻同位素或重同位素,a和b代表参加反应的分子数目。在第二个反应式里, AX_n 和 BX_m 代表以X元素作为公共组分的两种分子,X和X*分别表示轻同位素和重同位素,m和n代表参加反应的分子数目。同位素交换反应是造成同位素分馏的主要原因之一。

【同位素交换反应平衡】isotope exchange reaction equilibrium 同位素交换是一种可逆反应,在 $mAX_n + nBX_m^* \rightleftharpoons mAX_n^* + nBX_m$ 反应中,正向反应速度 $V_1 = K_1 (AX_n)^m \cdot (BX_m)^n$, 逆向反应速度 $V_2 = K_2 (AX_n^*)^m \cdot (BX_m)^n$ (K_1, K_2 分别指正、逆两向反应之速度常数),反应开始时,因反应物同位素浓度积远远大于生成物同位素浓度积,所以正向反应速度远比逆向反应速度大,随反应之进行,正向反应速度愈来愈小,逆向反应速度愈来愈大,当正、逆两向反应速度恰好相等时,反应就达到动态平衡,此种平衡称同位素交换反应平衡。

【同位素交换反应平衡常数】isotope exchange reaction equilibrium constant 当同位素交换反应 $mAX_n + nBX_m^* \rightleftharpoons mAX_n^* + nBX_m$ 达到平衡时,有

$$K = K_1/K_2 = ((AX_n^*)^m \cdot (BX_m)^n) / ((AX_n)^m \cdot (BX_m^*)^n)$$

式中:K称为同位素交换反应平衡常数,它随温度而变化,温度愈高,愈趋近于1。对于每种反应物分子中只有一个同位素原子参加交换的简单反应来说,即上述反应中的m和n均为1时,平衡常数K就等于分馏系数 α 。

【同位素标准】isotope standard 在同位素地球化学研究中,为了便于不同实验室之间数据的对比,有必要建立统一的基准和尺度,为此目的而确定的同位素参考物质叫做同位素标准。同位素标准一般要求具备如下条件:①化学成分均一;②同位素组成恒定,且大致为此同位素天然变化范围的中间值;③样品数量大;④制样和测定方便。已建立的世界通用性稳定同位素标准有:氢和氧——标准平均大洋水(SMOW)及南极标准轻降水(SLAP),碳——美国南卡罗来纳州白垩系皮狄组的美洲拟箭石(PDB),硫——美国亚利桑那州 Diablo 峡谷铁陨石中的陨硫铁(CDT)。

【SMOW】standard mean ocean water 标准平均大洋水氢、氧同位素标准。这是一个假想的标准,以它作为世界范围比较的基点,其“绝对”氢同位素比值被定义为: $D/H = (155.76 \pm 0.10) \times 10^{-6}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = (200.520 \pm 0.43) \times 10^{-6}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = (373 \pm 15) \times 10^{-6}$ 。事实上并不存在SMOW这样一种物质,它是根据水样 NBS-1 定义的: $\alpha(D_{\text{SMOW-NBS-1}}) = 1.050$, $\alpha(^{18}\text{O}_{\text{SMOW-NBS-1}}) = 1.008$ 。NBS-1

是由美国国家标准局(NBS)分发的一个水样,它是用 Potome 河水制成的蒸馏水。相对于 SMOW,其氢同位素比值为: $\delta D_{NBS-1}=-47.6\text{‰}$, $\delta^{18}O_{NBS-1}=-7.94\text{‰}$ 。常用的国际参考标准有: ①GISP(指格陵兰冰盖水), $\delta D=-189.5\text{‰}$, $\delta^{18}O=-24.8\text{‰}$; ②NBS-22(石油), $\delta D=-118.5\text{‰}$; ③NBS-30(黑云母), $\delta D=-65.7\text{‰}$, $\delta^{18}O=5.1\text{‰}$; ④NBS-18(碳酸盐), $\delta^{18}O=+7.2\text{‰}$; ⑤NBS-19(大理岩), $\delta^{18}O=+28.6\text{‰}$; ⑥NBS-20(灰岩), $\delta^{18}O=+26.6\text{‰}$; ⑦NBS-28(石英), $\delta^{18}O=+9.6\text{‰}$; ⑧NBS-127(硫酸钡), $\delta^{18}O=+9.3\text{‰}$ 。中国国家参考标准水样有三个: ①QYTB, $\delta D=-62\text{‰}$; ②GBWE 070016, $\delta D=-5\text{‰}$; ③GBWE 070017, $\delta D=-158\text{‰}$ 。中国国家两个氧同位素参考标准均为石英: ①GBW 04409(山东山阳石英), $\delta^{18}O=+11.12\pm 0.19\text{‰}$; ②GBW(江西浒坑石英) 04410, $\delta^{18}O=-1.72\pm 0.27\text{‰}$ 。

【SLAP】standard light antarctic precipitation 国际原子能委员会(IAEA)1978 年分发的用作同位素标准的水样,它由南极融冰水制得,定义其氢同位素组成为

$$\delta D_{SLAP}=-428\text{‰}, \delta^{18}O_{SLAP}=-55.50\text{‰}$$

【PDB】Pee Dee belemnite 国际碳同位素标准,是美国南卡罗来纳州白垩系皮狄组拟箭石化石,其“绝对”碳同位素比值 $^{13}C/^{12}C=(11237.2\pm 90)\times 10^{-6}$,定义其 $\delta^{13}C=0\text{‰}$ 。尽管 PDB 标准样品已经用完,但对任何样品的碳同位素组成测定结果仍以 PDB 为标准进行报道。常用的国际参考标准有: ①NBS-18(碳酸岩), $\delta^{13}C=-4.43\text{‰}$; ②NBS-19(大理岩), $\delta^{13}C=+2.12\text{‰}$; ③NBS-20(灰岩), $\delta^{13}C=-1.06\text{‰}$; ④NBS-22(石油), $\delta^{13}C=-29.7\text{‰}$; ⑤USGS 24(石墨), $\delta^{13}C=-16.1\text{‰}$ 。中国国家参考标准分别为: ①GBW 04416(大理岩), $\delta^{13}C=+1.61\text{‰}$; ②GBW 04417(方解石), $\delta^{13}C=-6.06\text{‰}$ 。

【CDT】Canyon Diablo troilite 国际硫同位素标准。取自 Canyon Diablo 铁陨石中的陨硫铁(troilite),其“绝对”硫同位素比值 $^{34}S/^{32}S=0.0450045$ 。作为硫同位素标准时,定义 $\delta^{34}S=0\text{‰}$ 。常用国际参考标准有: ①NBS-122(闪锌矿), $\delta^{34}S=+0.3\text{‰}$; ②NBS-123(闪锌矿), $\delta^{34}S=+17.1\text{‰}$; ③NBS-127(重晶石), $\delta^{34}S=+20.3\text{‰}$ 。中国两个参考标准均为 Ag_2S : ①GBW 04414, $\delta^{34}S=-0.07\text{‰}$; ②GBW 04415, $\delta^{34}S=+22.15\text{‰}$ 。

【NBS-28】national bureau of standard-28 美国国家标准局硅同位素标准。国际通用的同位素标准是由国际原子能委员会和原美国国家标准局颁发的, NBS-28 便是其中之一。NBS-28 以石英砂为硅同位素标准,定义其 $\delta^{30}Si=0\text{‰}$ 。在天体化学研究中,也测定 $\delta^{29}Si$ 。早期工作中曾用过 RQS 标准,与 NBS-28 之间的关系为: $\delta^{30}Si_{RQS-NBS-28}=-0.28\text{‰}$ 。

【同位素地质温度计】isotope geothermometer 在稳定同位素交换反应达到平衡时,两种化合物的同位素分馏系数与温度的一般关系式为

$$1000\ln\alpha = A(10^6 \cdot T^{-2}) + B$$

T 为热力学温度, A 和 B 为实验确定的参数,它们随化合物对的不同而变化。因此,可以根据化合物对的同位素分馏测定其平衡温度。目前已应用共生矿物对的同位素分馏作为地质温度计。常用的有方解石-海水、石英-磁铁矿等氧同位素温度计和硫酸盐-硫化物、方铅矿-闪锌矿等硫同位素温度计,见表。

矿物对氧同位素计温方程

矿物-矿物	A	B
石英-磁铁矿 ⁺	+5.57	0
石英-斜长石	+0.97-1.4β*	0
石英-白云母	+2.20	-0.60
斜长石-白云母	+1.23-1.04β	-0.60
斜长石-辉石	+1.70-1.04β	0
斜长石-橄榄石	+2.90-1.04β	0
斜长石-石榴子石	+1.91-1.04β	0
斜长石-角闪石	+2.187-1.04β	-0.30
斜长石-黑云母	+2.270-1.04β	-0.60
斜长石-钛铁矿 ⁺	+4.32-1.04β	0
斜长石-磁铁矿 ⁺	+4.60-1.04β	0
辉石-橄榄石	+1.24-1.04β	0
辉石-石榴子石	+0.20-1.04β	0

*B 为长石中钙长石的摩尔分数, % (据Bottinga, 1975 and Javoy, 1977)

硫同位素温度计

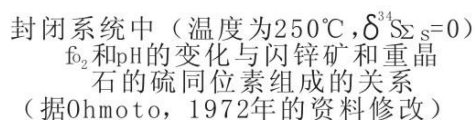
共存相: a-b	计温公式	误差/°C	
		1	2
硫酸盐-黄铜矿 ⁺	$t = \frac{2.85 \times 10^3}{(\Delta \pm 1)^{1/2}} \quad (t > 400^\circ\text{C})$	±25*	±5*
	$t = \frac{2.30 \times 10^3}{(\Delta - 6 \pm 0.5)^{1/2}} \quad (t < 350^\circ\text{C})$	±10	±5
硫酸盐-黄铁矿 ⁺	$t = \frac{2.76 \times 10^3}{(\Delta \pm 1)^{1/2}} \quad (t > 400^\circ\text{C})$	±25*	±5*
	$t = \frac{2.16 \times 10^3}{(\Delta - 6 \pm 0.5)^{1/2}} \quad (t < 350^\circ\text{C})$	±10	±5
黄铁矿 ⁺ -方铅矿 ⁺	$t = \frac{(1.01 \pm 0.04) \times 10^3}{\Delta^{1/2}}$	±25	±20
闪锌矿 ⁺ -方铅矿 ⁺ (磁黄铁矿 ⁺)	$t = \frac{(0.85 \pm 0.03) \times 10^3}{\Delta^{1/2}}$	±20	±25
黄铁矿 ⁺ -黄铜矿 ⁺	$t = \frac{(0.67 \pm 0.04) \times 10^3}{\Delta^{1/2}}$	±35	±40
黄铁矿 ⁺ -磁黄铁矿 ⁺	$t = \frac{(0.55 \pm 0.04) \times 10^3}{\Delta^{1/2}}$	±40	±55

1. 由于方程(在t=300°C时)误差而引起的计算温度的误差;

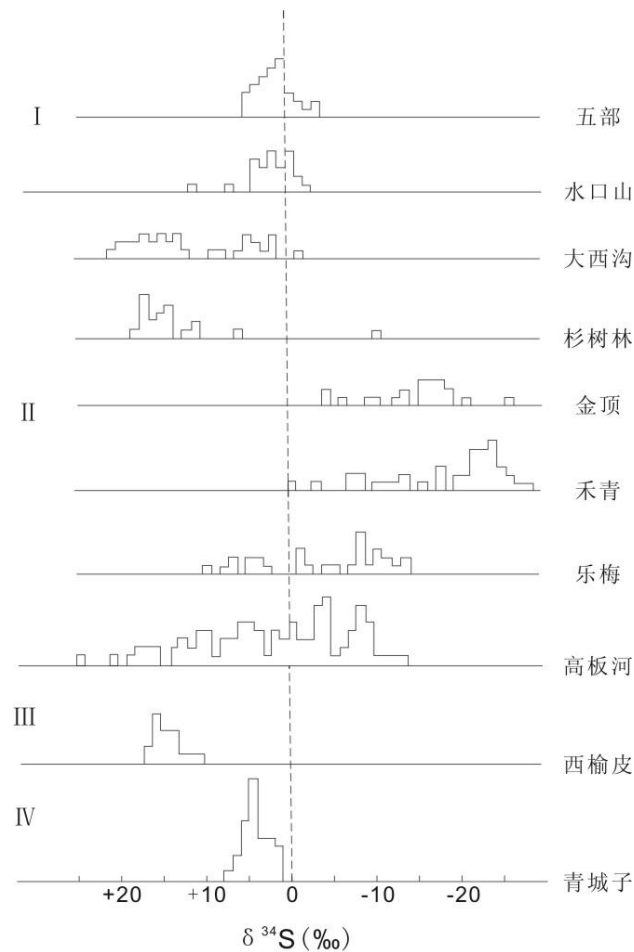
2. 由于Δ值分析误差±2‰ (在t=300°C时)而引起的计算温度误差。

*在温度为400°C时的计算温度误差 (据大本等, 1979)

【同位素组成等值线图】 plot of isotope composition contours 将δ 值相等的点连成线, 以表示同位素组成变化规律的图。这种图可以用地形图或地质图为背景, 表示同位素组成的空间变化。也可以用某两种物理化学参数为坐标绘制(如 pH-T, Ph- f O₂, f O₂- f S₂), 表示这些参数条件对同位素组成的影响(见图)。图中曲线为δ³⁴S 等值线, 表示系统中矿物-流体达成了硫同位素平衡。在地质条件所允许的 fO₂、pH 范围内, 闪锌矿的δ³⁴S 在-24‰~+5.8‰之间变化(见图的中部及右下部曲线所表示), 重晶石的δ³⁴S 在0~+24.2‰间变化(图中左上部曲线所示), 在低 fO₂、低 pH 区间(图左下部位), 硫化物的δ³⁴S 值接近于δ³⁴S_{ΣS}, 对 fO₂、pH 的变化不敏感。在高 fO₂ 区间, 物相主要为硫酸盐, 矿物的δ³⁴S 与δ³⁴S_{ΣS} 差别很大, fO₂、pH 小的变化都可引起硫化物成硫酸盐的硫同位素组成大的改变。



【同位素组成频率图】 frequency distribution diagram of isotope composition 以 δ 值为横坐标, 出现的频率(样品数或样品百分数)为纵坐标, 表示地质体中同位素成分分布特点的图。不同类型矿床的频率分布图有所不同(见图)。例如非平衡或接近平衡过程(生物作用, 地表风化等)形成的产物往往是杂乱的分布, 展布范围很广。而平衡过程(岩浆、热液、化学沉积)所形成的产物, 往往有一个峰值, 展布范围窄小。因此, 频率分布图可以作为研究地质作用的一种图解方法。



某些铅锌矿床的硫同位素组成频率分布图
(据涂光炽, 1984)
I. 内生铅锌矿床; II. 沉积-改造铅锌矿床; III. 沉积-变质-混合化铅锌矿床; IV. 沉积-变质-岩浆气液叠加铅锌矿床

【同位素省】 isotopic province 以特定的同位素组成为特征, 并存在同位素地球化学边界的地块称为同位素省, 如太平洋同位素省、印度洋同位素省、华北同位素省、华夏同位素省等。

【同位素地球化学边界】 isotopic boundary, isotopic geochemical boundary 两个地质块体之间结合部位出现相同类型的岩石同位素组成存在显著差异的地带称为同位素(地球化学)边界。目前 Pb、Sr、Nd 同位素已广泛用于研究同位素(地球化学)边界, 以大洋板块、古老克拉通和板块缝合线为主要研究对象。同位素(地球化学)边界提供了块体结合的深源信息。如太平洋-印度洋同位素地球化学边界, 华夏-扬子同位素地球化学边界等。

【同位素古温度测定】 isotopic paleothermometry 主要利用海生动物碳酸盐骨骼和壳体的氧同位素组成确定古海洋温度的方法。古海洋中进行着海水与碳酸盐间的氧同位素交换反应: $\text{H}_2^{18}\text{O} + \text{HCO}_3^{16}\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2^{16}\text{O} + \text{HCO}_3^{18}\text{O}_3$, 当交换反应达到平衡时, 其平衡常数与温度有确定的关系。因此, 可利用碳酸盐的 ^{18}O 含量确定当时的温度, 温度愈低, 碳酸盐中 ^{18}O 含量愈高。使用同位素测定古温度必须满足下列条件: ①碳酸盐与水之间达到同位素交换平衡; ②从沉积时起, 碳酸盐的氧同位素组成必须保持不变; ③碳酸盐的固体扩散、白云岩化、溶解和再沉积以及变质作用都会改变氧同位素组成, 影响测定的精度, 因此不能选取有这些现象的样品。对古温度测定最适合的是腕足类、头足类和多数有孔虫, 珊瑚和棘皮动物不适合, 呼吸空气中氧气的动物的碳酸盐骨骼也不适合, 因为空气氧的同位素组成不同于水。这种方法适合测定从侏罗纪到现代的海

水盆地的温度。由于淡水的 ^{18}O 组成变化很大，一般不能用淡水中沉积的碳酸盐来测古温度。

【北半球参考线】 northern hemisphere reference line (NHRL) 哈特 (S. Hart, 1984) 根据北半球洋中脊玄武岩的铅同位素组成，建立了北半球 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 与 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 之间的相关回归线，反映北半球上地幔的铅同位素组成特征，称为北半球参考线，即：

$$(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{NHRL}} = 15.627 + 1.209 \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$$

$$(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{NHRL}} = 13.491 + 0.1084 \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$$

【DUPAL 异常】 DUPAL anomaly 由于印度洋和南太平洋部分地区洋中脊玄武岩的铅、锶同位素组成明显高于北半球洋中脊玄武岩，位于北半球参考线以上，哈特 (S. Hart) 把这种南半球同位素异常特征称为 DUPAL 异常 (用这种异常首先报道者杜普雷 (Dupre) 与阿莱格 (C. J. Allegre) 两人名字的第一个音节) 组成。DUPAL 异常可用同位素相对偏差量来定量描述，即

$$\Delta \text{Sr} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - 0.7030) \times 10^4$$

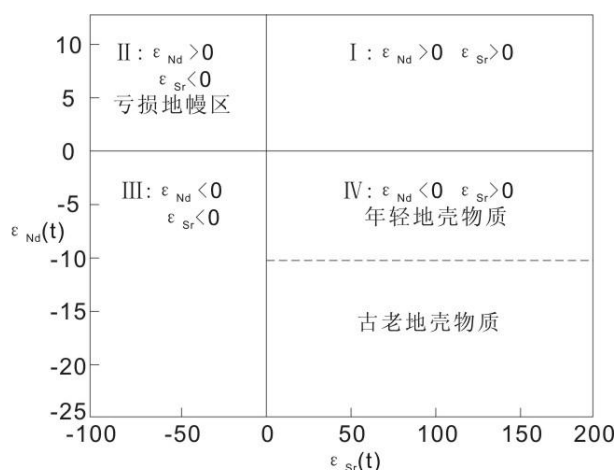
$$\Delta ^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = [^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - (^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{NHRL}}] \times 100$$

$$\Delta ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = [^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{NHRL}}] \times 100$$

【印度洋型同位素特征】 Indian Ocean type isotopic signature 由于 DUPAL 异常主要出现在印度洋，并且印度洋与太平洋的洋中脊玄武岩在 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 相同的情况下，印度洋比太平洋具明显低的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ，结合铅、锶、钕同位素的综合特征，许多学者提出了一个更合理的名词：印度洋型同位素特征，反映了印度洋域 (更广泛地还包括特提斯域) 地幔的化学组成特征。

【澳大利亚-南极洲急变带】 Australia Antarctic discordance (AAD) 出现在大洋洲与南极洲之间，在东经 126.7° 、南纬 49.5° 附近的洋中脊玄武岩中存在着明显的同位素地球化学边界，它标志着印度洋域与太平洋域地幔之间的结合边界，AAD 是大洋中同位素地球化学边界研究最详细的地区。

【钕-锶同位素示踪】 Nd-Sr isotopic tracing 由于 Sm-Nd 与 Rb-Sr 同位素体系的母、子体元素在化学性质上存在很大差别，根据 Nd-Sr 同位素 ($\epsilon_{\text{Nd}}(t) - \epsilon_{\text{Sr}}(t)$) 相关作图，可以更确切地判别成岩成矿物质源区。Nd-Sr 同位素相关作图以原始地幔组分为原点 (右图)。当数据位于第二象限，表明源区是亏损地幔区；位于第一象限表明与加入了洋壳的俯冲带地幔源有关，位于第四象限则源区与陆壳有关；而位于第三象限则源区涉及深变质的下地壳。



$\epsilon_{\text{Nd}}(t) - \epsilon_{\text{Sr}}(t)$ 图解

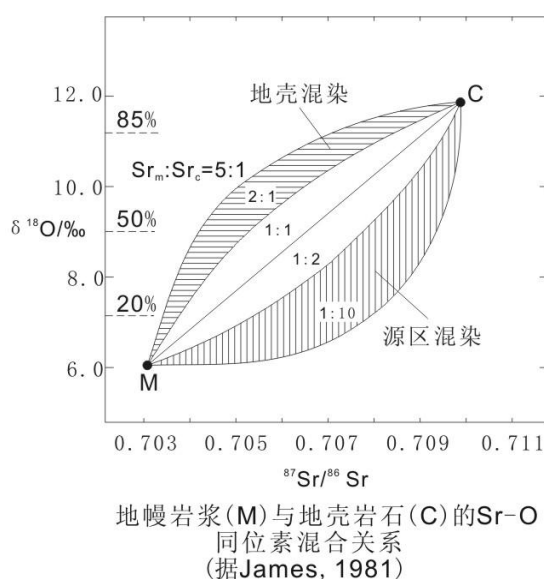
【多元同位素体系拓扑图解】 topology in isotopic multispace 根据一组样品 (m 个) 的 n 个同位素比值分析数据，并把不同变化范围的同位素比值调整到相同变化范围后，建立数据矩阵和计算特征向量，在多维同位素空间作图，称为多元同位素体系拓扑图解。多维空间拓

扑图解能更有效地区分不同的数据群及其相互关系，示踪它们的源区和区别端元组成。

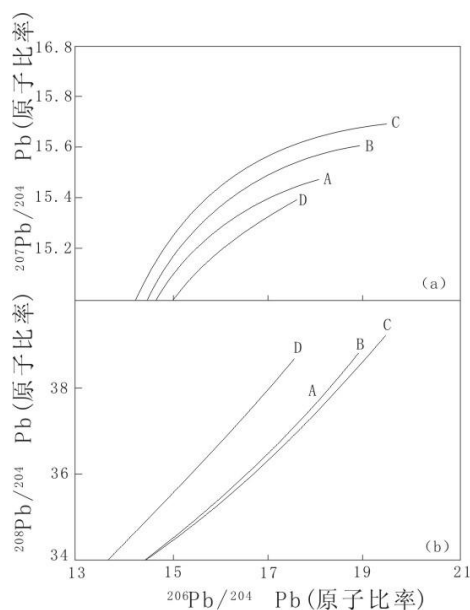
【同位素混合模式】 isotope mixing model 当一个混合体系派生于两个以上源区混合时，根据这二个以上源区某元素的浓度及其同位素比值则可以描述混合体系该元素及其同位素比值的变化规律。这一相关模式称为同位素混合模式。在二元混合的情况下有以下关系：

$$I^1 = k + m \cdot 1/C^1; k_1 I^1 + k_2 I^1 I^2 + k_3 I^2 + k_4 = 0$$

式中： C^1 、 I^1 为混合体系中元素 1 的浓度及其同位素比值， I^2 为混合体系中元素 2 的同位素比值； k 、 k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 与 m 为二个源区中元素 1 与 2 的浓度及其同位素比值有关的常数。因此根据体系中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 对 Sr 含量倒数作图是否存在线性关系，可以判别该体系是否为二元混合体系；二元混合体系的 $\text{Sr}-\text{O}$ 同位素之间应存在双曲线关系(见图)，氧在地幔岩浆和地壳岩石中的含量几乎相等，但岩浆与地壳的 $\text{Sr}_m:\text{Sr}_c$ 比值可以有很大变化。当 $\text{Sr}_m:\text{Sr}_c$ 比值大于 2:1 时，对应于岩浆上升过程中受到地壳混染；当 $\text{Sr}_m:\text{Sr}_c$ 比值小于 1:2 时，对应于源区混合(相当于俯冲板块进入地幔发生混合产生混熔岩浆)。图中百分数代表地壳组分的质量分数。



【铅构造模式】 lead tectonic model 将地球外层的硅酸盐体系分为地幔、下地壳、上地壳和造山带四个子体系。地幔与地壳岩浆活动形成造山带，造山带则不断分解形成新的上地壳和下地壳，并有部分物质返回地幔。根据假设的 11 个造山旋回，以及物质循环质量分配比例和元素富集因子，应用差分方程计算出地幔(A)、下地壳(D)、上地壳(C)和造山带(B)中铅同位素比值随时间的演化曲线(如图所示)，称为铅构造模式。铅构造模式为应用铅同位素组成示踪成矿物质来源提供了一定依据。

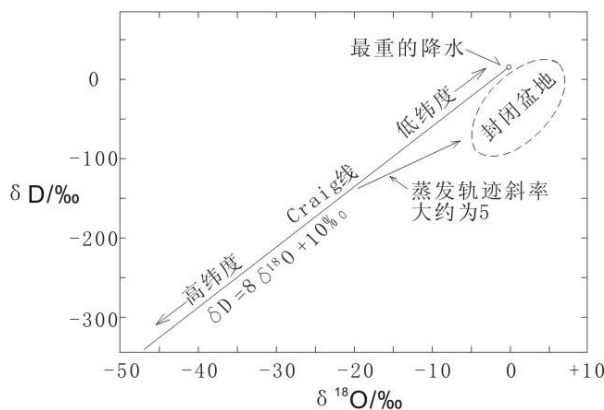


铅同位素演化曲线图

a. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ Pb相关;
b. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ Pb□□

【多重扩散域模式】multiple diffusion domain model (MDD) 一个用于描述氩在钾长石中扩散的数学模型，认为扩散过程受多重扩散线径的“晶包单元”控制。该理论在解释钾长石年龄谱并用于地质体隆升历史方面有好的效果，但 MDD 的物理意义不很清楚，因此受到质疑。

【大气降水线】meteoric water line (MWL) 全球或特定区域大气降水氢-氧同位素组成之间的线性相关线称大气降水线。Rozanski 等(1993)通过全球 IAEA 网站对世界各地 206 个样品分析得到全球大气降水线表达式为 $\delta D = (8.17 \pm 0.06)\text{‰} \delta^{18}\text{O} + (10.56 \pm 0.65)\text{‰}$ 。



大气降水同位素组成的维度效应

【大气降水同位素组成纬度效应】latitude isotope variation of meteoric water 水分子经过反复多次的蒸发—凝聚分馏作用，使内陆及高纬度区雨、雪集中了最轻的水，而在低纬度大洋中出现最重的降水，同时， δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 平行变异，此现象称为大气降水同位素组成的纬度效应。克雷格(Craig 1961)统计不同纬度的大量大气降水样品的氢、氧同位素成分获下列统计关系式： $\delta D = 8\delta^{18}\text{O} + 10\text{‰}$ (式中系数和常数都不是恒定不变的，随研究的发展将会有所修正。)并作图，图中直线称为克雷格线，又称大气降水线。内陆蒸发盆地水因过度的蒸发凝聚分馏而加重，且地表水因与岩石的同位素交换作用而偏离 Craig 线，以斜率为 5 的直线与 Craig 线相交，交点反映该盆地的纬度。

【碳酸盐-水地质温度计】calcite water geothermometer 根据 Urey 的理论发展起来用碳酸盐-水之间 $\delta^{18}\text{O}$ 差 ($\Delta_{\text{cal-water}}$) 来计算古温度的方法为碳酸盐-水地质温度计。公式为

$$\{T\}_c = 16.9 - 4.2\Delta_{\text{cal-water}} + 0.13\Delta_{\text{cal-water}}^2$$

【富集地幔端元 I 与 II】enriched mantle I and II (EMI and EMII) 在地幔源中通过俯冲带加入了大陆地壳物质(沉积物)形成的高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (>0.7050)$ ，低 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} (\epsilon_{\text{Nd}} < 0)$ 地幔源称为富集地幔端元，其中 EMI 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \cong 0.7055$ ， $\epsilon_{\text{Nd}} \cong -6$ ， $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \cong 17.8$ ；EMII $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \cong 0.7073$ ， $\epsilon_{\text{Nd}} \cong -0.5$ ， $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \cong 19.1$ 。关于为什么形成两个富集地幔端元，尚无满意的解释。

【流行地幔端元】prevalent mantle (PREMA) 洋岛与洋中脊玄武岩的铅、锶、钕同位素组成确定了 5 个地幔源演化趋向。这五个地幔趋向存在一个公共的端元 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \cong 0.7035$ ， $\epsilon_{\text{Nd}} \cong +5$ ， $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \cong 19.2$)，被称为 PREMA。它明显区别于原始地幔。

【亏损地幔端元】depleted mantle (DMM) 根据亏损型洋中脊玄武岩 (MORB) 的同位素组成所确定的一个地幔端元，称为亏损地幔端元，其同位素组成为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \cong 0.7025$ ， $\epsilon_{\text{Nd}} \cong +11$ ， $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \cong 17.5$ 。

【高 μ 地幔端元】high- μ mantle (HIMU) 一个以海里纳 (St. Helena) 岛的洋岛火山岩同位素组成为代表，以高铅同位素比值为典型特征 ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \cong 21.5$) 的地幔端元称高 μ 地幔端元。它的源区有很高的 U/Pb 比值，可能加入了 Pb 已被淋漓去的俯冲洋壳。

【铅同位素地球化学】lead isotope geochemistry 自然界铅由 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 4 个稳定同位素组成，它们的丰度分别为 1.4%、24.1%、22.1% 和 52.4%。其中 ^{204}Pb 是非放射成因的， ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 是由 ^{238}U 和 ^{235}U 、和 ^{232}Th 3 个天然放射性同位素经过一系列 α 、 β 衰变后最终形成的稳定同位素。铅同位素地球化学主要用于研究含放射性元素极低的矿物或岩石中的铅同位素组成。这些铅同位素组成自矿物或岩石形成之后不再发生变化，即不再有放射成因铅的加入，此类铅叫做普通铅。根据普通铅的演化历史和源区性质可分为单阶段铅和多阶段铅。单阶段铅是指封闭体系中铅同位素组成保持恒定。如果一组样品是同源的，那么它们的铅同位素比值如 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 等应该是相同的。多阶段铅是指开放体系中普通铅同位素组成的变化，这种铅曾与具有不同 U/Pb、Th/Pb 比值的体系伴生过，而且铅在这些体系中存在的时间也各异，因此，铅同位素比值就会发生相应的变化。为追索这种铅的复杂历史，已建立了多种数学模式。通过铅同位素地球化学研究，不仅可以确定成矿时代或模式年龄，而且还可判断成矿物质来源、矿床成因等。例如根据铅同位素组成及其特点，认为成矿产物的来源可分为幔源、壳源和混合来源。 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 比值(称 μ 值)高的铅来自上地壳，低 μ 值的铅来自下地壳或上地幔。造山带(岛弧)铅被认为是地壳铅与地幔铅混合的结果。再如，矿床是单成因还是多成因、成矿物质是单一来源还是多种来源等问题均可利用铅同位素比值来判断。

【铅同位素增长线】growth curve of Pb isotope 地球或各层圈中 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 按一定的 μ 值随时间增长的曲线称铅同位素增长线。

【地幔趋向线】mantle array 一条由洋中脊和洋岛玄武岩确定地幔 Nd-Sr 同位素的相关线称为地幔趋向线。它通过亏损地幔端元 ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.51315$ ， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \cong 0.7025$) 和原始地幔组成点 ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.51264$ ， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.7045 \sim 0.7050$)。

【原始地幔同位素组成】primitive mantle isotope (PM) 又称主体硅酸盐地球 (bulk silicate earth (BSE))。一个未分异出地壳的原始地幔(假设被保存下来)所具的同位素组成称为 PM 或 BSE。它是参考球粒陨石的同位素组成和地幔趋向线，原始地幔的现代同位素组成被推测为 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.51264$ ， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.7045 \sim 0.7050$ ， $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=17.35 \sim 17.50$ 。

【普通铅】common lead; ordinary lead 不含铀、钍或铀、钍含量很低的岩石和矿物中的铅，如方铅矿、黄铁矿、钾长石等。普通铅实际上是原始铅(地球形成最初时刻存在的铅)与该岩石或矿物形成之前积累的放射成因铅的混合物、它们的同位素组成除了与其形成时间有关外，还与其源区 U/Pb 和 Th/Pb 值有关。因此，普通铅同位素组成的变化主要发生在岩石或矿物形

成之前。在岩石或矿物形成以后,由于其中铀、钍含量很低,因而不会有较明显的放射成因铅的增长。也就是说其铅同位素组成基本保持不变,它记录的是岩石、矿物形成时的铅同位素组成。

【放射成因铅】radiogenic lead 岩石、矿物中,由铀、钍放射性衰变产生的 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 。在同位素地质年龄测定中,它们是铀-钍-铅法的主要研究对象。

【原生铅】primary lead 地球物质形成前,在宇宙原子核合成过程中,与其他元素同时形成的铅。其特点是同位素组成中 ^{204}Pb 含量高。它的准确同位素组成现还不清楚。

【原始铅】primordial lead 地球形成的最初时刻所存在的铅。其同位素组成相当于原生铅同位素加上自元素形成到地球形成初期这段时间内所积累的放射性成因铅。人们通常把铁陨石中铅的同位素组成作为原始铅的同位素组成。Canyon Diablo 铁陨石的铅同位素组成为: $^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}=9.307$, $^{207}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}=10.294$, $^{208}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}=29.49$ 。

【初始铅】initial lead 指的是矿物和岩石结晶时进入到矿物和岩石中的铅,其铅同位素组成等于原始铅同位素组成加上从地球形成到矿物、岩石结晶时这段时间内所积累起来的放射成因的铅。

【现代铅】modern lead 相当于太平洋现代软泥中锰结核和红粘土铅同位素组成的铅,其同位素组成为: $^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}=18.93$, $^{207}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}=15.72$, $^{208}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}=38.80$ 。

【矿石铅】ore lead 铅矿石和含铅矿物中所含的铅。

【正常铅】normal lead 又称单阶段铅。为普通铅之一,它是岩石和矿物中 U/Pb、Th/Pb 比值与地壳平均值相似的任何形式的铅,其铅同位素组成模式年龄与含铅矿物、岩石地质年龄一致。

【异常铅】anomalous lead 相对正常铅而言。岩石和矿物形成之后,处于 U/Pb 和 Th/Pb 比值较高的环境中,有后生的 U、Th 衰变子体铅同位素叠加,致使 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 的丰度超过正常的增长速度。为此,异常铅的特征是除了与正常铅的特征不相吻合外,还显示了:①偏离单阶段增长曲线,呈线性排列,②因单阶段模式年龄计算时出现负值年龄。

【铀铅】uranium lead 铀系母体同位素 ^{238}U 衰变的最终产物,质量数为 206 的铅,常用 ^{206}Pb 表示。

【钍铅】thorium lead 钍系母体同位素 ^{232}Th 衰变的最终产物,质量数为 208 的铅,常用 ^{208}Pb 表示。

【钍铀铅】actino uranium lead 钍铀系母体同位素 ^{235}U 衰变的最终产物,质量数为 207 的铅,常用 ^{207}Pb 表示。

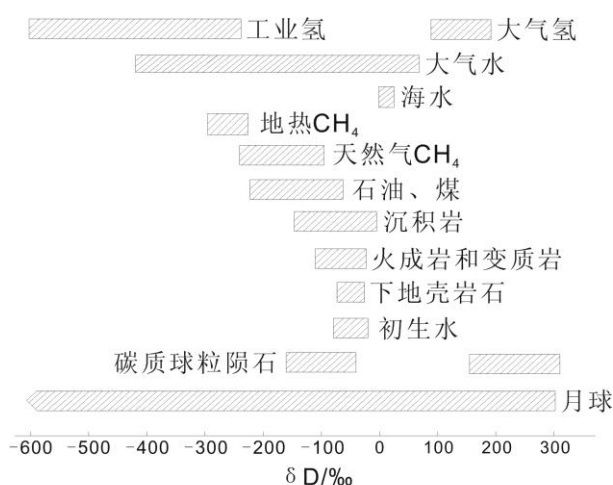
【普通锶】common strontium 不含铷的岩石和矿物中所含的锶或含铷的矿物或岩石形成时从介质中捕获的锶。对后一类矿物或岩石而言,它就是该矿物或岩石的初始锶。

【放射成因锶】radiogenic strontium 岩石和矿物中 ^{87}Rb 经 β^- 衰变产生的 ^{87}Sr 同位素地质年龄测定中,放射成因的 ^{87}Sr 铷-锶法的主要研究对象。

【氢同位素】hydrogen isotope 氢元素的原子序数为 1,相对原子质量为 1.0079,在自然界有 3 种同位素形式存在,即 ^1H 氕(H), ^2H 氘(D), ^3H 氚(T),相对丰度分别为 99.985%,0.015%和 10^{-18} 。其中前 2 者为稳定同位素, ^3H 为放射性同位素,其半衰期为 12.26 年。氢以 H_2O 、OH $^-$ 、 H_2 及 CH_4 等形式遍布地壳各处,乃至地幔深处。氢同位素组成(δD)在自然界的变化大致如下:海水(显生宙及近代) $0\pm(\%)$,大气降水 $+50\%\sim+450\%$,沉积岩 $-25\%\sim-150\%$,花岗质岩石(不包括蚀变岩石) $-50\%\sim-120\%$ 。

【氢同位素地球化学】hydrogen isotope geochemistry 氢的同位素组成用 δD 表示, δD 的标准采用 SMOW。天然物质中 δD 值的分布如图所示。由图看出,地球物质中大气水(雨水)的 δD 变化范围最大,由 $-500\%\sim+50\%$;而月球物质的 δD 变化范围更大,由 $-917\%\sim+303\%$ 。 δD 之天然含氢物质的 δD 值所以变化范围大,主要是由于 ^1H 和 ^2H 的相对质量差别最大,为

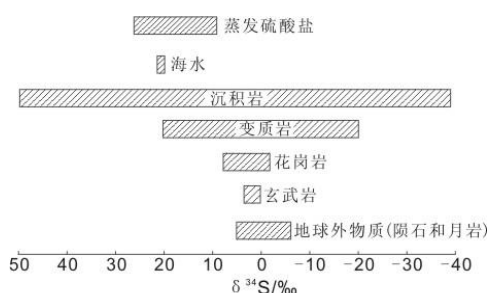
100%，因而同位素分馏更显著。在天然矿物中，氢仅存于一些含水矿物中，如云母类、闪石类等。在水圈和生物圈中氢广泛分布，甚至可达地幔的深度。实验研究表明，在温度 400～800℃条件下，含水矿物中 D 由高到低的顺序是白云母>金云母>角闪石>黑云母。据实验和计算，Al-OH (羟基)键的矿物显著富 D，而 Mg-OH 键矿物所含 D 比 Al-OH 键矿物少 6%，Fe-OH 键矿物所含 D 比 Al-OH 键矿物少 70%，这就是说，含羟基(OH)矿物间氢同位素的分馏作用也是 Al、Mg、Fe 含量的函数。一些含水矿物与水之间的氢同位素交换速度按下列顺序增加：白云母<角闪石<黑云母≤硬水铝石<黝帘石<绿帘石<水铝石。当粘土矿物颗粒小于 44 微米时，在 100～200℃温度之间蒙脱石的交换速度比伊利石与高岭石高 3～5 倍。当温度低于 100℃时，粘土矿物与水的氢同位素交换速度很低，甚至难以进行模拟试验。这些情况说明氢同位素的分馏受矿物组分、结构、颗粒大小等诸多因素的影响。在确定成矿热液来源和矿床成因方面氢同位素经常与氧同位素资料相结合应用，可以提供重要的信息。氢同位素在地质测温中的应用正在探索中。



天然含氢物质的 δD 值

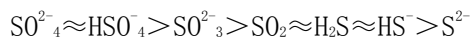
【硫同位素】sulfur isotope 硫元素相对原子质量为 32.066，硫有 4 个稳定同位素： ^{32}S ， ^{33}S ， ^{34}S 和 ^{36}S ，其丰度值分别为 95.02%，0.75%，4.21%和 0.02%。还有一个放射性同位素 ^{35}S ，其半衰期为 88 天。在自然界 $\delta^{34}\text{S}$ 的总变化范围为 -65‰～120‰，其中 98% 的样品，落在 -40‰～40‰ 范围内。最重的硫酸盐大于 +90‰，最轻的硫化物低至 -65‰。硫几乎出现在各种天然物质中。 $\delta^{34}\text{S}$ 变化的一般特点为：①除碳质球粒陨石以外，陨石硫同位素组成变化很稳定，约为 $0\text{‰} \pm 1\text{‰}$ 。超基性岩、基性岩及有关矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围也很窄，与陨石硫一致；②随着岩石酸度增加， $\delta^{34}\text{S}$ 的绝对值增加，变化范围增大；③现代海洋硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 相当稳定，为 $20.0 \pm 0.5\text{‰}$ 。海相蒸发岩，为 9‰～32‰；④沉积岩中的硫化物、石油和煤中硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 多为负值，且变化范围大。

【硫同位素地球化学】sulfur isotope geochemistry 硫同位素组成以 $\delta^{34}\text{S}$ 表示，标准采用 CDT。自然体系 $\delta^{34}\text{S}$ 的分布如图所示。

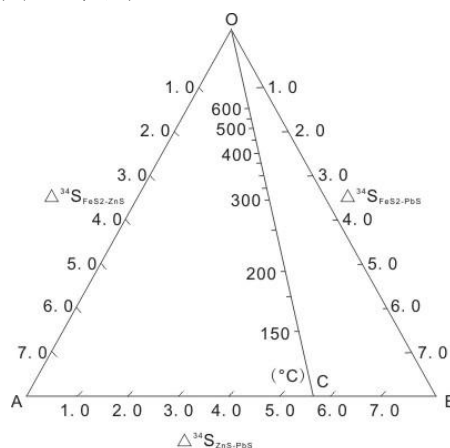


自然体系硫同位素组成
(据 Hoefs, 1980)

由图看出，沉积岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围最大。沉积岩石含硫化合物包括硫酸盐、硫化物、自然硫和有机硫，由于低温分馏和生物同位素效应， $\delta^{34}\text{S}$ 很分散，最轻的硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 为-65‰，最重的硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 为+95‰，变化范围达160‰。硫可以呈多种价态(如 S^{2-} 、 S_2^{2-} 、 S^0 、 S^{4+} 和 S^{6+} 等)出现于含硫化合物中。不同价态含硫原子团富集 ^{34}S 的能力不同，即由高价到低价 $\delta^{34}\text{S}$ 依次降低，其顺序为：



表明在同位素交换平衡条件下， ^{34}S 倾向富集在具有较强硫键的化合物中。硫化物- H_2S 达到平衡时，硫化物中 $\delta^{34}\text{S}$ 富集的顺序是辉钼矿>黄铁矿>闪锌矿(磁黄铁矿)>黄铜矿>铜蓝>方铅矿>辰砂>辉铜矿(辉锑矿)>辉银矿。



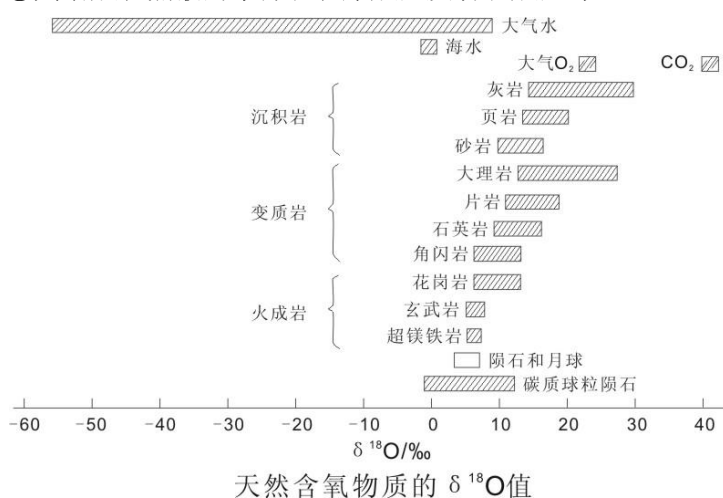
黄铁矿-闪锌矿-方铅矿体系硫
同位素温度计
(J. W. Smith等, 1977)

在地表条件下，微生物的还原作用会产生明显的硫同位素分馏，是 $\delta^{34}\text{S}$ 变化的重要因素之一。硫同位素的地质应用：①硫同位素地质温度计(参见“同位素地质温度计”条)。可分为共生硫化物矿物对计温法(如黄铁矿-闪锌矿)、共生硫酸盐-硫化物计温法(如重晶石-闪锌矿)和3种共生硫化物体系计温法(见黄铁矿-闪锌矿-方铅矿体系硫同位素温度计图，如果共生的 FeS_2 、 ZnS 、 PbS 形成于同样的温度条件，则它们的投影点应落在图中OC直线上，表明它们之间硫同位素组成达到平衡。OC线用最小二乘法求得的，沿OC线可获得硫同位素平衡温度，提高了测温精度)。其温度灵敏度的顺序是：硫酸盐-硫化物>黄铁矿-方铅矿>闪锌矿-方铅矿>黄铁矿-黄铜矿>黄铁矿-闪锌矿。②判断热液硫化物矿床成因及其硫源。③判别有机矿产的形成机理，如判断煤中的有机硫是与淡水硫酸盐还是与海水硫酸盐的还原作用有关，以及判断石油的源岩及其古环境等。

【锶同位素地球化学】strontium isotope geochemistry 自然界锶有4个稳定的同位素 ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 和 ^{88}Sr 。它们的丰度分别为0.56%、9.86%、7.00%和82.58%。锶还有两个放射性同位素 ^{89}Sr 、 ^{90}Sr ，其半衰期分别为52天、28.1年。其中 ^{87}Sr 是 ^{87}Rb 经过一次 β^- 衰变形成的稳定同位素。因而 ^{87}Sr 的丰度取决于含铷矿物和岩石中的 Rb/Sr 比值和年龄。而 $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 和 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 丰度比值是恒定的，分别为0.068和0.1194。 ^{87}Sr 的相对丰度通常以 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 来表示，一般假定初始地球物质具有均匀而相似的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值，随地球物质的化学分异，导致其中 Rb/Sr 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的变化。这些变化反映了不同地质体和天体(陨石、月岩等)的成因、形成条件及其演化机理。目前将玄武质富钙无球粒陨石(BABI)的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值($0.698\,990 \pm 0.000\,047$)作为地球形成时的初始比值。硅铝质地壳富Rb，地幔亏损Rb，地壳的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高于地幔，其平均值分别为 0.718 ± 0.020 和 0.704 ± 0.002 。根据 Rb/Sr 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值及其地球化学特点，不仅可以计算陨石、月岩和地球的年龄，而且还可以作为陨石、月岩分类的依据；判断火成岩是壳源还是幔源；区分火山岩的不同形成环境，如区分海洋拉斑玄

武岩、海岛玄武岩、岛弧火山岩和大陆火山岩；判别海相和非海相成因的岩石等。

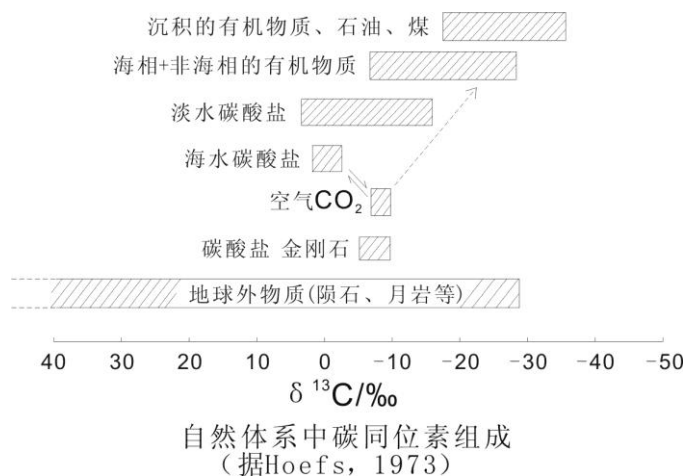
【氧同位素地球化学】oxygen isotope geochemistry 自然界氧有 3 个稳定同位素： ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O ，它们的丰度分别为 99.762%、0.038% 和 0.200%。氧同位素组成以 $\delta^{18}\text{O}$ 表示，标准采用 SMOW。还有一个放射性同位素 ^{15}O ，其半衰期为 124 秒。天然含氧物质中 $\delta^{18}\text{O}$ 的分布如图所示。大气水的 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化范围最大，为 +10‰~ -55‰，极地粒雪的 $\delta^{18}\text{O}$ 最低；大气二氧化碳的 $\delta^{18}\text{O}$ 最高，可达 +41‰。所以天然物质中 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化幅度约 100‰。含氧矿物在自然界分布相当广泛，主要造岩矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化具有明显的顺序性，与岩浆结晶分异顺序一致，即由孤立岛状四面体的橄榄石到链状辉石、层状云母和架状的长石、石英， $\delta^{18}\text{O}$ 依次增高，这主要与矿物的晶体化学性质有关。根据同位素分馏理论，硅酸盐矿物中阳离子与氧的结合键愈短，键力愈强，振动频率愈高，则 ^{18}O 愈富。石英中 Si-O 键在硅酸盐结构中是最强的；此外，与温度有关，因为超基性、基性原始岩浆处于很高温度状态，同位素分馏作用减弱，随岩浆温度的降低，同位素分馏作用增强，岩浆中 ^{18}O 含量相对增高。因此，从超基性岩到酸性岩 $\delta^{18}\text{O}$ 明显增高，其变化范围为 5‰~13‰。对于非正常火成岩，则须考虑岩浆或固结岩石与周围物质间的相互作用。沉积岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化范围大，为 10‰~30‰。其中砂岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 最低，为 10‰~16‰；页岩其次，为 14‰~19‰；石灰岩最高，为 22‰~36‰。变质岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 一般介于火成岩和沉积岩之间，为 6‰~25‰。变质岩的氧同位素组成可提供有关原岩性质、变质温度、变质流体的来源和同位素交换程度等方面的信息。氧同位素的地质应用最广泛，包括：①氧同位素地质温度计，在氧同位素地质温度计中，石英-磁铁矿矿物对是最灵敏的。②古海洋温度计，通过测定生物化石碳酸盐壳层与水之间的氧同位素组成来确定古海洋的温度。③判断成矿热液的来源和矿床成因及岩石成因等。



【碳同位素】carbon isotope 碳元素的相对原子质量为 12.011，自然界存在 ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{14}C 三种碳的同位素，其中 ^{12}C 和 ^{13}C 为稳定同位素，其相对丰度分别为 98.89% 和 1.11%。 ^{14}C 为放射性碳同位素 (radiocarbon)，是在大气圈上层 (12~16 千米)，由宇宙射线中的热中子与大气氮相互作用形成，其半衰期约为 5730 年。还有一个放射性同位素 ^{11}C ，其半衰期为 20.3 分。碳在地球上含量甚微，但在宇宙中最丰富的元素之一，碳在生物圈中起决定性作用，此外，还有不同氧化态形式出现的无机碳，像金刚石和二氧化碳等。碳同位素的主要分馏机理有两个：① $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$ 体系中的碳同位素交换；② 光合作用过程中的动力学效应，使残余 CO_2 富集 ^{13}C ，有机物富集 ^{12}C 。碳同位素组成的天然变化，在地球上可达 100‰ 以上，重的碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可达 +20‰ 以上，轻的石墨低至 -90‰ 左右。地球上碳同位素组成的总体变化规律是：① 氧化碳富 ^{13}C ，还原碳亏损 ^{13}C ；② 大气 CO_2 的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -7‰；③ 海相沉积碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围很小 (-1‰~+2‰，平均 0‰)，淡水沉积碳酸盐岩比同类海相岩石亏损 ^{13}C ；④ 深源火成碳酸岩和金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大多集中在 -5‰ $\pm$ 2‰，此值可能代表原始地幔岩部分熔融

所形成的原生岩浆的值。

【碳同位素地球化学】carbon isotope geochemistry 碳同位素组成以 $\delta^{13}\text{C}$ 表示，标准采用PDB。天然物质中 $\delta^{13}\text{C}$ 的分布如图所示。



$\delta^{13}\text{C}$ 的最低值见于天然气甲烷，为 -90‰ ；最高值出现于碳质球粒陨石中，为 $+70\text{‰}$ 。所以天然物质中 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化幅度达 160‰ 。地球上两个最重要的碳贮存库是碳酸盐和生物成因还原碳。它们的同位素丰度值截然不同，因为在大气 CO_2 -溶解 HCO_3^- - CaCO_3 体系中，同位素交换反应使碳酸盐富集 ^{13}C ；而光合作用的动力分馏效应导致生物成因碳(有机物)中富集 ^{12}C 。在各种碳化合物中达到同位素平衡分馏时， $\delta^{13}\text{C}$ 增加的顺序如下($\leq 800^\circ\text{C}$)： $\text{CH}_4 < \text{C}(\text{石墨}) < \text{C}(\text{金刚石}) < \text{HCO}_3^- < \text{MCO}_3$ ，(M代表 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子)。碳同位素在地质学上的应用：①碳同位素地质温度计，只要测得共生矿物或化合物的碳同位素组成，就可依据计算公式或从已有数据表中获得矿物的形成温度；②除判断含碳的岩石和矿物成因外，根据碳同位素组成可判断煤层中 CH_4 的含量及其埋藏深度；③对原油和天然气进行分类和对比，确定原油的性质和来源及天然气的成因和成熟度，从而提供找油、找天然气方向。

【钕同位素地球化学】neodymium isotope geochemistry 自然界钕有7个稳定同位素： ^{142}Nd 、 ^{143}Nd 、 ^{144}Nd 、 ^{145}Nd 、 ^{146}Nd 、 ^{148}Nd 和 ^{150}Nd 。它们的丰度分别为27.13%、12.18%、23.80%、8.30%、17.19%、5.76%和5.64%。其中 ^{143}Nd 是由 ^{147}Sm 经过一次 α 衰变形成的稳定同位素，所以 ^{143}Nd 丰度的变化取决于天然物质中Sm/Nd比值和年龄。还有一个放射性同位素 ^{147}Nd ，其半衰期为11.1天。在钕同位素地球化学研究中，采用的球粒陨石均一储集库(CHUR)的概念，意指用球粒陨石的Sm/Nd和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值代表地球或未经化学分异的原始地幔的初始比值。若取球粒陨石中 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 的现代平均值为0.1967，相应的Sm/Nd比值为0.325，则计算出陨石或地球形成时的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 初始比值为0.506633。在地球演化过程中壳幔分离时，Nd比Sm优先进入地壳，从而使地壳的Sm/Nd和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值小于CHUR值。而上地幔的钕相对于CHUR是亏损的。因此，若样品的 $\epsilon_{\text{Nd}} \geq 0$ (ϵ_{Nd} 表示样品中 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 相对于CHUR中该比值的万分偏差)，表明该样品来源于地幔；若 $\epsilon_{\text{Nd}} < 0$ ，则来自地壳。钕同位素的这些特点已广泛应用于研究地幔的演化、大陆地壳的形成及其历史和岩石的成因等。

【硅同位素】silicon isotope 硅相对原子质量为28.0855，硅有三种稳定同位素 ^{28}Si 、 ^{29}Si 、 ^{30}Si ，其丰度值分别为：92.23%、4.67%、3.10%。还有一个放射性同位素 ^{31}Si ，其半衰期与2.64小时，由宇宙射线产生。硅同位素的相对质量差较大。硅的化学性质不活泼，且在化学反应中价态不变，所以同位素分馏很有限。已知自然界中硅同位素分馏不超过7%。硅同位素的平衡分馏很不显著。

【铜同位素】copper isotope 自然界铜存在 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu 两个同位素，其丰度值分别为69.17%和30.83%，还有一个放射性同位素 ^{64}Cu ，其半衰期为12.9小时。相对原子质量为63.546。

由于高分辨多接收器等离子质谱的问世,应用 $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ 来进行同位素分馏校正可以精确测定 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 比值。铜作为过渡金属元素广泛参与行星分异、成矿作用和生物作用过程,因此,铜同位素示踪对于了解这些过程有重要意义。根据测定的数据表明自然界 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 存在22/10000的变化。

【铁同位素】iron isotope 自然界中铁有 ^{54}Fe 、 ^{56}Fe 、 ^{57}Fe 、 ^{58}Fe 四个同位素,其丰度值分别为5.8%、91.72%、2.1%、0.28%,还有两个放射性同位素 ^{55}Fe 、 ^{59}Fe 。它们的半衰期分别为2.6年、45.1天。相对原子质量为55.845。铁在地球演化和生命过程中起着重要作用,如铁镍核、铁建造、铁锰结核的形成等。因此铁同位素组成已得到广泛研究,铁同位素的变化用 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 的千分偏差 $\delta^{56}\text{Fe}$ 来表示。自然界铁同位素的最大变化出现在铁锰结核中,+1.2‰~ -1.6‰。

【硼同位素】boron isotope 自然界硼有 ^{10}B 、 ^{11}B 两个同位素,其丰度分别为19.9%、80.1%,相对原子质量为10.811。同位素组成的变化用 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 的千分偏差 $\delta^{11}\text{B}$ 来表示(以NBS 951为标准, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 为4.04362)。自然界 $\delta^{11}\text{B}$ 变化在-37‰~+58‰,其中地幔的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为-10‰±2‰。硼同位素已广泛用于盐湖环境、海水、地表水、海底热液、温泉、蒸发岩、碳酸盐、电气石、岩浆岩、变质岩以及人为污染源研究。

【氮同位素】nitrogen isotope 自然界氮有 ^{14}N 、 ^{15}N 两个同位素,其丰度值分别为99.634%、0.366%,还有一个放射性同位素 ^{13}N ,其半衰期为10.1分。相对原子质量14.00674。同位素组成的变化用 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 的千分偏差 $\delta^{15}\text{N}$ (相对于大气氮)表示。自然界 $\delta^{15}\text{N}$ 变化在-49‰~+49‰左右,在各种生物有机体中变化在-5‰到+20‰左右。氮同位素在生命过程、有机固氮、土壤和施肥,以及成岩成矿作用研究方面得到应用。

【同位素中子活化分析】isotope neutron activation analysis 利用中子照射使待测组分活化,测量其放射性强度,借以确定待测组分的含量的一种定量分析方法。此法广泛用于同位素分析。例如,用通量 $F=3\times 10^{11}$ (n/厘米²·秒)的热中子流照射样品,使 ^{40}Ar 转变成半衰期为1.8小时的 ^{41}Ar ,用计数器测定 ^{41}Ar 放射性强度(I),已知 ^{40}Ar 的热中子俘获截面 $\sigma=0.6\times 10^{-24}$ 厘米²,则 ^{40}Ar 原子数目N就可按下式计算: $I=N\cdot\sigma\cdot F$ 。用中子活化分析可以测定含钾极少的矿物及岩石的年龄。

【激光等离子 U-Pb 年龄测定】U-Pb dating by LAM-ICPMS technique 应用激光熔样和等离子质谱测定,可以测定锆石等样品微区的U-Pb 年龄。其精度虽略低于离子探针质谱,但具有低成本、快速等优点。

【同位素稀释剂】isotopic spike 通过人工方法制备或自然界提取高度富集某种同位素的元素制剂,用于该元素含量的质谱法定量测定。这一制剂称为同位素稀释剂,如高度富集 ^{235}U 、 ^{205}Pb 、 ^{84}Sr 、 ^{38}Ar 的制剂。

【同位素稀释法】isotope dilution method 将已知量的同位素稀释剂加到含待测元素的样品溶液中,通过质谱测定混合液的同位素组成,就可以计算出待测元素同位素的含量。这一定量测定方法称为同位素稀释法,是目前元素含量定量测量精度最高的一种方法,主要用于放射性衰变系的母子体元素定量测定。设某元素有二个同位素,同位素稀释剂的同位素比值为 $(A/B)_t$,样品的同位素比值为 $(A/B)_s$,混合液的同位素比值为 $(A/B)_m$,同位素稀释剂加入的量为Q,则样品中该元素的量C可从下式计算出:

$$C=Q [1 + (A/B)_s] / [1+(A/B)_t] \cdot [(A/B)_m - (A/B)_t] / [(A/B)_t - (A/B)_s]$$

【双稀释法】double spiked analyses 在进行同位素谱分析时加入两种同位素组成上有明显差异的已知量稀释剂,更好地消除同位素分馏,获得高正确度的同位素比值测量,称为双稀释法。如要正确测定 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$,则加入 ^{233}U 、 ^{236}U 两种稀释剂。铅同位素的双稀释法测定,克服了铅同位素测定不能进行内部分馏校正的问题。随着等离子质谱的问世,双稀释的稀释剂选择可扩大到用相近质量的其他元素,如铅同位素测定可选择 ^{203}Tl 、 ^{205}Tl ,用 $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ 来校正铅同位素组成测定。

【离子探针】ion microprobe 基本原理是,用高能负氧离子轰击样品表面,测定被飞溅活化出来并发生电离的原子(即离子)的同位素组成,以获得年龄。为一种近年来得到迅猛发展的新型质谱计,它具有许多其他测年方法所没有的优点:不需要化学处理;具有高的分辨率,可同时获得几组年龄以确定被测对象同位素体系是否封闭,有无铅丢失;可对样品作微区(约20微米)分析而基本不破坏样品,故可获得矿物内部年龄分布的精细结构,这对了解具有复杂历史矿物的形成过程及由此反映的地质演化十分重要;测年对象的时代跨度很大,从不到100百万年到40亿年以上,地球上几乎所有最古老岩石和锆石的准确定年都是由这一方法完成的。所测矿物主要为锆石,近年来独居石、钛铁矿等含U、Th矿物的测年研究受到重视。

【质谱计】mass spectrometer 用电磁学方法对不同同位素进行分离并测定其比值的仪器。由离子源、质量分析器和离子检测器等主体组成。在同位素地球化学中主要用来测定元素的同位素组成。

【同位素质谱分析】mass spectrometric analysis for isotope 用质谱计分析物质同位素组成的方法。质谱分析大致过程是:将制备好的样品装入质谱计,在高真空条件下使分析的物质转变为离子,经聚焦和加速后,进入分析管道。在磁场作用下,离子流按一定的荷质比(m/e)发生偏转。由于各种同位素的质量(m)不同,离子流偏转的程度也不一样。每种同位素的离子束按自己的轨道到达离子接收器,经放大后记录每种同位素的离子流强度,测出同位素比值。质谱分析需制备纯净的化合物或单一组分,如测量硫同位素时,要事先制备成纯净的 SO_2 或 SF_6 ;测量氧同位素时可制备成 CO_2 或 O_2 等。

【加速器质谱分析】accelerator mass spectrometric analysis(AMS)加速器质谱分析原理是,放射性同位素原子被电离后,在加速管中被加速至数兆或数十兆电子伏高能,然后通过选择和鉴别,直接测量目标同位素原子数。AMS不仅灵敏度高,需样量少,同时所需测试时间也少。以 ^{14}C 为例,仅需零点几克碳,测量时间半个小时左右。用于极地冰 ^{14}C 年龄测定,直接测定冰气泡中 ^{14}C ,可以建立长时期内冰的时标。若采用传统衰变计数法,则需冰样3吨,而用AMS,只需100微克碳,即10千克冰样即可,可测最大年龄35000年。用于植物微化石测年,湖积物中植物微化石研究是研究更新世古气候的重要途径,但样品少,传统衰变无法测定,用AMS仅需样品0.5~3毫克,大大促进了这方面研究。用于测定海洋底栖有孔虫和浮游有孔虫化石 ^{14}C 浓度差,探讨古海洋 ^{14}C 浓度变化,深海水循环速度。

【稀有气体同位素共振电磁质谱】noble gas isotope resonance ionization mass spectrum(RIS)稀有气体同位素在第四纪年代学和地球化学研究中具有重要意义,但要求同位素分析方法精度高($10^{-12} \sim 10^{-14}$),近年来发展起来的共振电磁质谱(RIS)将光谱选择性和高灵敏电离探测技术结合,可在原子、分子本底为 $1:10^{-19}$ 量级进行单原子分析,为稀有气体同位素测定和应用开辟了可行的途径。例如对 ^{81}Kr 通过二次同位素富集,采用RIS方法,可从 10^{25} 水分子中辨认1000个 ^{81}Kr 原子。 ^{81}Kr 半衰期为 2.1×10^5 年,可作为5万~100万年范围地下水和沉积物的测年工具,是格陵兰和南极冰钻计划中老冰测年的主要手段。RIS对超微量 ^{39}Ar 的分析,也有广阔应用前景。

【U系同位素热电离质谱】uranium series thermionic ionization mass spectrometer(TIMs)20世纪80年代中期,美国瓦塞比尔格(Wasserburg)等用热电离质谱(TIMs)和同位素稀释法成功地测定了珊瑚中低丰度 ^{234}U 和 ^{230}Th 。近年来,TIMS技术在测定天然低丰度U-Th同位素方面有重大进展,提高了离子计数统计精度,降低了U-Th化学全流程本底,达到 5×10^{-12} 。TIMs最低可测 ^{234}U 5×10^9 原子, ^{236}U 3×10^{10} 原子, ^{232}Th 3×10^{11} 原子, ^{230}Th 2×10^{10} 原子。珊瑚是保存U、Th的封闭体系,是U-Th测年的理想对象,可测年龄范围从几年到50万年。近年来,TIMS在测定珊瑚U-Th年龄方面获得了许多重要成果:精确测定了珊瑚阶地年龄,将冰期-间冰期海平面变化与米兰科维奇理论所预示的日照变化精确联系起来;精确测定了珊瑚年龄,为海岛上升速率研究提供了依据;建立了太平洋巴巴多斯珊瑚钻孔样品U系年

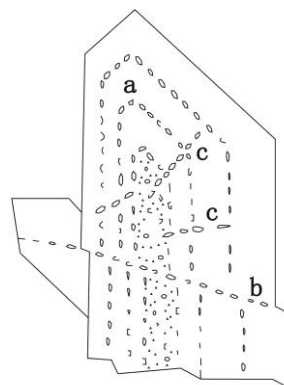
代学，并与 ^{14}C 年龄进行对比，标定了万年以来 ^{14}C 年龄学。

包裹体地球化学

【包裹体地球化学】 fluid inclusion geochemistry 研究包裹体的各种性质及其相互关系，测定成岩成矿过程物理化学 热力学参数，进而探讨地质作用的地球化学和演化历史，并服务于找矿勘探。包裹体地球化学是地球化学的一个分支学科。

【流体包裹体】 fluid inclusion 又称矿物包裹体，简称包裹体。成岩成矿流体在矿物结晶生长过程中，被圈闭于矿物晶格缺陷、窝穴、位错或细微裂隙之中、至今仍被完好地封存并与圈闭它的主矿物有着相界线的那部分流体介质。流体包裹体被圈闭时，流体介质充满包裹体体腔，圈闭后成为矿物中的独立体系，与主矿物同时共存，与外界几乎无物质交换(既无外来物质的加入，也无内部物质泄漏)，基本保持其组分不变、体积不变。因此流体包裹体可视为成岩成矿流体的原始样品。包裹体形成后，由于外界温度、压力的变化，室温下见到的包裹体其物理相态与捕获时有所不同，出现了由原始均匀的流体体系 1 相转变为 2 相或多相体系。流体包裹体可存在于所有矿物(脉石矿物和矿石矿物，透明矿物和不透明矿物，地球矿物和天体矿物，天然和人工合成矿物)中，数量多，体积小。由于其独特的代表性，分布的普遍性，因而广泛被应用于成岩、成矿等各种地质作用过程的基础研究和矿产勘查评价等实用研究。

【原生包裹体】 primary inclusion 包裹体中的流体介质是在主矿物结晶或重结晶过程中，与主矿物同时形成并被主矿物包裹，在主矿物中随机分布或沿晶体生长面分布(图中 a)的。原生包裹体中所含流体是形成主矿物的成岩成矿流体。



原生、次生和假次生包裹体示意图

a. 原生包裹体; b. 次生包裹体; c. 假次生包裹体

【次生包裹体】 secondary inclusion 主矿物形成后，由于后期构造热事件影响使主矿物破裂产生裂隙或孔隙，后期流体介质进入这些后生裂隙和孔隙，并使主矿物产生部分溶解，之后重新结晶，并圈闭这些后来流体而形成的包裹体。它们常沿切穿主矿物晶体的愈合裂隙分布(图中 b)，反映主矿物结晶之后的地质事件。

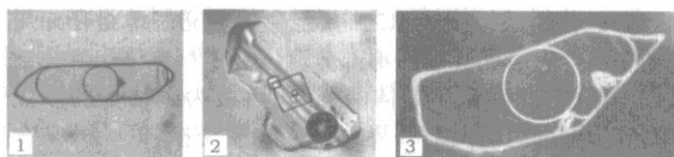
【假次生包裹体】 pseudosecondary inclusion 矿物晶体生长过程中受到应力作用影响产生微小裂隙，此时生长晶体的流体介质自然地进入其中，并被继续生长的主矿物晶体圈闭而形成的包裹体。它们沿主矿物晶体内部裂隙(未切穿主矿物晶体)分布(图中 c)，所封存的流体同是形成原生包裹体和主矿物的流体，与原生包裹体具有相同的代表性，但其空间分布上却具有与次生包裹体相似的特征，但不切穿主矿物颗粒边界，是真原生的假次生包裹体。

【变生包裹体】 metamorphosed inclusion 变质作用过程中，新形成的矿物或重结晶矿物中捕获变质流体而形成的包裹体。基本上具有原生包裹体特征，但因变质作用过程中矿物生长、

变形和重结晶持续时间很长，因而变质作用期捕获的包裹体应是一种特殊的原生包裹体。它们对于研究变质作用的演化和物理化学条件具有重要价值。

【出溶包裹体】exsolution inclusion 变质岩石中沿位错或晶粒边界生成的微小包裹体。所含流体与其出溶的主矿物平衡，而变质岩中捕获的正常粒间流体则与现时存在的矿物集合体接近平衡。

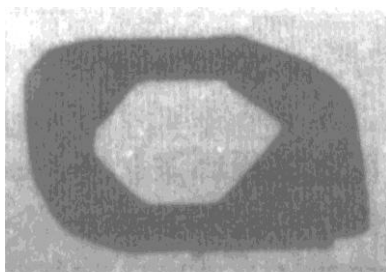
【盐水溶液包裹体】salt aqueous inclusion 又称气液包裹体(gas liquid inclusion)。主要组分为 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 N_2 等挥发分和各种盐类。常温下可呈现一相(气相或液相)、两相(气相和液相)、多相(除气、液相外，还有固相子晶或其他不混溶相)，见显微照片。图 1 为石英中二相包裹体显微照片包裹体；图 2 为石英中多相高盐度原生包裹体，含石盐和钾石盐(小立方体的子矿物)，石盐中还含有两个相的流体包裹体(约 0.2 毫米)；图 3 为海蓝宝石(绿柱石)中含水多相 CO_2+H_2O 包裹体，液相 CO_2 的不规则形状是由于捕获的固体接触处的毛细作用所致(约 0.2 毫米)。



包裹体显微照片

【岩浆包裹体】magmatic inclusion 非晶质的玻璃包裹体(glass inclusion)、晶质的熔融包裹体(melting inclusion)等硅酸盐熔融包裹体，其主要成分为硅酸盐熔融体(或还有挥发分)。常温下呈一相(固相)、两相(固相+熔孔或气孔)和多相。

【有机包裹体】organic inclusion 除含有盐水溶有机包裹体液和 CO_2 、 CO 、 SO_2 等挥发组分外，还含有大量有机质 烃类流体(如各种轻烃、重烃、沥青的包裹体等)的一类包裹体(如显微照相——石英中含富甲烷流体的负晶(0.2 毫米))。



有机包裹体

【不混溶包裹体】immiscible inclusion 由非均匀流体中形成的包裹体群(并非单个包裹体)，其特征是流体被圈闭时已是两相甚至多相的非均匀相流体。这群包裹体基本上为同一温度条件下形成，但所含组分、气液比(充填度)相差甚大，并构成一连续的变化系列。其中含两类端员组分或气液比处于两极端位置的包裹体具有大致相同的均一温度。

【沸腾包裹体】boiling inclusion 同一矿物或同时形成的一组矿物中，分布的一组充填度(或气液比)差异很大的包裹体群。它们是由于热液作用过程中压力骤然降低使流体产生减压沸腾，导致大量气体逸出，与液态流体同时共存，并被同时圈闭而形成的一群包裹体，是一种特殊的或者狭义的不混溶包裹体。理论上，这些充填度差异很大的包裹体，具有相同的均一温度。

【主矿物】host crystal 又称寄主矿物。圈闭流体包裹体的矿物，几乎与所包含的包裹体同时形成。

【成岩成矿流体】ore and rock forming fluid 又称成岩成矿溶液。包裹体形成时被捕获在主矿物内的流体介质——气体、液体或硅酸盐熔融体，呈流体相，不包括介质中的固相碎屑

物。

【均一温度】homogenization temperature 又称充填度温度。室温下呈两相或多相的包裹体，经人工加热，当温度升高到一定程度时，包裹体由两相或多相转变成原来的均匀的单相流体，此时的瞬间温度称为均一温度，代表矿物形成温度的下限，经压力校正后可获得近似的矿物形成温度(包裹体的捕获温度)。

【均一法测温】homogenization method 测量均一温度的方法。将两面抛光的待测矿物样品薄片置于显微热台(或冷热台)上加热，通过显微镜观察，确定包裹体由两相或多相转变为单相时的瞬间温度。

【捕获温度】trapping temperature 矿物结晶生长过程中圈闭包裹体时的真实温度——矿物形成温度，也是包裹体形成温度，一般高于均一温度。利用不混溶包裹体和沸腾包裹体所测定的均一温度即是捕获温度，无需再经压力校正。

【爆裂温度】decrepitation temperature 加热流体包裹体达到均一后，继续升温，其时包裹体内部压力随之急剧升高，当内压超过包裹体体腔壁所能承受的压力时，包裹体爆裂，并发出“啪、啪”响声，此时的温度即为包裹体的爆裂温度。代表包裹体形成温度的上限(一般高于均一温度)。

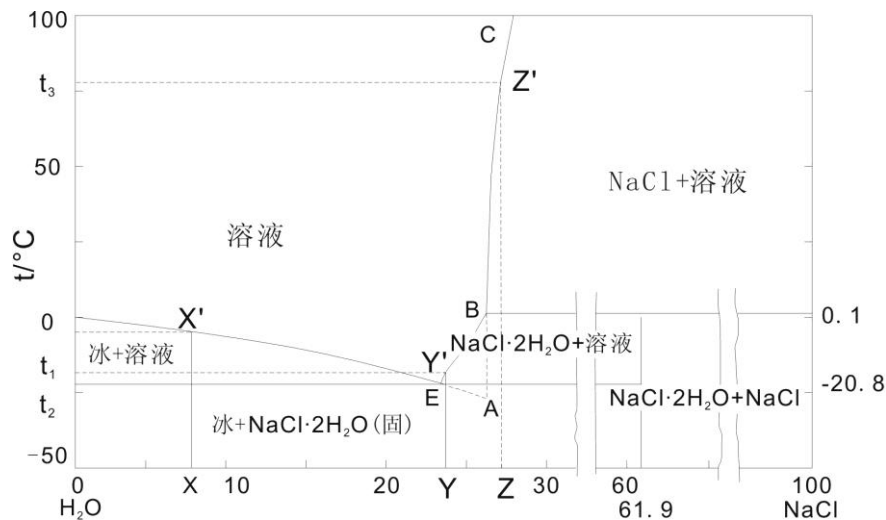
【爆裂法测温】decrepitation method 用热声爆裂仪测定的温度。将一定粒度、一定质量(或体积)的待测单矿物(含包裹体)样品放入热声爆裂仪中，对其加热，仪器自动记下爆裂声响，画出爆裂曲线，其拐点温度即为被测定矿物包裹体的爆裂温度。

【冷冻法测温】freezing method 用显微冷台测定包裹体的相变温度——冰点、初熔温度、水合物消失温度、部分相均一温度等的一种方法，是研究包裹体流体体系和盐度的基本手段之一。以所测的相变温度与已知实验相图对比，进而获得包裹体流体所属体系、主要成分、盐度等有关原始成岩成矿流体的重要信息。具体的测定方法：将待测含包裹体的透明矿物磨制成两面抛光薄片，置入显微冷台，将其迅速冷却，致使包裹体中的流体全部冻结呈现固相。然后以一适当的升温速率回升温度，这时，在显微镜下观察所研究包裹体在不同温度状态下所发生的相变过程，记录下不同的相变温度。

【初熔温度】eutectic temperature 又称低共结温度、低共熔温度。包裹体冻结后回升温度时，最初出现液相的瞬间温度。某流体体系的初熔温度是该体系的特征值，将这一温度与已知相图对比，可定性确定所测包裹体流体的主要成分，判断包裹体溶液所属流体体系。

【单个包裹体成分分析】individual fluid inclusions analysis 又称非破坏性分析方法。利用聚焦微束技术测定单个包裹体的成分。优点能更好地反映被测包裹体所代表成岩成矿阶段流体的性质，提高了研究精度，是包裹体成分分析的发展方向。使用的分析技术主要有激光拉曼光谱、聚焦扫描激光显微光谱、电子探针、扫描电镜和离子探针(较少用)等。

【流体包裹体盐度测定】salinity determination of fluid inclusion 对于1相或2相(盐度 $w(\text{NaCl, eq})/\%$ 低于 23.3) 盐水溶液包裹体，根据稀溶液的冰点下降原理和已知相应的盐水体系相图(如图)通过测定包裹体溶液的冰点求出溶液的盐度。由于成岩成矿流体的盐类成分纷繁复杂，但通常以 NaCl 为主，因而以 NaCl 的等量成分 $[w(\text{NaCl, eq.}), \%]$ 表示盐度。对盐度高于 23.3% 的含子矿物多相包裹体，则通过显微热台加热包裹体，根据包裹体内子晶消失温度，与已知相图对比获得其盐度。



在100kPa时H₂O-NaCl体系的t-X相图

B点, 石盐、石盐水化物、液相和气相四相生存, BC是一条含饱和NaCl溶液+气相+石盐的单变线; E点, 在稳定平衡时水+石盐水化物+液相+气相四相共存的共结点
(据Roedder, 1984)

【群体包裹体成分分析】 bulk fluid inclusions analysis 即破坏性分析方法, 将含于矿物中的众多包裹体通过破碎, 热爆等方法, 将包裹体打开, 使之释放出其中的流体, 再以适当的方法提取其中的气体和液体, 用气相色谱仪、质谱仪等测定其气相成分; 用原子吸收光谱、等离子光谱、离子色谱、中子活化等测定其液相成分。该方法的优点是所利用的分析仪器和分析技术比较成熟(中子活化除外), 被测流体数量相对于单个包裹体多得多, 分析数据本身有一定准确性。但因包裹体被打开, 样品容易被污染、丢失, 并受主矿物干扰, 特别将不同成因、不同类型、不同成岩成矿时期的众多包裹体混杂在一起, 其代表性受到质疑。

【包裹体同位素分析】 fluid inclusion isotopic analysis 利用包裹体流体进行稳定同位素和同位素年代学研究。稳定同位素研究主要有氢(D/H)、氧(¹⁸O/¹⁶O)、碳(¹³C/¹²C)、氮(¹⁵N/¹⁴N)和硫(³⁴S/³²S)同位素测定。年代学研究主要用铀-钍法和铷-锶法和钐-钐法。包裹体同位素研究能为成岩成矿流体介质的可能来源、成岩成矿环境和矿床成因提供更直接可靠的重要信息。

【包裹体地压测定法】 fluid inclusion geobarometry 利用包裹体资料估算成岩成矿压力的方法。包裹体形成时的压力或地质压力, 由静水压力(流体静压力)和(或)静岩压力(岩石静压力)组成。地壳深部封闭环境以静岩压力为主, 近地表开放环境以静水压力为主。

【静水压力】 hydrostatic pressure 又称流体静压力。一般根据包裹体内相应成分的流体的密度和流体柱的高度确定。流体静压力与该流体的成分、温度和密度(或体积)相关。

【静岩压力】 lithostatic pressure 又称岩石静压力。是包裹体所处环境上覆岩层的压力。岩石静压力随岩层深度增加而增加, 其增压率为1~3兆帕/千米或1.5~2兆帕/千米。增压率的大小需根据岩石性质(致密或疏松)和构造、裂隙发育程度而定。

【均一瞬间压力】 homogenization transient pressure 加热包裹体, 其气、液相均一时的内压力, 代表包裹体的最低压力即成矿压力下限。利用2相气液包裹体的均一温度和盐度在相关已知流体的T(温度)-w(盐度)-ρ(密度)数据表上获得流体的密度, 然后在该流体的p(压力)-T(温度)-V(体积或密度)-X(成分)相图上获得该包裹体的均一瞬间压力。该法适用于盐度w(NaCl, eq.)为0%~26%, 温度为80~370°C范围的未沸腾的NaCl-H₂O体系流体和纯H₂O体系流体。对纯CO₂体系、CO₂-NaCl-H₂O体系等流体均可以采用类似方法在相应相图上获得包裹体均一瞬间压力。

【捕获压力】 trapping pressure 又称成岩成矿压力。形成包裹体的真实压力, 高于均一瞬间压力。欲求包裹体的捕获压力, 必须首先求得圈闭包裹体的捕获温度(真实的成矿温度),

因此可用流体包裹体测得均一温度和盐度在已知相应的 p - T - ρ 相图上找到相应的等容线, 然后再以其他方法(非包裹体资料, 如矿物共生组合、矿物对、同位素温度计等)求得该矿物形成温度, 以该形成温度在相应流体体系 p - T 相图上与上述等容线之交点获得包裹体的捕获压力。

【含子晶包裹体地压测定法】 geobarometry of fluid inclusion with daughter mineral 根据高盐度包裹体中子晶(NaCl)的溶解温度在相应的已知 p - T - V 相图上获得包裹体形成的最低压力。当子晶的溶解温度或高于包裹体中气、液的均一温度时, 此均一温度与捕获温度很接近, 可近似地视为包裹体捕获温度, 其时的压力值也可视为捕获压力。

【不混溶包裹体地压测定法】 immiscible inclusion geobarometry 即所谓等容线相交法求压力。根据由两组具端元组分的不混溶包裹体所测定的均一温度和盐度, 求得各自密度或等容线, 在已知相应体系的 p - T 相图上, 两类流体等容线的交点所对应的压力即为不混溶包裹体的捕获压力, 所对应的温度即为捕获温度。该法广泛地用于 CO_2 和 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 的不混溶流体体系的压力估算, 但需确认 CO_2 和 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 不混溶的真实性。其他尚有油- H_2O 体系、硅酸盐-水体系等。

【沸腾包裹体地压测定法】 boiling inclusion geobarometry 利用沸腾包裹体群所测定的均一温度和盐度在相应流体已知沸腾曲线上所获得包裹体的捕获压力, 此时均一温度即捕获温度。

【热力学方程计算压力】 calculation pressure from thermodynamic equation 根据不同体系流体包裹体测定的基本参数: 均一温度、盐度、包裹体体积, 以适当的热力学公式计算出流体密度和主要组分含量, 然后在已知的 p - X (组分)相图上获得成矿压力; 或以适当的压力公式求得包裹体的形成压力。如不饱和 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系, 其压力公式为: $p=a+b \cdot t+c \cdot t^2$ 。式中: p 为压力; t 为温度, a 、 b 、 c 为参数, 与流体的盐度、密度相关。若 t 为均一温度, 则求出的 p 为均一瞬间压力; 若 t 为另一独立的矿物形成温度, 则 p 可代表成矿压力。研究较多的是纯 CO_2 体系、 CO_2 - CH_4 体系、 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系、 CO_2 - $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系等。

【包裹体 pH 值测定】 pH determination of fluid inclusion 直接测定法: 对大体积($>1\text{cm}^3$)包裹体, 将其打开, 用石蕊试纸, 直接测定其酸碱度。此法的缺点是包裹体被破坏, 流体受污染, 且大包裹体极少, 难于在实际工作中奏效。间接计算法: 通过包裹体成分分析结果, 利用包裹体中的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 、 CO_2 等组分之间的含量关系, 以适当的反应式计算出流体的 pH 值。或利用成岩成矿时, 在一定的温度、压力条件下, 流体周围固相岩石发生反应的平衡式, 计算出流体近似的 pH 值。

【包裹体 Eh 值测定】 Eh determination of fluid inclusion 直接测定法: 用一对电极穿入大包裹体直接测定 Eh 值。由于大包裹体难找, 且流体易受到污染, 测定数据不准确, 实际工作中无法采用。间接计算法或图解法: 根据包裹体中的多价态组分, 结合已知的 pH 值来计算 Eh 值。如气相成分中含碳成分(CO_2 , CO , CH_4)的碳氧化还原对在成矿时的反应序列计算其 Eh 值; 或根据包裹体测定的均一温度, 在已知 pH 值时, 利用包裹体气相成分中 CO_2 、 CH_4 、 H_2O 、 CO 数据通过适当计算, 在 Eh- T 图解中查定近似的 Eh 值。

【包裹体逸度计算】 fugacity determination for fluid inclusion 利用矿物形成过程中, 包裹体流体参与矿物平衡反应的热力学方程, 计算包裹体流体中某组分的近似逸度。当压力 $\leq 10^8$ 帕时,

$$\lg f = p \cdot (A/T + B/T^{2.6} + C/T^{5.2}) + \lg X_i$$

式中: f 为某组分(i)流体的逸度(10^8 帕); p 为压力(10^8 帕); T 为温度(K); X_i 为某组分(i)的摩尔分数; A 、 B 、 C 为有关参数, 不同流体组分有不同的参数值。当压力 $> 10^8$ 帕时,

$$\lg f = a \cdot \lg p + b \cdot (p-1) + c \cdot (p^2-1) + d \cdot (p^2-1) + A' / T + B' / T^{2.6} + C' / T^{5.2} + \lg X_i$$

式中： a 、 b 、 c 、 A' 、 B' 、 C' 为不同流体的有关参数。对 fO_2 和 fCO_2 ，可根据包裹体气相成分中的 CO_2 、 CO 、 H_2O 、 CH_4 、 H_2 等含量数据，以适当的计算式在已知温度、压力和 pH 的情况下通过 fO_2 -T 图解和 fCO_2 -T 图解查定近似的 fO_2 和 fCO_2 。

实验地球化学

【实验地质学】 experimental geology 在人工控制的实验室条件下，通过对元素、矿物、岩石等地质体和地质现象的人工复制、模拟及物理化学分析来研究天然地质体和地质过程生成的机理和规律的科学。实验地质学是近代形成和发展起来的一门地质学领域的新学科。根据研究方向不同，还可分支出实验矿物学、实验岩石学、实验工艺岩石学和实验地球化学等各种实验学科。

【实验岩石学】 experimental petrology 在实验室控制的物理化学条件下研究矿物岩石体系相平衡和动力学机理的学科。欧美学者习惯把矿物和岩石的高温高压实验研究统称实验岩石学，即广义的实验岩石学。前苏联等国的学者则把矿物合成及相变方面的实验研究称作实验矿物学。实验岩石学是最通用的术语，实验岩石学不仅研究火山作用、岩浆作用和变质作用等成岩过程，而且还研究地球深部的物态和物相转变，研究矿物岩石在高温高压下的形变、波传播、磁性、电导等物性。实验资料不仅可以核查和补充地质观察，而且可作为推论人们无法观察的深部地质过程的旁证。实验岩石学也应用于研究月岩学和陨石学。此外，实验岩石学中的高温高压技术和方法还用于研制工业和技术的新材料，如人工合成金刚石、半导体和激光晶体、压电和光电晶体，以及耐火、陶瓷等合成材料。

【超高压实验】 ultrahigh pressure experiment 所有的气体和液体在 10^9 帕的高压下都将固化，所以一般认为压力超过 109 帕应属于超高压范畴。在超高压范围内进行的实验就属超高压实验。

【压机】 press 是以固体为传压介质的高压和超高压设备，它产生的压力达 $10^9 \sim 10^{10}$ 帕。在地质学中其主要用于研究高压、超高压下的岩石应力变形及物理性质，用于研究地幔岩石。

【二面顶压机】 opposed anvil 又称对面顶压机。是一种最简单的超高压挤压器。装置主要由液压系统、活塞和样品夹组成。液压系统包括一个 20 吨的千斤顶，由一个具压力控制和压力计的往返泵系统进行操作。样品装在一个环形管中，垫以数百微米厚的箔片，置于两个压砧顶之间。它用开式电炉加热。其设备简单，操作方便，但样品在加压时易从顶锤间外流，故样品不能太厚。实验时样品的压力、温度都不均匀。另外，反应如有气体产生则很难保存住该气体。这种装置可用于合成金刚石。

【高温高压实验技术】 megatemperature highbaric experimental technique 实验地质学的发展在很大程度上依赖于高温高压技术和方法的提高。1948 年研制出的外热冷封高压釜 (Tuttle bomb)，经改进现可达到 1000°C 和 0.4 吉帕的压力，1952 年出现的内加热高压容器 (Yoder's bomb)，能获得 1500°C 和 1 吉帕的压力。这两种实验设备现广泛用于实验研究地壳深部发生的成岩成矿过程。1955 年以来发展起来的以各种压机为代表的超高压技术，能够获得 10~30 吉帕的超高压。这类设备多用于研究岩石力学、地震、构造和地幔中物相转变等。20 世纪 80 年代美国研制出了钻石超高压装置，可达到 $2000 \sim 3000^\circ\text{C}$ 和 120 吉帕的超高温超高压。国外用于实验地质研究的主要高温、高压设备、它们产生的温度、压力及用以研究的课题如表：

实验设备		最高温度t/°C	最大压力p/GPa	实验时间	相当于地球部位	实验研究对象、课题
常压	铂丝炉	1600	0	天	地表	火山岩、火山作用、干体系相平衡
流体	外热高压釜 (Tuttle bomb)	900	0.05-0.4	天	地壳上部	花岗岩及花岗岩化，变质作用，热液作用、交代作用、气液成矿作用、基性、超基性岩浆作用、岩浆成矿作用
压力	内热高压釜 (Yoder's bomb)	1600	0.1-1	天	地壳上地幔	
固体压力	二面顶(压机)	1700	1-6	小时	上地幔地幔	榴辉岩、金伯利岩、超基性岩压力变质、大地构造、地震、干体系相变
	四面顶(压机)	1500	1-15			
	六面顶(压机)	1300	1-20			
	球面顶(压机)	1200	1-30			
	钻石压机	3000	120			
冲击波压力	气枪爆炸	10000	100-1000	10 ⁻⁶ 秒	地幔及地核	冲击变质、陨石成因、地球深部物态

【高压釜】pressure vessel 又称高压容器、高压弹。是溶液和样品进行反应的密封容器。

【塔特釜】Tuttle vessel 又称冷封反应器、试管反应器。塔特(O.F. Tuttle)于1949年设计。它的主体是一个由镍基合金(Rene-41)或钴基合金(Stellite-25)制成的试管状釜体，在釜体开口处是锥对锥密封。使用时，釜体置于加热炉中，而密封部分处于炉外，故称“冷封”。一般工作温度可达1100℃，工作压力在4×10⁸帕以内。整套装置由高压釜、泵、加热电炉、压力表、温控仪及阀门等部件装配而成。工作压力是由以压缩空气作为动力的泵来支持。这种装置操作方便，安全可靠，适用于水岩反应、矿物溶解与合成等方面的研究。

【金刚石压砧】diamond anvil cell 由一对金刚石对顶砧和密封垫组成。将样品和测压红宝石同时放入金刚石压砧密封垫中，旋紧压砧。因为两个金刚石接触面小，机械加压部分面积大，可使金刚石压腔获得高压，达到10~几十吉帕。毛河光1984年改进的金刚石压机，可达到4000℃和280吉帕的超高温高压实验条件，可用于研究深达地心的物质反应与变化。利用激光来测定压力对红宝石的影响，标定压力。用光学和波谱学方法观测和记录反应的即时情况。

【巴恩斯容器】Barnes reaction vessel 又称摇动式容器。巴恩斯(H.L. Barnes)于1963年设计的专门用于研究热液成矿作用的装置。此反应器由不锈钢制成，并在其内壁镀有0.01毫米厚的铬，用于防腐。容器反应腔容积大，有0.55升及1.10升两种，整套装置由反应器、加热炉、加压测压仪器、摇动器件和进样取样阀门连接而成。此装置由压缩空气来推动一个泵，将溶液压缩到釜中。电炉右面有三个独立的电热元件并各自由精密的温度控制系统控制，保障反应空间的温度梯度减到最小。另外，设备还具有精确测量实验溶液体积的功能。所以尽管工作温压范围不大，一般在500~600℃、10⁸帕以下，但它可用来测定矿物在气体和溶液中的溶解度，研究金属矿物的迁移和沉淀，也可用于矿物的水热合成和晶体生长。

【内加热高压容器】internal heating pressure vessel 由于外加热反应器的高温降低了钢材的强度，故设计了内加热高压釜，目的是满足大于900℃和(2~4)×10⁸帕条件下实验的需要。所谓内加热，就是把电炉丝放在高压容器腔内，高压釜内壁因电炉绝热良好及釜的外壁绕有冷却管而温度较低。这样制造的高压釜强度很高，能承受高压，但这一设计给高压技术带来不少困难：①低压介质只能用惰性气体，故获得高压必须用压力倍增器；②因须通过高压堵头引进电源及热电偶，故高压密封的难度加大；③因为温压较高，传压介质又为气体，故危险性较大。

【光学高温计】optical thermometer 将被测物体的亮度与受热灯丝的亮度相比较确定温度的仪器。用于测2000℃以上高温。

【压力倍增器】 pressure intensifier 由低压缸、高压缸和连成一体的两个直径不同的活塞构成。其工作时将低压液体导入低压缸，大活塞沿轴向推动活塞一起运动，由于高压活塞面积小，所以高压缸内的低压液体的压力被倍增，倍增系数等于大小活塞的面积比(不考虑摩擦的影响)。

【弹簧管压力计】 burden tube gauge 又称布尔登表。主要组成部分为一弯成圆弧形的弹簧管，管的横切面为椭圆形，作为测量元件的弹簧管一端固定起来，通过接头与被测介质相连，另一端封闭，为自由端，自由端借连杆与扇形齿轮相连，扇形齿轮又和机心齿轮咬合组成传动放大装置。当被测压的流体引入弹簧管时，弹簧管壁受压力作用而使弹簧管伸张，使自由端移动，其移动距离与压力大小成正比。自由端的位移通过传动放大器传到机心齿轮，或者带动指针指示出被测压力数值。适用于对铜合金不起腐蚀作用的气体和液体，测压范围一般可达 100×10^6 帕，少数可达 1×10^9 帕，精度 1%~2%。

【锰铜压力计】 manganese copper manometer 属电阻压力计，利用锰铜合金在受到压力作用时，其电阻值与所受压力呈直线关系的性质来测量压力的仪器装置。其压力值除用相应的电阻值显示外，还可以用 X-Y 记录仪记录下来。理论上可用于测极高的压力，用不导电的流体(如汽油、煤油)作传压介质，可达到 1×10^9 帕，用戊烷作压力介质并以薄膜或波纹管与被测体系隔开，可测到 3×10^9 帕。锰铜压力计具有测压范围广、精度高(可达 0.5%以上)等优点。缺点是制造和使用都不很方便，特别是测量电阻的导线要通过高压容器，带来密封的困难。

【红宝石压力计】 ruby manometer 红宝石受强光激发后，能发射出 R1 荧光光谱，在常压下，25℃时其波长为 69420 纳米。当红宝石受到压力后，荧光光谱线会发生漂移，其漂移值 $\Delta \lambda$ 与所受压力成正比。据此原理制成的压力计称红宝石压力计，可测量 10^{11} 帕以上的高压。

【相律】 phase rule 又称吉布斯相律。“只受外界温压影响的体系，其自由度等于独立组分数减相数加 2”，公式为： $C = K - \phi + 2$ ，式中：C 为自由度；K 为独立组分数； ϕ 为相数。相律是确定多相体系在相平衡时的自由度数的定律。1876 年由吉布斯(J. W. Gibbs)用热力学方法推导出来的。

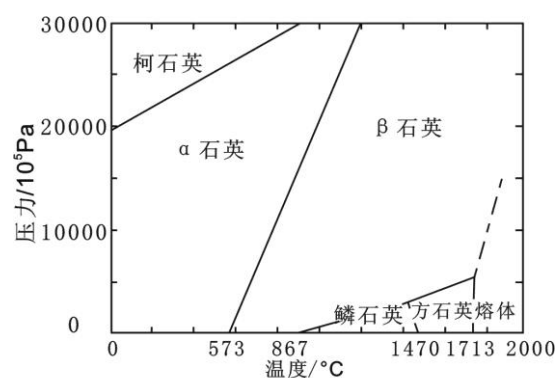
【相变】 phase change 在物质体系中，一种物质在一定的温压条件下可从一种形态、结构和状态转变为另一种形态、结构和状态。这种物质相的转变称为相变。

【相平衡】 phase equilibrium 在一个多相体系中，如果体系的相数，组分数和自由度符合相律，则体系各物相处于平衡状态，称相平衡。

【相图】 phase diagram 对于多相体系，各相间的互相转变、新相的形成、原有相的消失均与温度、压力、组成有关，根据实验数据绘出的表示相变规律的各种几何图形称为相图。从这种几何图形上，可以直观地看出多相体系中各种聚集状态和它们所处的条件(温度、压力、组成等)。

【二元系相图】 binary diagram 指独立组分数为 2 的体系的相图。对二组分体系，至少有一个相，根据相律，该体系的最大自由度为 3，即体系的状态由三个独立变量(温度、压力和组分)所决定。其相图为三个坐标的立体图。对于二组分体系，常常保持一个变量为常量，可得到三种平面图 p-X(压力-组分)图，T-X(温度-组分)图和 T-p(温度-压力)图。最常用的是前两种。在平面图上最大自由度数是 2，同时共存的相数最多是 3。

【二氧化硅相图】 phase diagram of SiO_2 显示二氧化硅在不同温度与压力条件下发生相变的图件，见右图。图中分别标出了 SiO_2 的五种固相(柯石英、 α -石英、 β -石英、鳞石英、方石英)和熔体相的稳定区域及其相应的温度、压力范围，从图中可以读出相邻两个相共存的温度、压力条件以及相邻两个相发生相转度的温度、压力。

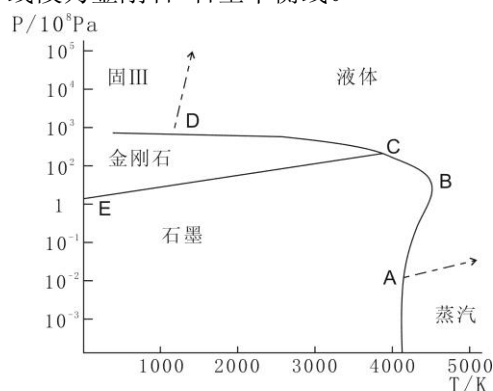


一元系 SiO_2 的相图
(据Boyd和England, 1960)

【活度图】 activity diagram 在确定的温度和压力条件下用组分在实际体系内的物种(矿物, 化合物, 离子, 单质……)的活度作为坐标, 表示活度图内相平衡关系。活度图是一种相平衡的图示。

【三元系相图】 ternary diagram 指独立组分数为 3 的体系, 该体系最多可能有四个自由度, 即温度、压力和两个浓度项, 用三维空间的立体模型已不足以表示这种相图。若维持压力不变, 则自由度最多等于 3, 其相图可用立体模型表示。若压力、温度同时固定, 则自由度最多为 2, 可用平面图来表示。通常在平面图上用等边三角形(有时也有用直角坐标表示的)来表示各组分的浓度。

【碳的相图】 phase diagram of carbon 显示石墨转变成金刚石的温度压力条件的相图(见图)。图中 AB 线为石墨的液体曲线, 沿 AB 线段, 在固定温度下对液体增加压力会引起石墨的形成, 表明石墨的密度大于液体。在比较高压的 BC 段, 曲线的倾斜方向反转, 增加压力会引起石墨转变为更致密的液体。CD-金刚石熔化曲线部分, 曲线具负的斜率, 表明增加压力引起金刚石转变为更致密的液体。CE 线段为金刚石-石墨平衡线。

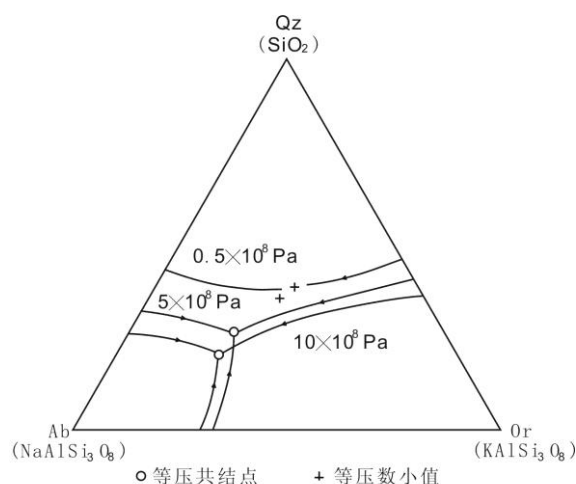


碳系相图
(据邦迪, 1962)

【温度压力图】 temperature pressure diagram 以温度和压力为坐标变量做的相图, 即 $p-T$ 图。是用来表示有地质意义的任一体系的低变度状态的工具。对于一独立组分为 C 的体系, $p-T$ 图上每一个不变点应有处于平衡的 $C+2$ 个相。由该不变点引出 $C+2$ 条单变线, 从而给出每种可能的 $C+1$ 相的 $p-T$ 轨迹。每一对单变线之间有一个区, 该区确定了不同相之间的一个双变平衡的 $p-T$ 区。 $p-T$ 图应用很广, 这些图解可以表达各种不同的信息, 因此对于它们的构绘和性质需要慎重考虑, 尤其是在绘制非常复杂的 $p-T$ 图解时。各单变线以及各双变区围绕一不变点的排列首先应符合相律, 其次必须同一定的拓扑法则相适应。

【花岗岩三元系相图】 ternary diagram of granite 代表花岗岩的石英-钠长石-正长石 ($-\text{H}_2\text{O}$) 三元系相图(见图)。三元系相图相图显示, 三元成分的熔点随压力增大而降低, 其成分逐渐

移向 Ab 方向；压力 10^8 帕时，熔融温度为 770°C ，当压力大于 3.6×10^8 帕时，出现低共熔点（共结点），温度降到 675°C 以下。相图说明花岗岩可经过深熔和共结形成。



三元系相图

【平衡常数】equilibrium constant 在一定温度下，当反应式 $eE + fF = gG + rR$ 达到平衡时，其产物的平衡浓度积除以反应物的平衡浓度积，为一常数，称为浓度平衡常数 (K_c)。即 $K_c = ([G]^g \cdot [R]^r) / ([E]^e \cdot [F]^f)$ (此外，还有气体平衡常数，相平衡常数等)

【临界状态】critical state 物质的气、液能够平衡共存的极限状态。在这种状态下，液体及其饱和气之间的一切差别都将消失，物质呈乳浊状态，称为超临界流体，这种现象称为临界乳光现象。在温压图上，临界状态常用对应于温度 T_k (临界温度) 和压强 P_k (临界压强) 的一个点，称为临界点。

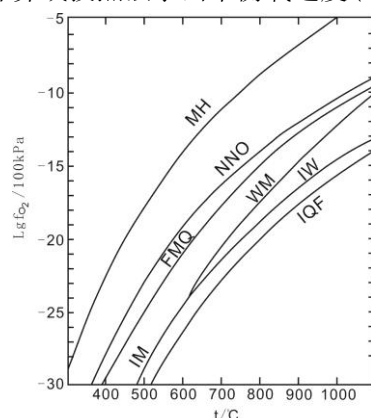
【淬火 pH 值】quenching pH value 由于高温高压下热流体的 pH 值难以直接测定，通常用测定实验淬火后溶液 pH 值的方法来研究高温高压实验中流体的酸碱度问题。这种高温高压流体快速降到常温常压下所测定的 pH 值称淬火 pH 值。由于溶液不具完全的淬火性，这种在室温和常压下测定的 pH 值与高温高压热液的真实 pH 值会存在一定差别。

【酸碱缓冲剂】pH buffer 从火山气体的数据和液体包裹体成分分析表明，在自然界的超临界流体中， Cl^- 是最常见的阴离子。由 Ag-AgCl 缓冲剂所提供的 f_{HCl} 范围可以大大超过多数火成岩和变质岩所提供的 f_{HCl} 范围。应用 Ag-AgCl 缓冲剂已成功地测定了 KCl、 MgCl_2 和 CaCl_2 溶液的平衡常数，及固体矿物包括白云母、钾长石、红柱石、金云母、绿泥石、滑石、镁橄榄石、透辉石、硅灰石和石英反应的平衡常数。因此 Ag-AgCl 缓冲剂组合对于研究热液体系中的矿物平衡及测定反应的平衡常数有着广泛的实际意义。M. E. Hallam 曾发现一种能在碱性条件下使用的缓冲剂组合 Cr-CrN，可控制 NH_3 的逸度，即控制 NH_4OH 的活度。故可把 Ag-AgCl 和 Cr-CrN 看成 pH 值的缓冲剂。

【氢离子浓度缓冲剂】hydrogen ion concentration buffer 一个弱酸和它的盐的混合溶液或一个弱碱和它的盐的混合溶液能够将 H^+ 的活度维持在狭窄的 pH 范围内，少量酸 (或碱) 的加入并不改变 (或改变得很少) 该溶液的 pH 值，这种弱酸和其盐的混合溶液或弱碱和其盐的混合溶液在化学上称为氢离子浓度缓冲剂。在地质高温高压实验中，弗兰兹 (Frantz) 通过控制实验体系中的 HCl 逸度来实现酸-碱缓冲。这种缓冲剂为控制 f_{H_2} 的氢缓冲剂和控制 f_{Cl_2} 的 Ag+AgCl 固体缓冲剂的组合。

【普通氧缓冲剂氧逸度时间曲线】oxygen fugacity-time-carve 常用固体氧缓冲剂的 f_{O_2} -t 曲线 (如图)。图示为总压力为 1×10^8 帕时一些固体氧缓冲剂的 $\lg f_{\text{O}_2}$ -t 关系，多数地球化学过程在由 MH 和 FMQ 缓冲剂限定的氧逸度范围内进行，因此，相当多的地球化学实验研究中使用 NNO 缓冲剂。在实际应用时，还可根据岩石中出现的矿物组合 (如磁铁矿-铁橄榄石，磁铁矿-

赤铁矿等)，以及成岩温度用计算或投点法求出平衡氧逸度(f_{O_2})。



常用固体氧缓冲剂的
 $\lg f_{O_2}$ - t 关系
(据Eugster, 1962)

【氧化还原缓冲剂】redox buffer 又称氧缓冲剂。在一定的温度和压力下，能限定和调整体系的 f_{O_2} 为一常数的一些物质组合。常见的缓冲剂有 IQF(铁-石英-铁橄榄石组合)、IM(自然铁-磁铁矿组合)、IW(自然铁-方铁矿组合)、WM(方铁矿-磁铁矿组合)、FMQ(铁橄榄石-磁铁矿-石英组合)、NNO(镍-氧化镍组合)、MH(磁铁矿-赤铁矿组合)、CC(自然铜-赤铜矿组合)、HB(黑锰矿-方铁锰矿组合)等。凡含变价元素的矿物组合或化学物种组合，都可考虑用作氧化还原缓冲剂。

【低共熔点】eutectic point 在一些二元体系中，在升温过程中，两组分能以任何比例互相熔成一个液相。如果两个组分以适当比例混合，在某一温度下两个固体组分可同时熔化，且这个温度通常低于每一纯组分的温度，该温度叫低共熔温度。由低共熔温度和低共熔组分所决定的点叫低共熔点(用 E 表示)。若从降温过程来说，E 点也称共结点。

【一致熔融】congruent melting 在一些二元体系中，两端元组分之间可以形成一个具有一定熔点一致熔融合合物。当这一化合物熔化时，其液相的成分与未熔之前的固相成分完全一致，这就叫做一致熔融。其相对的化合物称作相合熔点化合物或一致熔融合合物。

【熔离作用】liquation 又称不混溶作用。某些二元和多元体系，在高温时只存在一个混熔的均一液相，温度降低时，一个均一的液相分离为组分不同且互不相熔的两个液相。这种过程叫熔离作用。