[英] Hugh R. Rollison 著
杨学明 杨晓勇 陈双喜 译

中国科学技术大学出版社



岩石地球化学

岩 石 地 球 化 学

[英] Hugh R. Rollison 著

杨学明 杨晓勇 陈双喜 译

中国科学技术大学出版社

2000 · 合肥

© Longman Group UK Ltd 1993

《Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation》（利用地球化学数据：评价、表达、解释）(第 1 版)由 Pearson Education Limited 安排出版。

图书在版编目（CIP）数据

岩石地球化学/杨学明，杨晓勇，陈双喜译.—合肥：中国科学技术大学出版社，2000.3
ISBN 7-312 -01190-X

I.岩石…　II.①杨…②杨…③陈…
III.岩石学：地球化学元素　高等学校　教材　IV. P584

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2000）第 17261 号

中国科学技术大学出版社出版发行
（安徽省合肥市金寨路 96 号，邮编：230026）
安徽肥西新华印刷厂印刷
全国新华书店经销

开本：787×1092/16　印张：18　字数：449 千
2000 年 3 月第 1 版　2000 年 3 月第 1 次印刷
印数：001 — 600 册
ISBN 7-312-01190-X/P•50　定价：20.00 元

原作者序

Pascal 曾经写到“我们发现写一本书的最后一件事就是要知道把什么放在开头”。这对我来说尤其如此，要展示地球化学各个主要领域的方法学，的确困难重重，因为这是需要众多的专家才能完成的任务。这与 Goldschmidt 于 1954 年在其经典的地球化学教科书的序言中所承认的困难是十分相似的。当然，今天问题还要复杂得多，因为地球化学涉及大量相对新的又比较狭窄的研究领域。现在有 X 射线荧光技术和等离子发射技术的专家，有锆石铅同位素和氩同位素体系方面的学者。由于这些技术十分复杂，专业人员从事这些工作是非常必要的。然而，有许多读者可能只需概略地了解主要技术范围的概貌，而另一些读者希望了解地球化学技术的实际应用和合理解释分析结果。本书正是希望给出这样一个全貌。本书介绍的并非是具有原始创新的概念，但是本书将地球化学文献中广泛的概念和方法系统地进行介绍，从这个意义上来讲，本书具有原始创新性。

本书着重讨论“全岩”地球化学，而同样重要的矿物地球化学的广泛领域只能一略而过了。此外，本书不可能涉及某些当前用于地球化学研究的更新和深奥的技术，只能介绍常用的研究方法和技术。这是广大读者最需要的。

本书曾设想是专门为地球化学专业的高年级学生和研究生而写的教学参考书。然而，随着写作工作的不断进行和深入，本书似乎还有更多的用途。比如，本书可作为高年级和研究生的岩石地球化学教科书，而对于那些从事某个专项研究的地球化学家，想更广泛地考虑他的研究问题，也是有用的。本书对于岩石矿物地球化学工作者，无论是在学术界的，工业界的，还是地质区测的，他们若需要评价和解释岩石地球化学数据，同样都是有用的。从这个意义上看，本书又可以作为岩石地球化学方法的工具书来使用。

因此，本书有两个目的。首先，本书可作为从事矿物、岩石和地球化学工作的科研人员、教师和学生的参考书；他们的目的是需要利用地球化学数据，希望了解目前常用的地球化学方法和技术，并从这些数据中获得有地质意义的信息。其次，本书试图概括常用的地球化学方法和技术。所以，可以从两个层次上来阅读本书。希望评价和解释岩石地球化学数据的地球化学家可以参考此书；希望理解目前岩石地球化学术语和了解地球化学文献的地质学家和地球化学家也可以阅读本书。

读者可能会觉察到本书的内容存在明显侧重之处，这是由于作者的地质兴趣所不可避免的结果。第一个侧重之处是选择的实例多为太古代的，这是我的主要研究领域，书中的一些内容也可说明这一点。第二个是侧重于我感兴趣的火成岩石学和变质岩石学，这也是将许多描述的研究方法首先应用的领域。

我非常感谢许多同事在本书写作过程中所给予的帮助，特别是 Jan Kramers、Gordon Lampitt、Alex Woronow、David Lowry、Ken Eriksson、Kevin Walsh 和已过世的同事 Thorley Sweetman 对本书初稿的仔细阅读。最后，感谢我的妻子 Patrica 对我的长期支持和宽容，以及 Amy, Oliver 和 Edward 的耐心鼓励：“爸爸，您还有多少章要写？”

Hugh R. Rollinson

1992 年 5 月于津巴布维大学

译者的话

我们在刚刚做硕士研究生的时候，曾被浩瀚的中外文献资料吓得不知如何是好。学术导师把研究题目定下来之后，我们要作的第一件事就是开始查阅研究地区或者研究领域的前人研究资料，试图从中找出可以在预定的时间内完成学位论文的研究内容，并且能够有所突破，有所创新。随着把已有的关于研究地区的研究资料看完之后和理论课程的细心钻研，我们开始涉猎相关的英文文献，目的在于了解国外的研究状况，虽然开头语言上存在着许多困难，也不知哪些重要，哪些应该重点去读，这种过程可谓十分痛苦。然而，随着阅读量的加大和导师的有效指点，逐渐感觉到文献资料给我们带来了许多课堂上很难学到的东西。我们读到 G.N. Hanson 和 C.J. Allegre 等关于利用稀土元素（包括微量元素）定量模拟岩浆岩的成岩过程的时候，被深深地吸引住了，觉得很有道理，深受其影响。我们从中学会了微量元素定量模拟岩浆过程的基本原理，也试着应用到自己的研究课题之中（杨学明和林文通，1988，铜官山火成杂岩体成岩机理研究。地质评论，第 1 卷，第 34 期，25~35）。经过硕士阶段学习的锻炼，攻读博士学位的时候已不像以前那么迷惑了。站在新的起点，习惯于更加广泛吸取文献中有价值的东西，在学术导师的指导下学会了从中找出问题，设计出解决问题的办法。这些办法在现有的技术条件下究竟能否实现伴随着我们读完博士学位。经过这些磨练，我们深刻体会到作为一个岩矿工作者虽然很少有机会接触大型分析仪器，亲自测试样品的地球化学数据，但是需要知道如何评价这些数据，从中能够获得哪些关于地球化学过程的有用的信息，这对于我们来说是最为重要的。然而，手头缺少一部简明的介绍如何运用岩石地球化学数据的参考书，工作起来深有不便之处，只好从众多的文献中索取所要的东西。所以，译者之一(杨学明)早就希望能够有一本这样的参考书，等了许多年。他在英国 Leicester 大学作博士后研究期间，合作导师 Dr. M.J. Le Bas 先生向他介绍了一本这方面的著作(Hugh R. Rollison, 1993, Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Longman Scientific & Technical Limited.)，看了觉得非常不错。他回来之后，和同事们商量，决定将这本书译出来介绍给我国的读者。做这项工作的另一个原因是，作为高校的教师及时地把学科的新进展有选择性地搬上讲台，开出新的课程以满足学生日益增长的求知欲望和要求，是我们的本职工作和应尽的责任。特别对高年级学生和研究生来说，更是希望能把新方法迅速有效地应用到要做的毕业论文之中。我们已尝试为地球化学专业的研究生开设了《岩石地球化学》的选修课程，得到了学生的普遍欢迎，这更坚定了我们的决心。

在翻译的过程中，原著作者 Hugh R. Rollison 教授十分关心我们工作的进程，多次来 E-mail 或者来信询问情况，并给予热情的支持和帮助。Lynnen Owen 博士在版权转让方面给予许多帮助，使得这本书的中文版能在国内出版。

本书的翻译过程中还得到了许多朋友的支持和赞助，学友程鹏先生的鼎力相助使得我们能够有效地完成本书的翻译工作。与地球化学教研室的同事们的有益讨论，帮助我们澄清了许多问题。在教学过程中，学生们敏锐的提问和对新知识的期盼时时激励着我们。与外国同僚的合作研究(英国 Leicester 大学的 M.J. Le Bas 博士和伦敦自然历史博物馆的 P. Henderson

研究员），开阔了我们的眼界，尤其值得我们学习的是他们那种敬业精神。张培善教授、林文通教授、岳书仓教授、王奎仁教授、从柏林教授，常印佛院士、戴金星院士和叶大年院士等对我们的教诲，不断地鞭策我们努力进取。周新民教授、徐嘉炜教授、郑永飞教授、李曙光教授、陈江峰教授、刘德良教授、支霞臣教授、陈道公教授、彭子成教授、孙立广教授、王汝成教授、范宏瑞教授、朱光教授、Dr. Dazhi Jiang 教授、Dr. Shoufa Lin 教授和江来利教授等一贯对我们的鼓励和支持使我们信心倍增。我们在此致以深切的谢意。

本书共有 7 章。第一章简要地介绍岩石地球化学数据的影响因素、分析方法和误差的来源。第二章介绍地球化学数据作为特殊的一类数据的处理方法和存在的一些问题，呼吁数学地质学家的研究成果在应该引起地球化学界足够重视的同时，也应该注意加强相互间的交流。第三章介绍主要元素数据的应用方法，包括岩石分类、构筑协变图解；同时帮助读者了解岩石形成过程、在实验确定的相图上进行投影以估计岩石的形成条件等。第四章介绍微量元素数据的运用方法，着重讨论各种岩浆作用过程中微量元素的地球化学行为，进而示踪地球化学过程、岩浆源区。从中我们将会看到微量元素在地球化学中的重要性。第五章根据岩石主要元素和微量元素数据，我们可以对岩石形成的构造环境进行有效地判别。同位素可分为放射性成因同位素和稳定同位素。放射性成因同位素(第六章)包括那些因天然放射性而自发衰变的同位素以及衰变体系最终的子体。例如，母体-子体对：Rb-Sr， Sm-Nd， U-Pb， Th-Pb 和 K-Ar 等等。根据母体-子体同位素的衰变规律，可以对岩石进行精确的定年。放射性成因同位素以同位素比值表示， 如 $^{87}Sr/^{86}Sr$， 或者相对于一个参考标准， 换算为ε值来表示。同位素初始比值可以用来识别岩石的物源区特征；不同体系同位素比值的相互配合或者与微量元素或稳定同位素数据的相互配合，可以很好地对岩石的形成过程进行制约。对大洋玄武岩地幔源区的几种端元的认识，可能是近年来地球化学领域最令人振奋的进展。岩石地球化学研究中的稳定同位素(第七章)集中在自然存在的轻元素的同位素，如 H， O， C， S 等。它们的同位素因其质量的差异而发生同位素之间的分馏。例如， ^{18}O 比 ^{16}O 重 12.5%， 它们在水的蒸发过程中必然发生分馏，轻的 ^{16}O 富集在蒸汽之中，较重的 ^{18}O 则在液体相中富集。稳定同位素在研究地质流体和挥发份中的意义很大。

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

本书中难免出现一些用词不当或理解不透的地方，完全是由于翻译者水平有限，欢迎读者批评指正，以便再版时修正。

2000 年 1 月于
中国科学技术大学

目　录

第一章 岩石地球化学数据的控制因素和分析方法.....1

第一节 引　言.....1

第二节 地质过程及其地球化学指纹.....2

一、制约火成岩石化学成分的地质过程.....5
二、制约沉积岩石化学成分的地质过程.....5
三、制约变质岩石化学成分的地质过程.....7

第三节 制约岩石地球化学数据的地质因素.....7

第四节 岩石地球化学中的分析方法.....8

一、X 射线荧光光谱(XRF).....11
二、中子活化分析(INAA 和 RNAA).....11
三、等离子光谱(ICP).....12
四、原子吸收光谱(AAS).....12
五、质谱方法.....12
六、电子探针分析(EMPA).....13
七、离子探针分析(IMPA).....14

第五节 选择适当的分析技术.....14

第六节 岩石地球化学数据中的误差来源.....15

一、污染.....15
二、校准.....15
三、峰的叠加.....15
四、岩石地球化学数据的误差检验.....16

第二章　岩石地球化学数据的处理方法.....17

第一节 引　言.....17

第二节　平 均 值.....17

第三节　相 关 分 析.....19

一、相关系数.....19
二、相关系数(R)的意义.....20
三、计算乘积-动差相关系数时的假设.....21
四、 SPEARMAN 秩相关分析.....22
五、 相关矩阵.....24
六、 相关系数型式.....25

第四节 回 归 分 析 25

一、一般的最小二乘法 26
二、减小主轴回归分析 28
三、加权最小二乘法回归分析 28
四、稳定回归分析 28
五、传统的相关分析和回归分析中的一些问题 29

第五节 比值相关分析 29

一、PEARCE 元素比值图解——不恰当运用的比值相关分析的一个实例 30
二、比值相关分析在微量元素图解中的运用 31
三、同位素地质学中的比值相关分析 31

第六节 常数和问题 31

一、封闭的结果 32
二、常数和效应的 AITCHISON 解决方法 33

第七节 三角图解中趋势线的解释 35

第八节 主要组分分析 35

第九节 判 别 分 析 37

一、火成岩石学中的一个例子 37
二、判别分析的其它运用 38

第十节 岩石地球化学数据分析向何处去？ 39

第三章 岩石主要元素数据的运用方法 40

第一节 引　　言 40

第二节 岩石的分类 40

一、利用氧化物-氧化物图解进行火成岩石的分类 40
二、利用标准矿物进行火成岩石的分类 44
三、利用阳离子进行火成岩石的分类 50
四、沉积岩的化学分类 51
五、讨论 54

第三节 协 变 图 解 54

一、从主元素协变图解识别地球化学过程 55
二、协变图解的选用 60
三、协变图解中趋势线的解释 64
四、模拟火成岩主要元素过程 68
五、讨论 69

第四节 岩石化学成分在实验确定的相图上的投影 69

一、钠长石-钾长石-石英标准矿物图解——花岗岩体系 70
二、霞石-钾霞石(KALSILITE)-二氧化硅图解——霞石正长岩体系 73
三、玄武岩的实验体系 73

四、钙-碱性岩石的实验体系 80
五、讨论 81
第四章 岩石微量元素数据的运用方法 83
第一节 引　言 83
一、基于地球化学行为的微量元素分类 83
二、岩浆体系中微量元素的行为 83
第二节 微量元素分配的控制因素 86
一、分配系数 86
二、控制微量元素分配的地质因素 96
第三节 稀土元素(REE) 106
一、REE 的化学特征 107
二、REE 数据的处理 107
三、REE 型式的解释 110
第四节 多元素标准化图解或不相容元素图解(蜘蛛图解) 112
一、火成岩的多元素标准化图解 112
二、沉积岩的多元素标准化图解及其解释 117
第五节 铂金属组元素(PGE)图解 119
一、PGE 数据的处理 119
二、PGE 图解的解释 121
第六节 过渡金属元素图解 121
第七节 双变量微量元素图解 123
一、火成岩的双变量微量元素图解 123
二、沉积岩的双变量微量元素图解 124
第八节 富集-亏损图解 125
第九节 利用微量元素模拟火成岩的形成过程 125
一、矢量图解 127
二、用多变量微量元素图解模拟 127
三、岩石成因模拟——实例 127
四、微量元素的反演技术 131
五、地球化学模拟的最后评论 133
第五章 运用岩石地球化学数据判别大地构造环境 134
第一节 引　言 134
一、判别分析 134
二、不活动元素 134
三、大地构造环境 135
四、判别图解的运用 136

第二节 玄武质至安山质成分岩石的判别图解.....136

一、微量元素判别图解.....136
二、玄武岩的主要元素判别图解.....149
三、玄武岩的次要元素判别图解.....152
四、玄武岩的单斜辉石成分判别图解.....154

第三节 花岗质成分岩石的判别图解.....155

一、基于变量 Rb-Y-Nb 和 Rb-Yb-Ta 的花岗岩判别图解(Pearce 等， 1984).....156
二、基于变量 Hf-Rb-Ta 的花岗岩判别图解.....157
三、衡量火山弧花岗岩弧成熟度的一个标志.....157
四、花岗岩的主要元素判别图(Maniar 等，1989).....157
五、花岗岩构造环境的 R1-R2 因素判别图解 (Bechelor 等，1985).....159
六、讨论.....160

第四节 碎屑沉积岩的判别图解.....160

一、碎屑沉积物的主要元素判别图解.....160
二、碎屑沉积物的微量元素判别图解.....163
三、讨论.....164

第五节 大地构造对岩浆岩和沉积岩地球化学的制约.....164

一、识别古火山岩大地构造环境的专家系统 (Pearce， 1987).....165
二、大地构造环境判别图解仍然有功效吗?.....165

第六章 岩石放射性成因同位素数据的运用方法.....167

第一节 引　　言.....167

第二节 地质年代学中的放射性成因同位素.....167

一、等时线的计算.....169
二、模式年龄.....171
三、地质年龄数据的解释.....174

第三节 成因岩石学中的放射性成因同位素.....179

一、不同的同位素体系在识别源区和地质过程中的作用.....180
二、源区的识别.....181
三、地幔源区随时间的演化——地幔演化图解.....190
四、Epsilon 标记法.....193
五、同位素相关图解.....199
六、地幔-地壳地球动力学.....203

第七章 岩石稳定同位素数据的运用方法.....206

第一节 引　　言.....206

一、标记.....206
二、同位素分馏.....206
三、物理化学对同位素分馏的控制.....208

第二节 氧同位素的运用方法.....209

一、自然界$\delta^{18}O$的变化.....209
二、氧同位素温度计.....209
三、氧同位素-放射性成因同位素相关图解.....215
第三节 利用氧和氢同位素研究热水溶液：水岩相互作用.....219
一、氢同位素.....220
二、由矿物同位素组成计算水的同位素组成.....220
三、天然水的同位素组成.....221
四、水/岩比值的定量化.....223
五、水-岩相互作用的实例.....225
第四节 碳同位素的应用.....228
一、碳同位素在自然界的分布.....228
二、碳酸盐的碳和氧同位素研究：$\delta^{18}O$ 对$\delta^{13}C$的投影.....229
三、海水的$\delta^{13}C$ 组成.....232
四、生物地球化学演化.....232
五、CO_2的碳同位素.....232
六、碳同位素温度计.....234
第五节 硫同位素的应用.....235
一、硫同位素在自然界的分布.....235
二、硫同位素分馏的控制因素.....235
三、硫同位素在火成成因岩石学中的运用.....239
四、硫同位素在热液矿床成因研究中的运用.....240
参考文献.....243

第一章 岩石地球化学数据的控制因素和分析方法

第一节 引 言

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

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

主要元素氧化物(wt%)	ZV14	ZV85	ZV10	微量元素(ppm)	ZV14	ZV85	ZV10
SiO_2	48.91	45.26	45.26	Ni	470	1110	1460
TiO_2	0.45	0.33	0.29	Cr	2080	2770	2330
Al_2O_3	9.24	6.74	6.07	V	187	140	118
Fe_2O_3	2.62	2.13	1.68	Y	10	6	6
FeO	8.90	8.66	8.70	Zr	21	16	14
MnO	0.18	0.17	0.17	Rb	3.38	1.24	1.38
MgO	15.32	22.98	26.31	Sr	53.3	32.6	31.2
CaO	9.01	6.94	6.41	Ba	32	12	10
Na_2O	1.15	0.88	0.78	Nd	2.62	1.84	2.31
K_2O	0.08	0.05	0.04	Sm	0.96	0.68	0.85
P_2O_5	0.03	0.02	0.02	放射性成因同位素比值	ZV14	ZV85	ZV10
S	0.04	0.05	0.05	ε_{Nd}	+2.4	+2.4	+2.5
H_2O+	3.27	3.41	2.20	$^{87}Sr/^{86}Sr$	0.7056	0.70511	0.70501
H_2O-	0.72	0.57	0.28	稳定同位素比值(‰)	ZV14	ZV85	ZV10
CO_2	0.46	0.84	1.04	$\delta^{18}O$	+7.3	+7.0	+6.8
总计	100.38	99.03	99.20				

*注：主要元素和微量元素 Ni，Cr，V，Y 由 XRF 测定；FeO 由湿化学法测定；H_2O 和 CO_2 由重量法测定；Rb，Sr，Sm，Nd 由 IDMS 测定。

主要元素(第三章)是指在任何岩石中占绝对多量的元素，如 Si，Ti，Al，Fe，Mn，Mg，Ca，Na，K 和 P。它们的含量用氧化物重量百分数表示(wt%)。主要元素的测定通常只测其阳离子，并假设有适量的氧与之相匹配。因此，主要元素氧化物的总量大约是 100%。岩石样品的主要元素氧化物分析数值的总和，可以作为其分析方法的可靠性的粗略指标，一般要求误差不能大于±1%。铁可测定为 FeO 和 Fe_2O_3，但有时以总铁表示，即以 $FeO_{(total)}$或 $Fe_2O_{3(total)}$

形式表示。

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

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

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

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

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

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

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

第二节 地质过程及其地球化学指纹

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

表 1.2 后续章节将讨论的火成作用过程的地球化学指纹

	主要元素指纹	微量元素指纹	放射性同位素指纹	稳定同位素指纹
近地表过程				
去气作用				第七章四节
				第七章五节
与地下水的相互作用				第七章三节
岩浆房过程				
分离结晶作用	第三章三节	第四章二节		第七章二节
		第四章三节		第七章五节
		第四章七节		
		第四章九节		
混染作用		第四章二节	第六章三节	第七章二节
				第七章五节
同化混染作用和分离结晶作用	第三章三节	第四章二节	第六章三节	
		第四章九节		
岩浆混合作用		第四章九节	第六章三节	
开放体系过程(RTF 岩浆房)		第四章二节		
		第四章九节		
液体不混溶作用		第四章五节		
源区过程				
部分熔融作用	第三章三节	第四章二节		
	第三章四节	第四章三节		
		第四章九节		
区域溶化		第四章二节		
源区混合作用		第四章九节	第六章三节	第七章二节
源区特征		第四章七节	第六章三节	第七章二节
大地构造环境	第五章二节	第五章二节		
		第五章三节		
		第五章五节		

表 1.3 后续章节将讨论的沉积作用过程的地球化学指纹

	主要元素指纹	微量元素指纹	放射性同位素指纹	稳定同位素指纹
物源区研究				
碎屑沉积物的大地构造环境	第五章四节	第四章七节		
		第五章四节		
物源区化学	第五章四节	第四章三节	第六章二节	
		第四章四节	第六章三节	
物源区混合作用	第三章三节			
风化作用	第三章三节	第四章三节		

续表 1.3 后续章节将讨论的沉积作用过程的地球化学指纹

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

表 1.4 后续章节将讨论的变质作用过程的地球化学指纹

	主要元素指纹	微量元素指纹	放射性同位素指纹	稳定同位素指纹
原岩				
火成的	第三章二节			
沉积的	第三章二节			
构造混合的	第三章三节			
元素的活动性	第三章三节	第四章二节	第六章三节	
		第四章四节		
		第四章八节		
		第四章九节		
		第五章一节		
固态扩散作用				
封闭温度			第六章二节	
温度计				第七章二节
				第七章四节
流体运移				
H_2O				第七章三节
CO_2				第七章四节

容。这样安排可能有助于读者阅读和使用本书。

一、制约火成岩石化学成分的地质过程

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

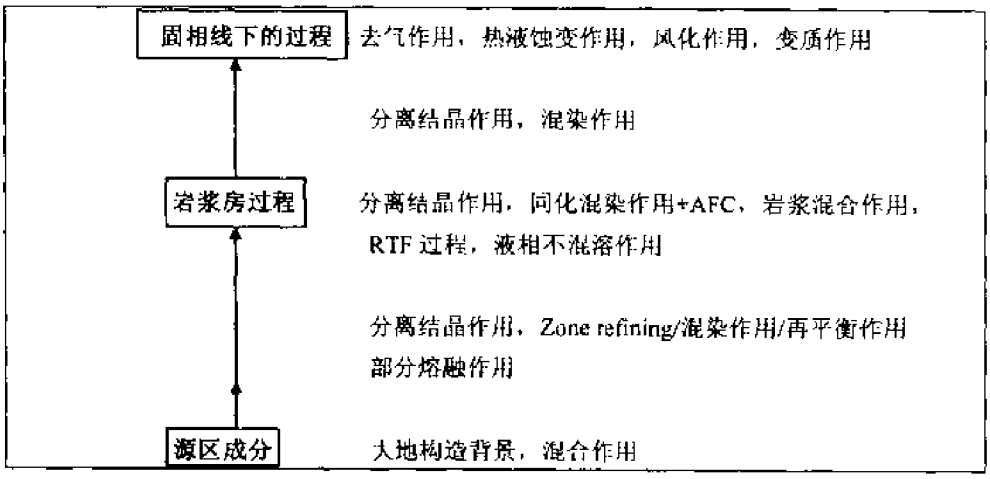


图 1.1 制约火成岩的化学成分的主要过程流程图

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

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

二、制约沉积岩石化学成分的地质过程

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

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

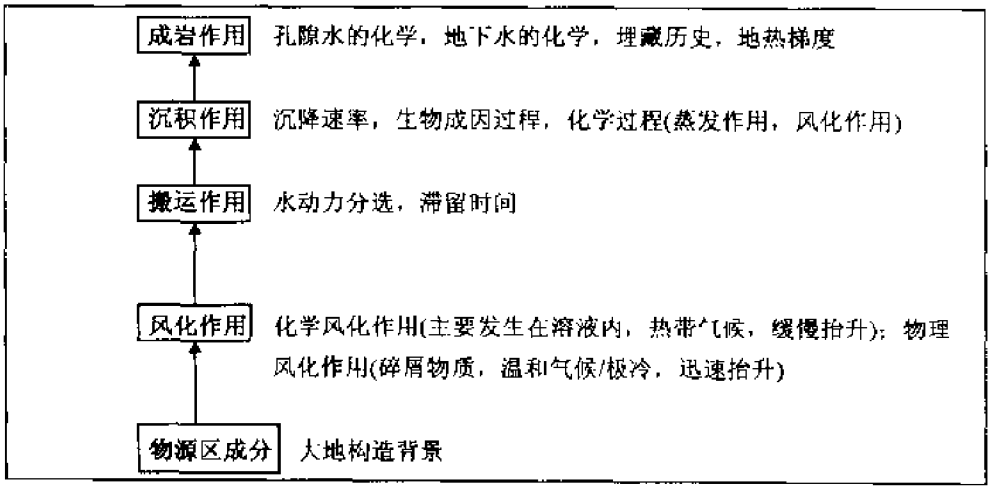


图 1.2 制约沉积岩的化学成分的主要过程流程图

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

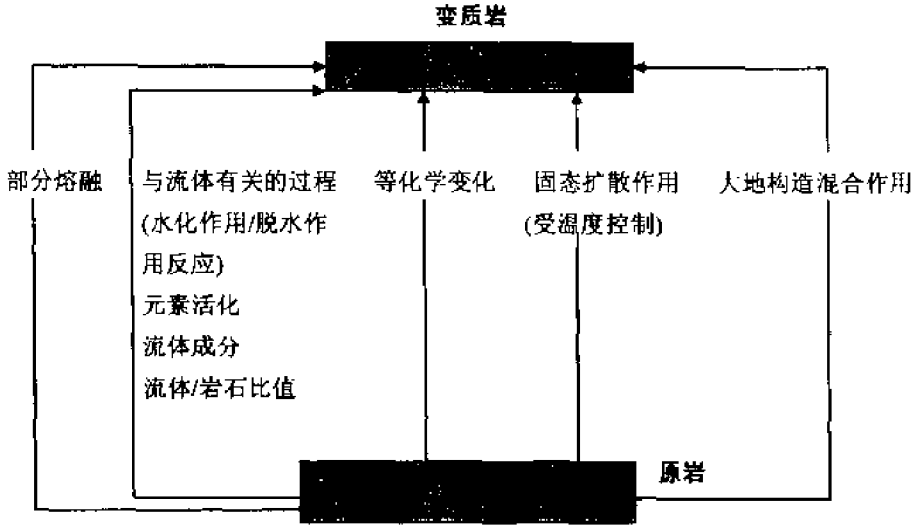


图 1.3 制约变质岩的化学成分的主要过程流程图

三、制约变质岩石化学成分的地质过程

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

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

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

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

第三节 制约岩石地球化学数据的地质因素

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

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

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

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

第四节 岩石地球化学中的分析方法

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

下面简单介绍目前地球化学中常用的主要分析及测试方法。

一、X 射线荧光光谱(XRF)

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

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

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

二、中子活化分析(INAA 和 RNAA)

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

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

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

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

三、等离子光谱(ICP)

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

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

四、原子吸收光谱(AAS)

原子吸收光谱(AAS)基于观察原子对电磁辐射的吸收。每种元素发生原子化时，吸收的可见光的波长是一定的。所以，原子吸收光谱仪由原子化设备、光源及探测器组成。在样品发生原子化作用过程中，作为原子吸收的结果，探测器对光线的反映能够被校准，对 ppm 水平的元素含量是十分敏感的。先制备样品溶液，通过喷雾器把溶液喷成雾状，在乙炔空气或者乙炔一氧化二氮火焰上发生原子化。Price (1972)详细描述了这种方法。利用 AAS 进行硅酸盐分析时受到两个方面的限制。一是样品必须制备成溶液，其次每次只能测定一个元素。但是，通过安装多转台灯座，后一种限制可以部分得到克服。

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

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

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

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

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

五、质谱方法

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

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

1. 同位素稀释质谱法(IDMS)

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

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

2. 等离子光谱质谱法(ICP-MS)

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

3. 火花源质谱法(SSMS)

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

六、电子探针分析(EMPA)

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

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

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

七、离子探针分析(IMPA)

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

第五节 选择适当的分析技术

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

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

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

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

第六节 岩石地球化学数据中的误差来源

分析结果出现误差和偏差可能存在许多原因，以下作一些简单的介绍。

一、污染

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

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

二、校准

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

三、峰的叠加

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

四、岩石地球化学数据的误差检验

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

第二章　岩石地球化学数据的处理方法

第一节 引　　言

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

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

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

第二节　平 均 值

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

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

值中值和众数则较少被运用。这些术语的定义请参见表 2.1。

表 2.1 一些统计学术语的简要定义

术　语	定　义
算术平均值（$\bar{x}$）	样品的算术平均值〈$\bar{x}$〉是指一组测量值的总和除以测量的数目 n： 〈$\bar{x}$〉$=(x_1+x_2+...x_n)/n=\Sigma x_i/n$
紧密数组	一个紧密数组是一个数据组，其中各个变量不是相互独立的，它们通过一定关系相联系的，例如，重量百分比。
变化系数 C	标准偏差 s 与平均值 $\bar{x}$ 的比值。
成分数据	数据表示为整体的部分，如百分比，ppm。成分数据构成一个紧密数组。
相关系数	Pearson 乘积-动差线性相关系数 ρ 是度量两组变量 x 和 y 之间线性关系的参数。样品相关系数 r 的估算可按下式给出： r = 协方差 $(x, y)/\sqrt{\text{方差}(x)\times\text{方差}(y)}$ (参见方程[2.1]和[2.2]Spearman 秩相关系数 r_s 按变量的行序列的差来计算(参见方程[2.3])。
协方差	变量 x 和 y 与其平均值的偏差的乘积之和除以数据组的数目减 1： $S_{xy}=\Sigma(x-\bar{x})(y-\bar{y})/(n-1)$ 计算一组数据所有的协方差，则表示为协方差矩阵。
自由度	可供“自由”观测的数目(样品数)减去估算的参数的数目。
几何平均数	正的数值 X_1，$X_2...X_n$ 乘积的 n 次方根： $\bar{X}_G=(X_1\cdot X_2\cdot X_3\cdot...X_n)^{1/n}$
中值	中值是指把一分布曲线所围成的面积分成二等份的中间数值。根据一组数值的大小顺序，将序列分成一半的数值即为估算的中值。当分布为正态时，中值等于平均值。
众数	对于单峰分布，众数具有最大频率。当分布为正态时，众数等于平均值。
正态分布	在分布曲线上呈对称的砂钟形态。
零假设	对于某些参数一致的两个布居(population)的假设是零假设。在给定的几率水平，零假设一般被拒绝。
零值	设定在零假设的数值。
布居	一组对象的特殊性质的一套度量，通常只研究布居的样品。用希腊字母表示布居的符号，而把与样品有关的那些符号用罗马字母表示。
回归分析	表征两个变量关联的度量。通常用直线拟合观测值来进行回归。
稳定检验	相对于一个特定的假设进行的检验，看看它是否提供足够精确的结果，甚至违反这个假设。
信度检验	几率水平的度量，在此几率水平，是接受零假设或者拒绝零假设——通常在 5%(0.05)或 1%(0.01)水平上。
假相关	指从计算得来的比值看似变量相关，但原来的变量之间并不相关。

续表 2.1 一些统计学术语的简要定义

术　语	定　义
标准偏差	表征数值偏离平均值的程度。它用方差的平方根表示： $S = \sqrt{\sum (x - \bar{x})^2/(n-1)}$ 正态分布的一组数据 68.26%落在平均值的一个标准偏差之内，有 95.46%落在平均值的两个标准偏差之内。布居的标准偏差是 σ。
方差 s^2	方差 s^2 是度量单一数值偏离平均值程度的参数： $s^2 = \sum (x - \bar{X})^2/(n-1)$ 方差是标准偏差的平方。

选择算术平均值作为平均地球化学数据的方法是不恰当的，原因有两个：首先，假设样品布居是正态分布的或者对数正态分布的，但是许多地质数据组并非如此，也没有任何优先的理由把地球化学数据当成是正态分布。所以，不应再假定地球化学数据分布的正态性了。其次，许多地球化学数据包含异常数值，其数值完全在其它测定数值的范围之外。异常数值作为污染的结果或者其它原因(如蚀变作用)由其它布居引入样品之中。如果不把异常数值剔除掉，则会歪曲算术平均值。

估算标准偏差和几何平均值会发生相似的问题；Rock(1989b)建议应该使用几何平均值。稳定统计学检验即使在最初的假设不能完全满足时也能进行。对于几何平均值，稳定检验的优点是能够排除异常数值，很好地对非正态小的数据组进行检验。几何平均值的稳定估算可用 Rock(1987a)的计算程序来计算。

这无疑对那些已习惯于使用现成的计算机软件包的标准统计学工具的地球化学家是个不小的坏消息。然而，Rock (1988b)强调在各种用来评价统计学文献中，“中值和标准偏差是最糟糕的”。从 Rock (1988b，表 3)给出的实例可以清楚看出这一点。Nakamura(1974)引用球粒陨石 La 的丰度为 0.329。然而，53 个样品的算术平均值是 0.365，而几何平均值为 0.329。范围从 0.322 到 0.34 的 20 个稳定估算，其中 3 个方法是 Rock 推荐的，球粒陨石 La 的丰度被限定在 0.322 至 0.329 范围内。这说明应优先采用稳定估算确定平均值。稳定估算还具有这样的优点，即从若干计算之后，可以由计算值之间的不一致性来识别地球化学数据中的异常数值。

第三节　相 关 分 析

在考察地球化学数据表时，地球化学家要问的最重要的问题之一就是元素之间存在什么联系？例如，在表 2.2 中，英云质和更长花岗质片麻岩，CaO 与 Al_2O_3 的变化是一致的吗？K_2O 和 Na_2O 之间存在线性关系吗？诸如这类问题都可以用相关分析得到解决。

一、相关系数

相关分析可以定义为表征两个变量之间的关系，用 Pearson 乘积-动差线性相关系数（一般称为相关系数）来进行定量计算。因此，计算 CaO 和 Al_2O_3 的相关系数以及 K_2O 和 Na_2O 的相关系数便能回答上述问题。

在地球化学中，当测定样品的布居时，样品相关系数(r)按下式计算：

$$r = \text{协方差}\ (x, y) / \sqrt{\text{方差}\ (x) \times \text{方差}\ (y)} \qquad [2.1]$$

其中，有 n 个 x 变量值(x_1，x_2，...x_n)和 n 个 y 变量值(y_1，y_2...y_n)。为了便计算，用下式表示：

$$r = CSCP / \sqrt{CSSX \times CSSY} \qquad [2.2]$$

其中，$CSCP = \sum(xy) - \sum(x)(y)/n$；$CSSX = \sum(x^2) - \sum(x)(x)/n$；$CSSY = \sum(y^2) - \sum(y)(y)/n$。

r 值变化于−1 至+1 之间。当 $r = +1$，说明 x 和 y 的变化完全一致，它们呈完美的正相关线性关系。当 $r = -1$，说明 x 和 y 呈完美的负相关线性关系。若 $r = 0$，表示 x 和 y 无任何关系。r^2 值也是有用的，它是 x 和 y 总方差的分数的度量，x 和 y 之间可用线性关系来解释。例如，相关系数 $r = 0.90$，那么 $r^2 = 0.81$；这说明总方差的 81%可用线性关系来解释。

二、相关系数(r)的意义

样品相关系数(r)是对布居相关系数(ρ)的一个估算，即仅仅测量一个样品存在于整个布居的相关关系。

了解 r 的计算值是否能够代表有统计意义的 x 和 y 之间的关系是十分重要的。就是说从样

表 2.2 对于给定的自由度数目(DF)*具统计学意义(在 1%或 5%水平)的相关系数 r 的数值

DF	二侧检验		一侧检验		DF	二侧检验		一侧检验	
	5%	1%	5%	1%		5%	1%	5%	1%
1	0.997	0.999	0.998	0.999	25	0.381	0.487	0.323	0.445
2	0.950	0.990	0.900	0.980	30	0.349	0.449	0.298	0.409
3	0.878	0.959	0.805	0.934	35	0.325	0.418	0.275	0.381
4	0.811	0.917	0.729	0.882	40	0.304	0.393	0.257	0.381
5	0.754	0.875	0.669	0.833	50	0.273	0.354	0.231	0.322
6	0.707	0.834	0.621	0.789	60	0.250	0.325	0.211	0.295
7	0.666	0.798	0.582	0.750	70	0.232	0.302	0.195	0.274
8	0.632	0.765	0.549	0.715	80	0.217	0.283	0.183	0.257
9	0.602	0.735	0.521	0.658	90	0.205	0.267	0.173	0.242
10	0.576	0.708	0.497	0.658	100	0.195	0.254	0.164	0.230
12	0.532	0.661	0.457	0.612	150	0.159	0.208	0.134	0.189
14	0.497	0.623	0.426	0.574	200	0.138	0.181	0.116	0.164
16	0.468	0.590	0.400	0.543	300	0.113	0.148	0.095	0.134
18	0.444	0.561	0.378	0.516	400	0.098	0.128	0.082	0.116
20	0.423	0.537	0.360	0.492	500	0.088	0.115	0.074	0.104

*根据 Sachs(1984)。

品中观测到的关系能代表整个布居吗？可以估算不同水平意义上的几率，通常为 5%(或 0.05)或者 1%(0.01)水平。这些数值表示为信度界限，在此情形下分别为 95%或 99%。这种估算可参照 r 数值表(表 2.2)。对于给定的自由度的数目(在此情形下为样品数减 2)，按照不同的信度

水平，给出 r 数值。在给定的信度水平上，这些数值代表拒绝零假设(布居相关系数 ρ 为零)的最小值。根据相关系数是否重要，给出两套表。当 $\rho \neq 0$，即 $\rho > 0$ 或者 $\rho < 0$ 时，可用一侧检验。

当 $\rho = 0$，用二侧检验。例如，在表 2.3 中共有 31 个样品，计算表明 CaO 和 Al_2O_3 的相关系数是 0.568(表 2.4(a))。从 r 的表值(一侧检验)得知，在 5%信度水平上，自由度为 29(n–2)时，r 是 0.31。由于计算的数值 0.568 比表值(0.301)大，所以样品的相关系数在 5%水平上是具有统计学意义的。就是说在样品中观测到的关系有 95%的几率同样可以用于布居。所以，零假设不成立。

三、计算乘积-动差相关系数时的假设

Pearson 乘积-动差线性相关系数基于下列假设：

（1）两个变量的测量单位是相同的；

（2）变量间存在线性关系；

（3）两个变量都是正态分布或者近于正态分布。

假设(3)通常被认为是线性相关分析的必要条件(Till, 1974)。然而，有时情况并不总是这样的(Sachs，1984)，因为严格来说由每一个 x 数值估算的 y 数值变化必须是正态分布的，但是很少有足够多的样品来满足这种检验的标准。检验 r 的意义时，数据应该是正态分布的。

表 2.3 津巴布维 Limpopo 带北部边缘带英云质和更长花岗质片麻岩的主要元素数据

岩石编号	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	61.50	62.15	62.58	62.59	62.82	63.19	63.62	63.71
TiO_2	0.61	0.75	0.56	0.58	0.61	0.82	0.61	0.66
Al_2O_3	15.88	18.35	18.10	16.02	17.46	16.66	16.87	15.81
Fe_2O_2	7.96	4.69	5.34	6.64	5.96	6.16	5.22	5.53
MnO	0.15	0.05	0.09	0.12	0.08	0.10	0.08	0.07
MgO	3.60	1.61	1.71	2.56	2.36	1.98	1.82	2.49
CaO	4.96	4.01	4.38	5.50	5.70	5.21	4.24	5.01
Na_2O	4.42	5.57	6.01	4.79	4.19	4.77	4.94	3.32
K_2O	0.82	1.89	1.30	1.22	0.87	1.28	1.70	1.99
P_2O_5	0.28	0.19	0.20	0.15	0.22	0.27	0.17	0.19
Sum	100.20	99.30	100.30	100.20	100.30	100.40	99.30	98.80
岩石编号	9	10	12	13	14	15	16	17
SiO_2	66.67	67.18	67.31	67.63	67.68	67.89	68.55	70.05
TiO_2	0.72	0.77	0.31	0.47	0.41	0.37	0.47	0.32
Al_2O_3	15.41	16.08	18.37	15.47	14.72	15.72	11.70	16.20
Fe_2O_2	5.61	4.87	2.77	4.44	3.99	2.45	3.73	2.88

续表 2.3 津巴布维Limpopo带北部边缘带英云质和更长花岗质片麻岩的主要元素数据

岩石编号	9	10	12	13	14	15	16	17
MnO	0.09	0.07	0.03	0.08	0.07	0.03	0.03	0.03
MgO	1.32	1.24	0.93	1.60	1.16	0.64	1.13	0.82
CaO	4.79	3.99	4.23	4.38	4.51	2.66	4.24	3.11
Na_2O	4.03	4.73	5.75	4.22	4.01	4.86	4.47	5.06
K_2O	1.05	1.44	1.21	1.02	1.06	3.18	1.31	1.95
P_2O_5	0.17	0.30	0.10	0.09	0.09	0.10	0.13	0.12
Sum	99.90	100.70	101.00	99.40	97.70	97.90	100.30	100.30
岩石编号	18	19	20	21	22	23	24	25
SiO_2	70.13	70.91	71.11	71.34	71.47	71.87	72.81	73.68
TiO_2	0.34	0.39	0.28	0.26	0.25	0.37	0.39	0.33
Al_2O_3	15.49	15.11	16.83	15.68	14.82	15.48	14.15	14.33
Fe_2O_2	3.52	3.88	1.92	2.64	3.04	2.42	3.16	2.28
MnO	0.05	0.09	0.00	0.05	0.04	0.02	0.06	0.02
MgO	1.36	0.92	0.35	0 68	0.63	0.45	0.68	0.83
CaO	3.49	3.52	2.94	3.51	3.22	3.26	3.41	2 87
Na_2O	4.65	4.80	5.69	4.77	5.16	5.00	3.90	4.57
K_2O	1.42	1.39	1.60	1.46	1.04	1.32	1.75	2.83
P_2O_5	0.12	0.15	0.03	0.11	0.04	0.14	0.10	0.07
Sum	100.60	101.20	100.80	100.50	99.70	100.30	100.40	101.80
岩石编号	26	27	28	29	30	31		
SiO_2	74.08	74.25	75.62	75.45	77.88	78.44		
TiO_2	0.15	0.18	0.13	0.12	0.19	0.14		
Al_2O_3	14.63	13.96	13.32	13.80	11.04	11.04		
Fe_2O_2	1.49	1.53	1.95	1.40	3.08	3.14		
MnO	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04	0.05		
MgO	0.39	0.32	0.20	0.06	0.01	0.01		
CaO	2.38	2.17	1.39	1.09	1.36	1.04		
Na_2O	4.50	4.15	4.23	4.76	4.78	4.71		
K_2O	2.97	2.76	2.98	3.25	1.23	1.75		
P_2O_5	0.06	0.05	0.04	0.04	0.01	0.07		
Sum	100.70	99.40	99.90	100.00	99.60	100.40		

四、 Spearman 秩相关分析

有时不能严格地按照以上介绍的乘积-动差相关分析某些地球化学数据，因为它们不满足乘积-动差相关分析所需的必要条件。例如，有些布居不是正态分布，而包含异常数值。因此，

代替 Pearson 乘积-动差线性相关系数的是 Spearman 秩相关系数，通常以 r_s 表示。这种相关分析可用于以排列尺度而非等距尺度测量的主要元素或者微量元素数据，后者可用于 Pearson 乘积-动差线性相关分析。Spearman 秩相关系数以下式计算：

$$r_s = 1 - \{6\sum D^2 / [n(n^2-1)]\} \qquad [2.3]$$

其中，D 为 x 值和 y 值之差，n 为数据对的数目。在此情况下，只假设 x 和 y 是连续随机变化的。若行的顺序相同，那么 $D=0$，$r_s=+1.0$。若行的顺序相反，那么 $r_s=-1.0$。r_s 的意义可用 Spearman 秩相关系数表(表 2.5)来评价。表 2.4(b)表示表 2.3 的主要元素的 Spearman 秩相关系数。在这个例子里，可以看出 Spearman 秩相关系数数值明显不同于 Pearson 乘积-动差线性相关系数数值(表 2.4(a))。

表 2.4　表 2.3 数据的相关矩阵

(a)Pearson 乘积-动差相关系数

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Sum
SiO_2	1.000										
TiO_2	-0.839	1.000									
Al_2O_3	-0.747	0.444	1.000								
Fe_2O_3	-0.784	0.859	0.227	1.000							
MnO	-0.623	0.641	0.092	0.880	1.000						
MgO	-0.884	0.784	0.454	0.904	0.802	1.000					
CaO	-0.886	0.844	0.568	0.823	0.642	0.862	1.000				
Na_2O	-0.069	-0.169	0.494	-0.256	-0.303	-0.217	-0.181	1.000			
K_2O	0.458	-0.524	-0.171	-0.674	-0.509	-0.514	-0.673	0.017	1.000		
P_2O_5	-0.792	0.864	0.505	0.786	0.676	0.779	0.731	-0.059	-0.440	1.000	
Sum	0.207	-0.140	0.094	-0.136	-0.101	-0.110	-0.086	0.316	-0.043	0.059	1.000

(b)Spearman 秩相关系数

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Sum
SiO_2	1.000										
TiO_2	-0.841	1.000									
Al_2O_3	-0.780	0.513	1.000								
Fe_2O_3	-0.796	0.875	0.370	1.000							
MnO	-0.608	0.661	0.117	0.859	1.000						
MgO	-0.907	0.873	0.582	0.881	0.722	1.000					
CaO	-0.856	0.859	0.534	0.877	0.723	0.933	1.000				
Na_2O	-0.096	-0.180	0.487	-0.229	-0.311	-0.170	-0.230	1.000			
K_2O	0.470	-0.479	-0.198	-0.662	-0.527	-0.521	-0.685	0.089	1.000		
P_2O_5	-0.826	0.875	0.605	0.805	0.646	0.833	0.770	-0.045	-0.356	1.000	
Sum	0.215	-0.206	0.123	-0.235	-0.190	-0.163	-0.171	0.252	0.064	-0.006	1.000

Spearman 秩相关系数的优点是：(1)可单独用于以行排列的数据；(2)可用于非正态分布的布居和包含异常数值的布居；(3)计算简便、迅速，可用来估计乘积-动差线性相关系数。

表 2.5 由不同的样品数进行的 Spearman 秩相关分析在 10%，1%和 0.1%意义水平上(一侧检验)及在 20%，2%和 0.2%意义水平上(二侧检验)相关系数的意义表

		一侧检验	二侧检验
n	10%	1%	0.10%
4	1		
5	0.800	1	
6	0.657	0.943	
7	0.571	0.893	1
8	0.524	0.833	0.952
9	0.483	0.783	0.917
10	0.455	0.745	0.879
12	0.406	0.687	0.818
14	0.367	0.626	0.771
16	0.341	0.582	0.695
18	0.317	0.550	0.695
20	0.299	0.520	0.662
25	0.265	0.466	0.598
30	0.240	0.425	0.549
35	0.222	0.394	0.510
40	0.207	0.368	0.479
45	0.194	0.347	0.453
50	0.184	0.329	0.430
60	0.168	0.300	0.394
70	0.155	0.278	0.365
80	0.145	0.260	0.342
90	0.136	0.245	0.323
100	0.129	0.233	0.307
	20%	2%	0.20%

五、 相关矩阵

一组地球化学数据经常包括多达 30 个变量。这意味着用这组数据可绘出 435 个二变量散点图解。因此，习惯上计算每对变量间的相关系数，并表示为矩阵的形式 (见表 2.4)。从相关矩阵可以找出有意义的相关关系，也可以作为其它统计学分析的开始步骤。相关矩阵的计算通常作为考察地球化学数据的第一步。找出高度相关的元素对进行作图。Beach 和 Tarney (1978)运用 Pearson 乘积-动差线性相关系数矩阵研究高级片麻岩在退变质过程中元素的活动性问题，Weaver 等(1981)研究了高级变质的斜长岩的微量元素地球化学特点。

然而，必须注意到虽然相关矩阵是一个有用的工具，而相关系数是有用的统计学描述手段，但是我们必须清楚它们在地球化学中的应用，因为地球化学数据具有特殊性。以下的内

容将详细地说明，相关系数数值没有什么值得怀疑的，但是这些数值代表什么岩石成因意义，则可能有许多不同的解释。

六、 相关系数型式

Cox 和 Clifford (1982)提出了以图表的形式来表示相关系数数据。他们的方法纯粹是描述性的，运用 Pearson 乘积-动差线性相关系数，试图在一个相关矩阵中以图解的形式展示大量的信息，而不是凭借进行大量的双元素变量的投影作图。他们选择具有广泛地质意义的微量元素，任意地排列作为 x 轴，进行双变量投影作图。将给定元素的相关系数从−1 变化至+1 作为 y 轴，把每个投影点连接起来便构成了相关系数型式(图 2.1)。相关系数型式图解的假设是：经历了单一阶段过程(如晶体分离)的一套熔岩，元素间的相关系数将是+1，−1 或 0。在这

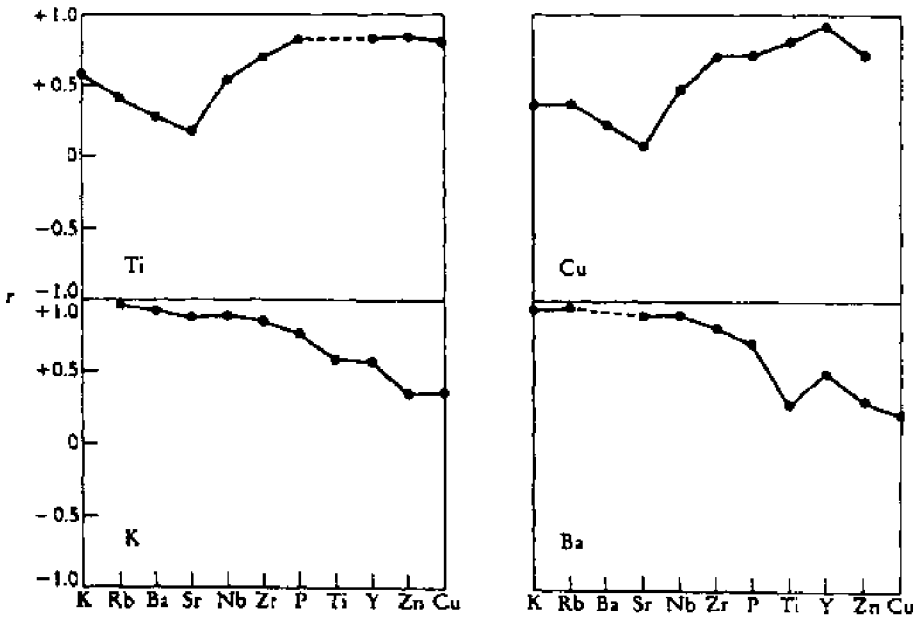


图 2.1 Rooi Rand 粗玄岩的 Ti，Cu，K 和 Ba 的相关系数型式。数据取自 Cox 和 Clifford (1982 表 4)。
K 和 Ba 的相关系数型式的相似性意味着它们具有相似的来源。

种情况下，接近 0 的数值和 0 数值可能是有意义的，有些过程可能造成了这一结果。然而，火成液体的演化通常不是单阶段的过程，涉及若干个过程共同起作用。成岩过程越多，反映在二元素协变图解上的投影点就越分散，相关系数的数值也就越小。所以，相关系数型式可以用两种方式来使用：(1)对于同种元素，不同岩套的相关系数型式，识别不同的成岩过程；(2)对于相同岩套的不同元素。它们在成岩过程中的不同作用就可以识别出来了。这从图 2.1 中可以得到说明。

第四节 回 归 分 析

在地球化学中通常用相关系数来说明变量之间的相互关系，以获取一些有意义的岩石学

结论。然而，对这些关系进行定量化研究有时是十分有用的。一般习惯，运用回归分析解决这类问题。例如，以表 2.2 英云岩和更长花岗质片麻岩中的 CaO 和 Al_2O_3 的关系为实例，“如果 CaO 为 3.5%，那么 Al_2O_3 的含量是多少?”，这个问题可以通过变量 CaO 和 Al_2O_3 的回归方程得到解决。

通过数据的直线拟合，找出直线的方程，便可以进行定量化计算了。联系变量 x 和 y 的直线方程是：

$$y = a + bx \qquad [2.4]$$

其中，常数 a 为直线的截距，即 $x = 0$ 时，y 的数值。b 为直线的斜率，它表示伴随 x 增加一个单位时，y 增加(或者减少)的单位数目。常数 a 和 b 可从数据的直线拟合获得。这种关系是理想的，不允许有对直线的任何偏离。然而，实际上大多数的观测都有误差，所以直线拟合有一定的误差范围，可用几种不同的方法进行直线拟合。回归分析是许多统计学教科课书的重要内容之一(如 Draper 和 Smith，1981)；Troutman 和 Williams(1987)对地球科学中的拟合过程作了有益的评论。以下介绍一些常用的回归分析方法。

一、一般的最小二乘法

最小二乘法是地球化学中直线拟合技术的最常用的方法之一，这是因为它相对简单并有计算机程序可供使用。不幸的是，在过去的文献中经常出现使用最小二乘法不恰当的地方。

最小二乘法建立在使偏离直线的垂直偏差的平方之和最小的基础之上。在这种情况下，变量 x 为独立的变量并假设具有小的误差；而 y 为因变量，其误差远高于 x 的误差，并且决定于 x 的数值。我们说这是 y 对 x 的回归分析(图 2.2(a))。也可以作 x 对 y 的回归分析，即最佳拟合线使偏离直线的水平偏差的平方之和最小(2.2(b))。因此，对于同一组数据，有两个可能的回归直线，这对喜爱一个特征线的物理学家来说是不能十分满意的。这两条直线相交在样品的平均值之处(图 2.2(c))，并且随着相关系数 r 的增大而相互靠近。当 $r = 1$ 时，这二条直线完全重合。

对于一般的最小二乘法，y 对 x 的回归分析，截距 a 可用下式计算：

$$a = \bar{y} - b\,\bar{x} \qquad [2.5]$$

其中，$\bar{x}$ 是变量 x 的平均值；$\bar{y}$ 是变量 y 的平均值；b 是直线的斜率，可用下式计算：

$$b = r(S_y/S_x) \qquad [2.6]$$

其中，r 是乘积-动差相关系数，S_y 和 S_x 分别是样品的 x 值和 y 值的标准偏差。

对于给定的信度水平，计算直线的斜率 b 和截距 a 的信度间隔可按 Till (1974)给出的方程进行。因此，对于若干个 x 数值，y 数值的信度间隔可以用来绘制回归直线的信度段。这个信度段将在拟合的直线的末端变宽，因为在平均值处存在较多的数据点。

尽管最小二乘法在地球化学中有广泛的用途，但是它存在许多缺点。首先，这种方法可产生两条不同的直线，两者或许都不能代表变量间的实际关系。其次，该方法假设自变量的误差小，而因变量的误差大。通常在地球化学中把一个变量定义为因变量，而把另一个变量定义为自变量，是毫无意义的，因为它们的数值可能是由相同的测试技术分析的，具有相同的误差。对 x 和 y 的测量误差的处理，导致了几种不同的最小二乘法回归分析方法。第三个缺点是最小二乘法回归分析方法主要是在预测意义上的运用，如从变量 x 值估算 y 的值。然而，在地球化学中，回归分析常用于证实变量之间的相互联系的程度，计算直线的斜率和截

距。Williams(1983)对于最小二乘法在地球科学中的错误运用曾作了有趣的讨论。

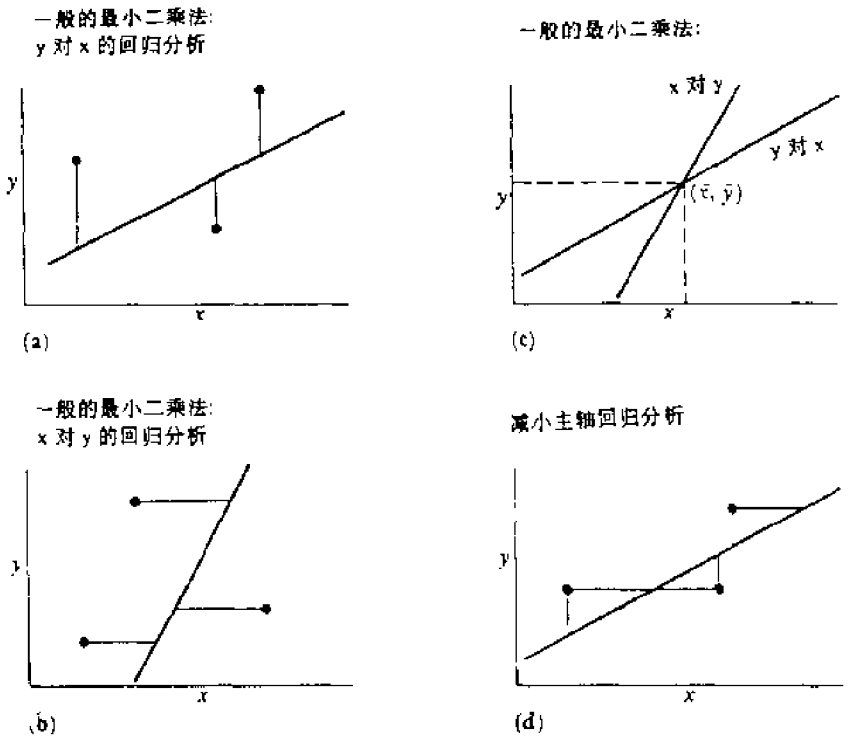


图 2.2 三种回归直线。(a)一般的最小二乘法，y对 x的回归分析，在此情况下，数据点与直线的垂直距离最小。(b)一般的最小二乘法，x对 y的回归分析，在此情况下，数据点与直线的水平距离最小。(c)这两种一般的最小二乘法回归直线交汇在数据的平均值$(\bar{x}, \bar{y})$。(d)减小主轴回归分析，拟合的直线使阴影三角形的面积最小。

所以，最小二乘法的直线拟合计算只是回归分析的第一步，对于大多数地球化学运用还需对最小二乘法回归分析做详细的说明或者找到更好的回归分析方法。下面来谈谈其它的回归分析方法。

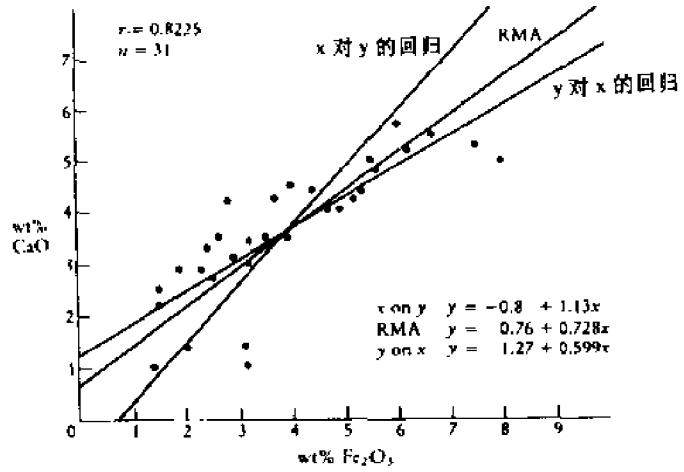


图 2.3 用不同的回归方程(数据取自表 2.3)汇制的三条不同的回归直线。这些回归直线是：一般的最小二乘法回归，x对 y的回归(以及 y对 x的回归) — 斜率和截距由方程[2.5]和[2.6]计算；减小主轴回归分析(RMA) — 斜率和截距由方程[2.7]和[2.5]计算；一般的最小二乘法回归，y对 x的回归(以及 x对 y的回归) — 斜率和截距由方程[2.5]计算。

二、减小主轴回归分析

减小主轴回归分析是地球化学中的一种更为合适的回归分析方法。这种方法(Kermack 等，1950)基于使数据点与最佳拟合直线之间的三角形的面积最小(图 2.2(d))。

用下式表示减小主轴直线的斜率 b：

$$b = \pm (S_y / S_x) \qquad [2.7]$$

其中，S_y 和 S_x 是样品数值 x 和 y 的标准偏差，这些符号取自相关系数。所以，不同于一般的最小二乘法回归分析的是减小主轴直线的斜率 b 独立于相关系数 r，截距 a 取自方程[2.5]，Butler(1986)评论说估计减小主轴回归直线的信度限度存在某些困难，但是按照 Moran(1971)的方案，利用信度为 95%的两个一般的最小二乘法回归直线束作为 95%信度限度。Till (1974)按照标准偏差计算了信度间隔。

图 2.3 比较了几种回归直线。利用表 2.2 的 Fe_2O_3 和 CaO 数据，进行了一般最小二乘法回归(x 对 y 的回归以及 y 对 x 的回归)，减小主轴回归分析，拟合分析数据。给出了每条直线的方程。

三、加权最小二乘法回归分析

更加特殊的数据处理需要加权最小二乘法回归分析。当有些数据点的可靠性较其它的点差时，即考虑不同数据点的误差可能是不同的时候，尤其需要这种回归分析方法。在这种情况下，进行直线拟合之前可以把不同的权重归到每个数据上。权重的大小由研究者自己确定，首先进行一般的最小二乘法直线拟合，然后观察残差的大小，即数据点和拟合直线上的数值之差。

加权最小二乘法回归分析技术是建立地质年代学中的等时线的最常用的方法(York，1967，1969)，尽管不同的同位素方法在计算上有细微的差异。例如，Brooks 等(1972)研究表明在 Rb/Sr 地质年代学中同位素比值的误差为正态分布，若 $^{86}Sr/^{87}Sr$ 比值小于 1(全岩分析的通常情形)，误差是不相关的。然而，在 Pb 同位素地质学中，铅同位素比值的误差之间高度相关，需要不同的处理方法(见 York，1969)。

四、稳定回归分析

稳定回归分析是另一种比较特殊化的直线拟合技术，也是加权最小二乘法回归分析的另一种形式。稳定回归分析不允许单个数据点(如偏离主体的数据)对计算的斜率和截距有不成比例的影响。由于这个原因，必须检查数据中的偏离主体的部分。观察那些偏离主体的数据，看看它们是否存在误差，尽管不能简单地因为它们是偏离主体的数据而剔除掉。运用散点投影图解或者 Rock (1987a)给出的数据分析计算机程序，可直观地了解偏离主体的数据。

在稳定回归分析中，那些偏离主体的数据给予较小的权重。Zhou (1987)给出一个实例，说明了这一技术在地球化学普查中的应用，那些偏离主体的数据(经常是异常和普查的目标)妨碍了统计分析结果的识别。

五、传统的相关分析和回归分析中的一些问题

在本节的开始，我们谈到元素对之间的联系问题。典型的问题就是氧化物之间关系的密切程度如何，例如，表 2.3 中 CaO 和 Al_2O_3 的关系到底如何。另一个不常问到的问题是，数据组中其它的关系对 CaO 和 Al_2O_3 的关系密切程度有什么影响。比如说，CaO 与 SiO_2 相关的事实是否影响它与 Al_2O_3 的相关关系呢？

地球化学家习惯于编制大量的二变量图解，或者建立相关系数矩阵来研究元素对间的相互关系，而不考虑数据组中的其它元素的影响。但是，地球化学数据的性质是多变量的，也就是说，同时测定多个变量。换句话说，地球化学家趋向于用二变量的方法解决多变量的问题。这并不是说二变量分析就毫无用途了，相关系数参数可以用作表示样品数据处理中的一个主字码。因此，比较合适的方法是采用多变量分析，Le Maitre (1982)从某种程度上为岩石学家详细地介绍了多变量分析方法。

本书不准备介绍多变量分析方法，因为它也存在一些本质问题；应用多变量分析方法很难直接解决地球化学问题。这是由于主要元素分析中把总量加和成 100%所引起的问题，即常数和的问题，或者又称作归一化问题。地球化学数据的这一特点造成的统计学困难是难以克服的，第六节将讨论这个问题。

第五节 比值相关分析

相关分析和回归分析的一个特殊的应用是比值的相关分析。比值的相关分析会引起很大麻烦，应尽量避免。但是，在地质年代学中是个例外，下面就要讨论这个例外。Butler(1982，1986)和 Rollinson 和 Roberts(1986)讨论了地球化学中比值相关分析的危险性，Chayes(1972)在其书中把这个问题当作主题进行了讨论。

给定一组不相关的变量 X_1，X_2，X_3……，但是它们之间的比值，例如 X_1/X_2 对 X_3/X_2，X_1/X_2 对 X_1/X_3 或者 X_1 对 X_1/X_2，却可能高度相关。Pearson(1896)在他的简单的解剖学测量的一书中第一个认识到这个问题，Chayes(1949)把这个问题向地质学家作了介绍。以 X_1/X_2 对 X_3/X_2 进行投影作图，Pearson(1896)给出了一级近似的相关系数 r，可用下式表示：

$$r = (r_{13}C_1C_3 - r_{12}C_1C_2 - r_{23}C_2C_3 + C_2^2) / \sqrt{(C_1^2 + C_2^2 - 2r_{12}C_1C_2)} \times \sqrt{(C_3^2 + C_2^2 - 2r_{23}C_2C_3)}$$

其中，r_{12} 是变量 X_1 和 X_2 间的相关系数，C_3 是变量 X_3 的变化系数(标准方差除以平均值)，以此类推。当 X_2 的相对方差不大且绝对测量是正态分布的，这个表达式含有小数值的 C(<0.3)。Chayes(1971)给出了 X_1/X_2 对 X_3/X_4 的这个方程的一般形式。

如果变量 X_1，X_2，X_3 不相关(即 $r_{12} = r_{23} = r_{13} = 0$)，变化系数相等(即 $C_1 = C_2 = C_3$)，那么方程［2.8］等于 0.5。所以，虽然变量 X_1，X_2，X_3 是不相关的，但是比值 X_1/X_2 和 X_3/X_2 的相关系数是 0.5。假如变量 X_1，X_2，X_3 是不相关的，C_1 和 C_3 相等，C_2 为 C_1 的三倍，那么方程［2.8］等于 0.9。这些相关系数是假的相关关系，因为它们表面上相关，但是原始的变量之间并不存在相关关系。这从图 2.4 可以得到说明，浓度 Na_2O 对浓度 K_2O 作图(图 2.4(a)，数据引自表 2.2)。数据点是随机分散的(尽管可以分为两个群)，它们的相关系数很低。如果将重量百分比换算成分子比，分别计算 Na 和 K 与 Ti 的比值，再作 Na/Ti 对 K/Ti 的投影图，可以看出

数据点则高度相关了，相关系数为 0.8853。

根据这些观察，Butler(1986)认为在比值相关分析中，不能对零的数值用一般的方式来检验线性关系的强度，因为零数值必然是计算的假相关分析(即上述方程［2.8］中 r 的数值，因此，必将随着每一个投影图解而变化。Nicholls(1988)提出了一个更复杂的零假设，将研究数据的相关系数和一组随机的数据进行对比，它们具有和研究的数据组相似的数值范围，平均值和方差。然而，这是一个没有结果的方法。

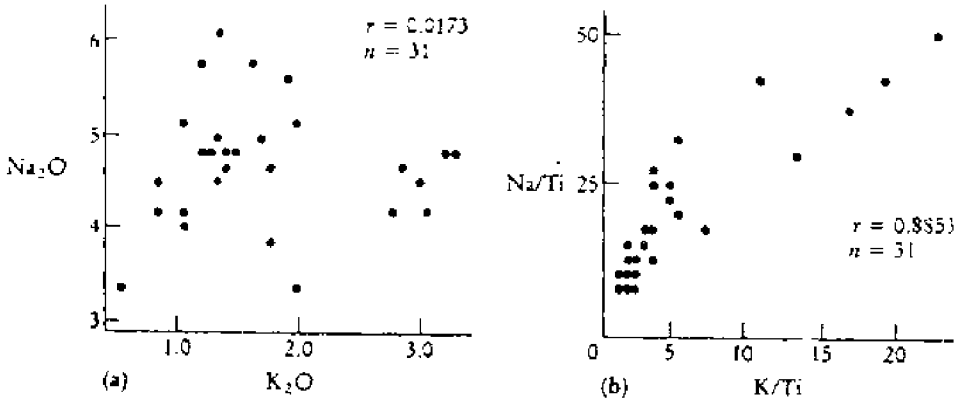


图 2.4 (a)表 2.3 中的 Na_2O 对 K_2O 二变量投影图解，相关系数为 0.0173，在 99.9%水平上无意义。
(b)相同数据的分子数比值 Na/Ti 对 K/Ti 的二变量投影，产生了假相关关系效应(r=0.8853)。

一、Pearce 元素比值图解——不恰当运用的比值相关分析的一个实例

T.H. Pearce 的分子数图解是不恰当运用比值相关分析的例子，近年来把这些图解称为‘Pearce 元素比值图解’或者‘Pearce 图解’。这些图解需要把氧化物换算成阳离子的比值，投影到 x-y 坐标上。这些比值有一个共同的元素作为公分母(Pearce，1968，1970)。Pearce 图解的最初设计是为了避免投影百分比时的固有的封闭效应：表示主要元素地球化学数据的传统方法。这是个不重要的问题，下一节将详细讨论。最近一些 Pearce 图解的使用者声称 Pearce 图解可用来区分不同的岩石学假说，识别地质过程(Russell 等,1990；Ernst 等,1988)。

Pearce 元素比值图解已在岩石学中得到了较为广泛的应用，但是，应该强调比值投影图解的虚假性质使得从这些图解中获得的结论至少是可疑的，甚至是错误的，因为不可能利用假的相关效应解决任何地质学问题。最普遍的应用就是识别火成岩套的分离矿物相以及识别蚀变火山岩的活动元素，特别是蚀变的玄武岩和科马提岩。它们也用于岩石成因研究，帮助识别影响部分熔融熔体的化学成分的地幔矿物相和结晶分离的结晶矿物相。利用 Pearce 元素比值图解研究矿物晶体和熔体的混合作用，因为在这种图解中数据点往往构成直线。Pearce 元素比值图解还用于识别矿物晶格中的原子置换。

Pearce 图解强调的假设是，一个经历变化的体系，在地质过程中保持恒定的元素可以作为一个标准，相对这个标准可以测量其它元素的变化。在 Pearce 图解中，恒定元素或者惰性元素被选作为比值计算的元素，因为它们在研究的体系中保持恒定。然而，若先不考虑这些图解的地质意义，仅仅看看它们是比值图解这个事实，把数据表达为比值形式难免主观。因此，假相关关系的问题就必然不可避免。

Pearce 图解的拥护者们声称，Pearce 图解的次要性质是：在比值图解上的趋势的斜率可

以用于区别不同的假说。例如，他们声称在比值图解上的回归直线的斜率可以区分玄武质岩浆中橄榄石和斜方辉石的结晶分离作用。换言之，这个斜率是质量迁移过程的化学计量的函数(Russell 等，1990)。所以，不同的斜率表示不同的质量迁移过程。然而，这个论点是有缺陷的，因为从数据计算的回归直线的斜率可能是不正确的。这是因为，如一般的最小二乘法回归分析，直线的斜率直接与相关系数有关(方程［2.6］)，而此相关系数则是虚假的。所以，这种斜率不能用来推测岩石学过程。

有些作者为了解决比值相关分析的问题，把数据转换成对数的形式。不幸的是，这同样不能解决实质问题，因为这不过是把问题变化为对数-比值的形式而已(Kenny，1982；Rollinson 等，1986)。正是在 Pearce 图解中的恒定元素的平均值的多变性引起了这类图解潜在的虚假特征。作为未进行比值计算的数据组的平均值，标准偏差和相关系数的函数，就出现了虚假相关关系。比值元素的浓度的小的变化会引起 Pearce 投影图解上的大的和相似的变化。这些元素往往具有大的变化系数，造成高的 r 数值和虚假的相关系数。

二、比值相关分析在微量元素图解中的运用

许多微量元素的比值图解，如 X_1/X_2 对 X_3/X_2，X_1 对 X_1/X_2 或者 X_1 对 X_2/X_1，都受上述讨论的比值相关分析的约束。在某些情况下，微量图解只是为了分类的目的而设计的，但是，那些线性趋势在进行岩石成因解释方面是重要的，这样就引起了虚假相关关系的问题。在此情况下，必须仔细考虑这些图解，再从这些数据得出岩石学结论之前，看看是否可用其它图解来代替它们。

三、同位素地质学中的比值相关分析

同位素地质年代学和同位素地球化学经常用具有公分母的同位素比值，Chayes(1977)对 Rb-Sr 等时线的统计学价值提出了疑问，Butler(1982)和 Dodson(1982)对这个问题做了充分的讨论。Butler (1982)指出 Rb-Sr 等时线以同位素比值 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 对 $^{87}Rb/^{86}Sr$ 投影作图，比值的公分母(^{86}Sr)的存在引起了对某些或者全部观测到的变化的怀疑。Dodson(1982)争论道，像 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 这样的同位素比值，与主要元素氧化物对比值不同，并不是由独立的测量值计算获得。它们是直接测量的元素性质，和样品的数量无关，只在有限的方式中发生变化，其中最重要的方式是放射性衰变。Dodson 提出同位素地球化学中的零假设是‘测量的元素的同位素组成的变化与其浓度无关或者与样品的任何岩石化学性质无关’。他说明了，如果零假设是真实存在的，那么同位素比值相关系数的预计数值应为零，等时线不受公分母效应影响。

和同位素地质学有关的问题是 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值与 ^{86}Sr 浓度直接的相关关系。在此情况下，若没有分析误差，这种相关关系很可能是由于两个均一的但同位素组成不同的 Sr 源混合的结果，但是也不能排除这是由于公分母效应的结果。

第六节 常数和问题

地球化学家习惯于以百分比表示岩石和矿物的主要元素成分，而主要元素之和总是

100%。这只得如此，因为还没有其它的办法表示化学分析数据，并且能够相互对比。地球化学家通用的表示岩石和矿物的化学成分的这种标准形式，对统计学家来说却是件头痛的事情。在过去的 30 年，他们告诫地球化学家： 地球化学数据的相关分析存在虚假性，据此进行的主要元素和微量元素化学解释可能是不确切的。我们把表示为整体的部分(百分比或者ppm)的数据称为成分数据。

问题可简述如下。百分比是高度复杂的比值，其分母包括了所有变量组分。所以，组分百分比数据不能自由地独立变化。由于一个组分的比例的增加，别的组分的比例必然减小。例如，表 2.3 中第一个样品 SiO_2 含量为 61.5%，那么第二个变量 TiO_2 的数值就不能自由地取任何数值，但是必须限制在等于或者小于 100%-61.5%。下个氧化物 Al_2O_3 又受到进一步的限制，如此类推下去。这对数据产生若干个效应。首先，它把“负”的偏见引入到相关关系中。这从以下的例子可以说明。如果一个组分(SiO_2)的含量远高于其它组分，那么 SiO_2 对其它组分的双变量图解将展示一个明显的负趋势。充分探讨了百分比数据的这种特性，从图 3.15 可以得到说明。其次，把分析数据加和为 100%，导致了数据组的组分之间的相关关系。Meisch(1969)解释了这个问题，认为两个氧化物之间表现出有意义的相关关系可能是经过封闭过程从其它两个氧化物之间的实际相关关系而得到。这些诱导的相关关系有可能掩盖重要的地质学相关关系。换句话说，从百分比数据获得的变量间的零相关系数数值不是通常意义的零数值。困惑地球化学家的问题是，还不知道这些环境下零数值应该是什么。根据相关关系理论，无关或者独立的通常标准是无效的，数据组的方差和协方差不是独立的。

百分比数据的第三结果是亚成分，如经常用于协变图解的 AFM 图，不能反映存在于原始数据组的变化特征。Aitchison(1986)说明了在一个数据组的亚数据组中变量对之间的相关系数变化很大，且没有明显的型式。此外，亚成分数据具有不同量级顺序的方差，有别于原始成分数据组的方差。例如，AFM(Na_2O+K_2O, $FeO_{(total)}$, MgO)亚数据组中，方差可能是 A > F > M，但是在原始数据组中，方差则可能是 F > A > M。

Chayes(1960)把通常的主要元素数据组描述为是“封闭”的(Aitchison，1986)在其它的地方，使用术语“成分”，封闭的数据组具有固有的非零相关关系的可能性。一个封闭的数据组意味着在其背后存在一个开放的数据组(Aitchison 称作“基础”)，数据组可从这个开放的数据组衍生而来。这个开放的数据组不受常数和效应的制约，更容易进行统计学处理。然而，地球化学中的问题是，我们还没有机会接触开放的数据组，我们不能想像它们像个什么样子。

一、封闭的结果

1. 成分数据的相关分析

地球化学中封闭的主要后果是经常用来考察主要元素和微量元素之间的相互关系，而相关分析可能会产生错误的结果。让我们看看表 2.3 中的数据，SiO_2 和 MgO 浓度(wt%)之间存在强烈的反相关。这种联系并不出乎意料，这一联系的密切程度以大的相关系数(-0.884)反映。然而，我们完全不清楚这种联系的原因及其意义，因为我们在处理百分比数据时，其中一个组分构成了成分的一半以上，而其它变量组成剩余的部分。因此，不可避免地导致了人为的相关关系。这个问题很好地反映在主元素投影图解上，尤其是涉及 SiO_2 的图解。更为常见的是主要元素和微量元素数据，它们都表示为整体的一部分，人为的相关关系是成分数据的一种性质(Skala，1979；Butler，1986)。

2. 成分数据组的平均

Woronow(1990)以及 Woronow 和 Love(1990)认为封闭的第二个后果是百分比和 ppm 数据的平均值没有解释价值。他们说明了可用无数个可能的变化来解释观测到的平均成分数据中的变化。所以，不可能进行有意义的统计学检验，来评价成分数据的平均值之间的相似性。这一观察对于诸如判别分析等方法具有重要意义(见本章第九节)。

3. 无效逃逸路径

封闭问题不会因将数据转换成阳离子而去除(Butler，1981)，也不会因用图解的形式而非统计学的形式表示而解决。此外，即使分析的组分之和不是精确的 100%，封闭问题依然存在。

二、常数和效应的 Aitchison 解决方法

Aitchison 在其一系列详细的论文(1981，1982，1984)和教课书(1986)里论及常数和效应，他列举了包括地球化学在内的许多学科中的实例，来说明他的研究工作成果。Aitchison 的基本前提是“成分研究本质上是关心成分的数量，而不是它们的绝对数值，这自然导致我们根据比值来考虑问题的结论”(Aitchison，1986)。这就把百分比数据从限制它们的范围扩展到样品空间。因此，当研究地球化学数据组中变量之间的联系的问题时，我们仅仅基于比值考虑问题，而不像传统的根据百分比。Aitchison 指出处理比值的方差和协方差比较困难，采取简单的数学办法是对这些比值数据取对数。因此，他提出成分数据应该表示为变量的比值自然对数的协方差，而不应为原始的百分比。比值的对数计算似乎是乏味的和不必要的，但是这样做可以使样品数值从有限的范围扩展到在无穷大的范围内变化。

乍一看，Aitchison 采用的方法和本章前面强烈批评的比值相关分析有某些相似之处。这两种方法都需要比值作为计算的基础，但是不同之处在于计算的方式。Aitchison 论点的中心是不能进行比值相关分析的观察，而这正是相关分析的本质所在。不同的是，Aitchison 的方法不仅涉及对数比值本身的相关分析，而且关心对数比值协方差矩阵的结构。

Aitchison(1986)证明了对数比值的协方差结构比百分比数据的协方差结构更优越。对数比值协方差结构避免了纠缠百分比数据的负偏见和亚成分问题。他详细地说明了可用三种特殊的方法来处理成分协方差结构。表 2.6 说明了这些方法。首先，可表示为变分矩阵，以对数比值方差和变量与其它变量的比值进行投影作图。这个矩阵对于每对变量的相对变化提供了一个度量，是能够用于识别数据组内关系的描述性指标。

第二个办法是把每个变量对公约数进行相除。这些对数比值的协方差表示为对数比值协方差矩阵。选择变量作为公约数是不重要的，因为它是矩阵结构；矩阵结构是重要的，而不是协方差的单个数值。然而，这造成了许多不同的解。Aitchison(1986)用这种协方差结构在许多统计学检验中检验对数比值，包括正态性和回归分析的检验。Woronow 和 Butler(1986)利用这种方法检验花粉分析中的亚成分的独立性。

成分协方差结构的最后形式是集中的对数比值协方差矩阵。这种情况下，用所有组分的几何平均数代替对数比值协方差矩阵的单个公约数。Butler 和 Woronow(1982)以模拟数据用了这个表，它对地球化学家来说具有概念上的优点，即在对数比值协方差表中没有一个元素被挑出作为约数。原则上，Aitchison 将此表用于组分分析中。列出的三种表在含义上是相同的，它们决定了相同的协方差结构，但是在特殊的成分分析中，一种形式的表用起来可能比另一种容易些。

表 2.6 Aitchison(1986)提出的数据表达的方式

(a)变化矩阵，其中 Al/Si，等等，表示 $\log(Al_2O_3/SiO_2)$的方差

	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO...
SiO_2	0	Al/Si	Ti/Si	Fe/Si	Mn/Si	Mg/Si	Ca/Si
Al_2O_3		0	Ti/Al	Fe/Al	Mn/Al	Mg/Al	Ca/Al
TiO_2			0	Fe/Ti	Mn/Ti	Mg/Ti	Ca/Ti
Fe_2O_3				0	Mn/Fe	Mg/Fe	Ca/Fe
MnO					0	Mg/Mn	Ca/Mn
MgO						0	Ca/Mg
CaO							0

(b)log 比值协方差矩阵，其中 Al，Si，等等，表示对数比值(Al_2O_3/TiO_2，SiO_2/TiO_2)协方差的协方差

	SiO_2/TiO_2	Al_2O_3/TiO_2	Fe_2O_3/TiO_2	MnO/TiO_2	MgO/TiO_2	CaO/TiO_2...
SiO_2/TiO_2	Si，Si	Al，Si	Fe，Si	Mn，Si	Mg，Si	Ca，Si
Al_2O_3/TiO_2		Al，Al	Fe，Al	Mn，Al	Mg，Al	Ca，Al
Fe_2O_3/TiO_2			Fe，Fe	Mn，Fe	Mg，Fe	Ca，fe
MnO/TiO_2				Mn，Mn	Mg，Mn	Ca，Mn
MgO/TiO_2					Mg，Mg	Ca，Mg
CaO/TiO_2。。。						Ca，Ca

(c)集中的对数比值协方差矩阵，表示对数比值(Al_2O_3/g，SiO_2/g)的协方差

	SiO_2/g	Al_2O_3/g	TiO_2/g	Fe_2O_3/g	MnO/g	MgO/g	CaO/g...
SiO_2/g	Si，Si	Al，Si	Ti，Si	Fe，Si	Mn，Si	Mg，Si	Ca，Si
Al_2O_3/g		Al，Al	Ti，Al	Fe，Al	Mn，Al	Mg，Al	Ca，Al
TiO_2/g			Ti，Ti	Fe，Ti	Mn，Ti	Mg，Ti	Ca，Ti
Fe_2O_3/g				Fe，Fe	Mn，Fe	Mg，Fe	Ca，Fe
MnO/g					Mn，Mn	Mg，Mn	Ca，Mn
MgO/g						Mg，Mg	Ca，Mg
CaO/g							Ca，Ca

少数多变量过程，如回归分析和主组分分析，以可辨认的形式保留了对数比值转换。

1. 夏威夷 Kilauea Lki 熔岩湖玄武岩的一个实例

利用夏威夷 Kilauea Lki 熔岩湖的一套玄武岩来检验 Aitchison 的方法(Rollinson，1992)选择这套岩石的原因是由于它们的地质情况简单。这套岩石的化学协变可能只是一种过程的结果：镁质橄榄石(F_o)从单一的一批岩浆中的分离作用(Richter 和 Moor，1966)。表 3.3 给出了岩石的化学成分数据，用 TiO_2 作为公约数处理原始数据，再计算对数比值及其变分矩阵，协方差矩阵和集中的协方差矩阵。用相关系数矩阵对这些数据进行的传统的解释表明，除了那些涉及 Mn 的外，几乎所有的元素对之间存在强烈的关联。数据检查表明：

(1)变分矩阵说明在 MgO(代表橄榄石：分离相)和聚集在熔体中的元素，如 K，Ti，P，Na，Ca，和 Al 之间存在最大的相对变化。

(2)对数比值协方差矩阵说明在分离相橄榄石的基本组分(Mg-Fe-Si 和 Mn)之间具有最大的协方差。Na，K，和 P 之间具有小的协方差，它们被排除于橄榄石之外，集中在熔体中。

(3)集中的协方差矩阵表明在 Mg-K，Mg-Ti，Mg-P，Mg-Na 和 Mg-Ca 之间的负的协方差，强调橄榄石中的 Mg 和集中在熔体中的元素 K，Ti，P，Na 和 Ca 之间的强烈排斥；Mg 和 Fe 之间的正的协方差反映在橄榄石中 Mg 和 Fe 的强烈关联。相反，Si，Al，Fe，Mn 和 Ca 具有非常小的协方差，表明它们与其它大多数元素之间不存在强烈的关联。

2. **对数比值的解释**

从 Kilauea 玄武岩的研究(Rollinson，1992)可以得出结论，Aitchison 的对数比值方法给出的结果在地质学上是合理的。对数比值和对数比值矩阵可进行下面的解释：

(1)变分矩阵中的高数值能够识别协变最大的元素对。在火成岩中，这可能是结晶矿物和熔体的元素，或者是两个或者更多的结晶矿物的元素。

(2)在两个协方差矩阵中的高的正值表示元素之间存在强烈的关联，这可以解释为它们存在于相同的矿物之中。

(3)在两个协方差矩阵中的大的负值可以证实变分矩阵表示的结果。

(4)总方差可能是操作一套岩石的过程的重要指示参数。

最后，应该说明的是，这里简单介绍的方法学对于非正态分布的和小的数据组非常敏感。

第七节 三角图解中趋势线的解释

三角图解可以看成是封闭数组或者常数和问题的特例(Chayes，1971)，因为在制作三角图解时，构成三个端元组分的亚成分是选自一个开放数组或者封闭数组，然后把它们换算为百分数。这就是说，换算过程将数据变成了封闭数组。这就必然引起上面谈到的人为的相关关系问题。因此，解释三角图解中的趋势时应该格外小心谨慎。

Butler 分析了德克萨斯州大弯国家公园地区 114 个火成岩石样品的 CaO-Na_2O-K_2O 和 A-F-M 三角图解(Butler，1979，表 1 和表 2)，说明了进行 3 个亚成分的百分比换算过程可能造成数据的统计学性质的巨大变化。这一过程可能引起平均值、方差和相关系数的等级顺序的变化。因此，在原始数据组中具有最小的方差的变量可能在 3 个亚成分数据组中成为方差最大的变量。他认为“假如方差的主次颠倒反转只是由于 3 单元百分比计算的结果，那么就有理由认为三角图解的趋势至少部分是人为造成的”。

这又回到了我们熟悉的岩石学问题，不能把统计学和岩石学的制约聚集到一个给定的趋势之上，例如，把投影在三角图解上的趋势武断地解释为一种岩石学过程，是毫无根据的。Butler (1979)指出只依赖于三角图解上的趋势进行成因解释是不够的。

第八节 主要组分分析

主要组分分析是一种减少变量(分开氧化物和微量元素)的技术或者说技巧，地球化学研究

人员必须掌握它。这一技术的优点是把大量变量减少成几个不相关的变量，以至协变图解(参阅第三章第三节)可以包含大量变量的信息，而不是常见的仅仅两个或者三个变量。另一方面，这种方法又有两个明显的缺点。一个是投影参数复杂，不易理解其含义。其次，这种方法忽视了地球化学研究工作的主要特色之一——不同的元素在阐明地球化学过程中所起的作用不同。

Le Maitre(1982)很好地介绍了这种方法。把一套原始变量转换成一套新的变量，称之为主要组分坐标。新的变量只是表达相同结果的更方便的方法，即提供展示数据的最佳方法。如果只用几个主要坐标就可以说明大多数的方差，那么其余的变量便可放弃，这样就减少了需要考虑中的变量的数目了，达到简化问题的目的。

定义一套新的直角坐标轴的方法，称为特征矢量或者潜在矢量。例如，第一个特征矢量是数据在 n-维空间中的最大延伸方向。它是 n 维空间中的一条‘最佳的拟合’直线，利用第一主要组分坐标可以将原始数据投影到这个矢量上。这些坐标的方差是第一本征数值或者潜在根，是沿第一特征矢量方向延伸的度量。例如，特征矢量 1 可表示为：

$$\text{特征矢量}\quad 1=x_1SiO_2+x_2TiO_2+x_3Al_2O_3$$

其中 x_1，x_2，x_3 等等，定义为主要组分坐标。然后定义第二个特征矢量，其最大延伸方向垂直于第一特征矢量，余此类推。本征数值用来度量用于每一个特征矢量上的数据的比例。根据定义，第一特征矢量包含最多的信息，随后的特征矢量包含的信息依次减少。所以，经常遇到的情况是主要信息包含在第一、第二或者第三个特征矢量中。特征矢量和本征数值可以通

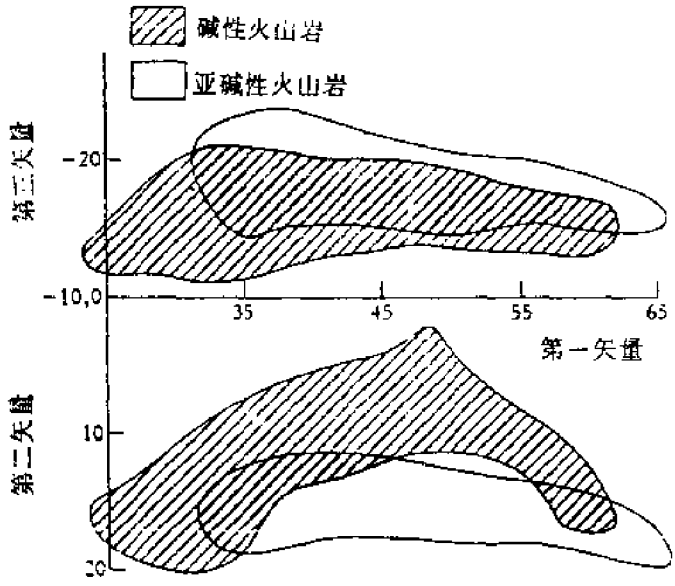


图 2.5 主要组分分析中第一、第二和第三特征矢量在二维平面的投影表示碱性和亚碱性玄武岩系列之内以及它们之间的化学协变特征(根据 Le Maitre, 1968)

过协方差矩阵(其中变量的单位相同，例如 wt%或者 ppm)进行计算，或者通过相关矩阵(其中变量的单位不同)进行计算。Le Maitre(1982)讨论了选择的方法。

主要组分分析主要用于绘制协变图解，Le Maitre(1968)介绍了它的用法，他应用这个方法描述了碱性和亚碱性玄武岩内以及它们之间的化学变异特征。他将主要元素分析的 9 个变量

减少成 3 个特征矢量，它们定义了高于 90%的分析。以这 3 个特征矢量投影作出一个二维图解(图 2.5)。

Aitchison(1984 和 1986)描述了对数比值数据用于主要组分分析中优于百分比数据。

第九节 判 别 分 析

在基于多个变量把样品划分成预先确定的类型方面，判别分析是一个强有力的手段。在地球化学中，判别分析业已经很有成效地应用于研究主要元素和微量元素化学间的关系以及火山岩和沉积岩的大地构造背景。所以，本小节作为讨论岩石学判别图解的理论介绍，在第五章将详细介绍这些图解。

在判别分析中，一套标准样品被指定为属于两种或者更多的类型。从这些类型的分布上可以计算出测定的变量的一个或者更多的线性函数，这些函数可以最大可能的区分不同的类型。函数具有下列形式：

$$F_i = a_i x_1 + b_i x_2 + c_i x_3 \ldots p_i x_p \qquad [2.9]$$

其中 x_1、x_2，$x_3 \ldots x_p$ 是判别变量(主要元素或者微量元素)；a_i，b_i，$c_i \ldots p_i$ 是判别函数系数；F_i 判别得分。与变量相关的判别函数系数的大小表示变量在判别函数中区分类型的相对重要性。

一、火成岩石学中的一个例子

J.A. Pearce(1976)的工作是判别分析在火成岩石学中应用的一个良好的实例。他运用这种技术，基于主要元素化学(参见第五章第二节)进行玄武岩的分类。这一研究的基础建立在收集采自 6 种不同的大地构造环境的玄武岩之上：洋底玄武岩、岛弧拉斑玄武岩、钙－碱性玄武岩、橄榄玄粗岩、洋岛玄武岩和大陆玄武岩。研究的目标是要了解玄武岩的主要元素化学成分与其大地构造背景之间是否存在联系。

研究的第一部分就是分析岩石类型之内和之间的化学成分变化，找出那些最能够区分岩石类型的参数，抛弃那些对分类无关紧要的参数。其次，进行定量的判别分析，计算数据组的可供分类的下列特征参数(见表 2.7)。

(1) 特征矢量，即判别函数方程的系数(参见方程[2.9])。

(2) 每个判别函数的本征值。这表明对判别函数的总判别能力的贡献。如表 2.7 的 $F1$ 对判别的贡献为 49.7%，$F1$ 和 $F2$ 一起对总判别的贡献为 76.1%。

(3) 一套衡量的特征矢量。这些参数说明每个变量对判别函数的相对贡献。例如，$F1$ 中的 TiO_2 (-0.85)和 SiO_2 (+0.34)具有最大的得分，说明它们在这个判别函数中起主要作用。

一个方便而直观地观察岩石类型分类的办法就是用判别函数 $F1$ 和 $F2$ 作为 x-y 图解的坐标轴进行投影(图 5.19)。用岩石分析数据计算出它们的 $F1$ 和 $F2$，进行投影便可得知它们的类型。这种投影的唯一缺点就是判别函数不如原始氧化物变量直观。一个判别图解的价值是以它正确地进行数据分类的成功率来衡量的。

表 2.7 玄武质岩石的判别分析结果（据 J.A. Pearce, 1976）

	*F*1	*F*2	*F*3	*F*4	*F*5
SiO_2	0.0088	-0.0130	-0.0221	0.0036	0.0212
TiO_2	-0.0774	-0.0185	-0.0532	-0.0326	0.0042
Al_2O_3	0.0102	-0.0129	-0.0361	-0.0096	-0.0071
FeO	0.0066	-0.0134	-0.0016	0.0088	0.0141
MgO	-0.0017	-0.0300	-0.0310	0.0277	-0.0071
CaO	-0.0143	-0.0204	-0.0237	0.0321	0.0153
Na_2O	-0.0155	-0.0481	-0.0614	0.0140	0.0701
K_2O	-0.0007	0.0715	-0.0289	0.0899	0.0075
本征数值	2.58	1.37	0.65	0.5	0.09
贡献百分比累计	49.7	26.4	12.4	9.7	1.7
百分比	49.7	76.1	88.5	98.2	99.9
	*F*1*	*F*2*	*F*3*	*F*4*	*F*5*
SiO_2	0.34	-0.51	-0.86	0.14	0.83
TiO_2	-0.85	-0.20	-0.59	-0.36	0.05
Al_2O_3	0.32	-0.40	-1.12	-0.30	-0.22
FeO	0.18	-0.37	-0.04	0.24	0.24
MgO	-0.04	-0.74	-0.76	0.68	-0.04
CaO	-0.29	-0.41	-0.48	0.65	0.31
Na_2O	-0.17	-0.54	-0.69	0.16	0.79
K_2O	-0.01	0.70	-0.28	0.88	0.07

*F*1*~ *F*5*表示衡量的特征矢量。

数字过程也可用来进行类型的划分。这只利用数据的一部分作为“训练数据”，从中计算出判别函数。其余的数据用作“试验数据”，使计算的函数可能得到优化，以使分类的错误最小。

二、判别分析的其它运用

Chayes 和 Velde (1965)基于主要元素化学成分，利用判别分析对洋岛和岛弧玄武质熔岩进行了分类。Pearce 和 Cann(1971，1973)发展了这一方法，他们基于玄武质岩的微量元素成分，利用判别分析进行岩石的大地构造环境的分类。他们利用的元素是 Ti，Zr 和 Y。一般认为这些元素在海底风化和绿片岩相变质作用过程中是不活泼的。这种研究能够将 4 种玄武质岩石区分开来：洋底、火山弧、洋岛和大陆玄武岩。他们的工作具有广泛的影响。因为选择了不活泼元素，这种方法还能够用于蚀变的和变质的玄武岩，可以识别古老玄武岩的大地构造背景。在这一工作之后，又有一些作者编纂出相似的玄武岩微量元素‘判别图解’。第五章将详细地介绍和讨论这些图解。

Butler 和 Woronow(1986)因为 Pearce 和 Cann(1971，1973)运用了三角图解而批评了他们

的工作。这是由于三端元百分比的计算必然引起数据的封闭，以至由此描述的协变性可能因数据的封闭而造成了人为的假象。取而代之的，他们提出了以主要组分分析为基础的图解，在此图解中第一和第二主要组分(参见本章第八节)用作‘判别图解’的坐标轴(图 5.4)。

判别图解也应用于确定沉积岩的沉积环境。Potter 等(1965)根据微量元素 B 和 V 建立的判别函数，可以用来区分淡水和海水泥质沉积物。许多构造环境判别图解开始应用于沉积岩石。Bhatia(1983)以及 Roser 和 Korsch(1988)编制了根据板块构造背景，识别砂岩的物源区的判别函数图解。

第十节 岩石地球化学数据分析向何处去？

地球化学数据——成分数据的特殊性质作为有趣的研究课题已经进行三十多年了，但是，地球化学家运用正确工具处理数据还是最近的事情。然而，与此同时，过去的三十年地球化学数据得到爆炸性的积累，建立了大量的岩石学模式解释这些数据。作为一个“最坏的景象”，考虑一下 Rock(1988b，1989)和 Aitchison(1989)的交流。如果成分数据的平均值是定位的无效的度量，那么不仅许多广泛引用的总结性的统计学结果存在误差，而且由此进行的分析方法也有误差。Rock(1989)指出“所有仪器分析的数据都是依赖于对事先确定的标准岩石样品的估计”。换言之，所有 XFR 分析数据可能都存在误差。误差的大小可能是出人意料的。显然，需要的是一套能够处理成分数据的计算机软件包。

然而，仍然存在某些希望，并不是所有的地球化学数据的应用都有错误，这就是本书所要论及的。大多数错误的运用地球化学数据的实例与主要元素研究有关，但是岩石学模式日益取决于微量元素和同位素的研究。本章谈到的思想在后续的章节中还会提到，有时作为警告，有时作为不同意前人的说法提出来。最重要的是任何方法必须经得起检验。应该牢记必须用清楚的和可检验的模型建立图解，这样提出的假说才能被证实或者被否决。

第三章 岩石主要元素数据的运用方法

第一节 引　　言

这一章将考察主要元素数据在地球化学中的应用方法。讨论只局限于习惯上列出的主要元素化学分析的氧化物的那十个元素：Si，Ti，Al，Fe，Mn，Mg，Ca，Na，K，和P。地球化学家主要在三个方面利用主要元素数据：岩石分类、构筑协变图解和作为与实验确定的岩石成分(其形成条件已经知道)进行对比的手段。本章以独立的单元分别讨论这些方面的运用。此外，主要元素经常和微量元素一起，用来识别火成岩和某些沉积岩的大地构造背景。这个话题将在第五章进行讨论。

应用主要元素化学进行岩石的分类和命名不仅在火成岩石学中非常普遍，而且对于某些沉积岩也是有用的。主要元素数据的第二个应用，构筑协变图解，用双变量或者三变量投影展示数据，即构筑 *x-y* 图解或者三角图解。这些图解用来表示分析数据组中元素间的相互关系，我们从这些关系中可以推测岩石形成的可能地球化学过程。协变图解并不局限于在主要元素方面的应用，本书的后续章节还会再谈论其它的协变图解。主要元素数据的第三个应用，就是把火成岩的化学成分投影到实验确定的相图上，以便获取岩石形成条件的信息，推测熔融作用的物理化学条件和熔体随后的结晶作用历史，但是需要记住这样做的前提是假设岩石的化学成分和初始岩浆相比没有改变。

第二节 岩石的分类

随着自动化的 XRF 分析技术的出现，大多数地球化学研究给出了大量的主要元素数据。因此，根据岩石的化学成分进行岩石分类的尝试不仅必要，而且成为可能。在这一节中，我们将评论目前常用的分类方案，讨论它们的适用范围。评价一个分类方案好坏的标准是：它的应用简便和适用性广，逻辑基础明了，并且按照矿物学标准，它将尽可能准确地反映现有的岩石命名。

岩石的化学分类多运用于火山岩，因为组成的火山岩的物质颗粒通常比较细小，即使在显微镜下也难以辨别其矿物成分。因此，火山岩的分类常常以化学成分为基础。

一、利用氧化物-氧化物图解进行火成岩石的分类

双变量氧化物-氧化物主要元素投影可能是进行火成岩石分类的最直观的方法，尽管这种

方法最适合于火山岩的分类和命名。

1. **全碱-硅图解**(TAS)

全碱-硅图解(TAS)分类是适合于火山岩分类和命名的最有用的分类方案之一。化学数据 Na_2O 和 K_2O 的含量之和(全碱-TA)以及 SiO_2 的含量(S)直接取自岩石分析数据的氧化物 wt%数据，投影到分类图解上就可达到岩石分类的目的。

Cox 等(1979)演示了 TAS 图解的用途，说明了选择 SiO_2 和 Na_2O+K_2O 作为分类基础是具有充分的理论依据的。图 3.1(根据 Le Maitre 等，1989)是用 24000 个新鲜火山岩的分析数据绘制的，原始数据中每个岩石均有自己的名称。将相邻岩石重叠最小的边界定义为不同岩石分布区域的界线。图 3.2 标明了这些岩石区域界线的投影坐标。

根据 SiO_2 的含量(参照 Peccerillo 和 Taylor(1976)的用法)，TAS 图解把火山岩划分为超基性、基性、中性和酸性的岩石。命名是基于一个词根名称的体系，必要时加上修饰词。例如，词根名称玄武岩加修饰词可变为碱性玄武岩或者亚碱性玄武岩。有些岩石的名称只有计算了标准矿物(标准矿物计算参见随后章节)之后方能确定。例如，碱玄岩的橄榄石标准矿物小于 10%，而碧玄岩则大于 10%。

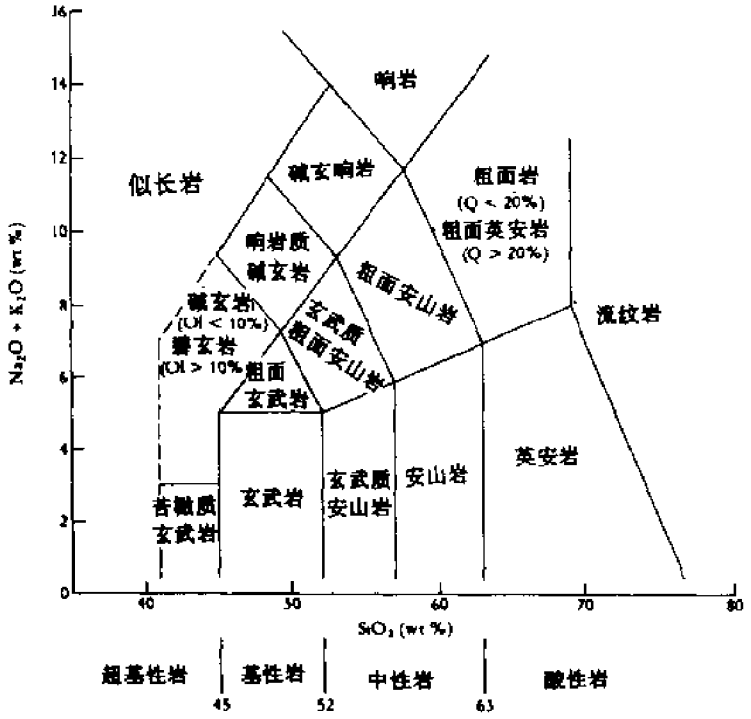


图 3.1 Le Maitre 等(1989)利用全碱-硅图解(TAS)进行的火山岩的化学分类和命名。
Q 和 Ol 分别为标准矿物石英和橄榄石。

1) 火山岩的 TAS 图解

TAS 分类方案是设计用来进行常见的新鲜火山岩的分类和命名。它不适用于富钾岩石和高镁岩石；更不能用于风化的、蚀变的或者变质的火山岩石，因为在这些地质作用下，碱质可能被活化转移。呈现明显的晶体分离作用的岩石也应避免使用 TAS 图解进行分类命名。将分析数据中的分析项目 H_2O 和 CO_2 剔除之后，重新换算成 100%，再进行 TAS 图解的投影，进行岩石的分类和命名。

2) 侵入岩的 TAS 图解

Wilson(1989)利用 TAS 图解进行侵入岩的初步的分类(图 3.3)。这个图解具有很强的实用

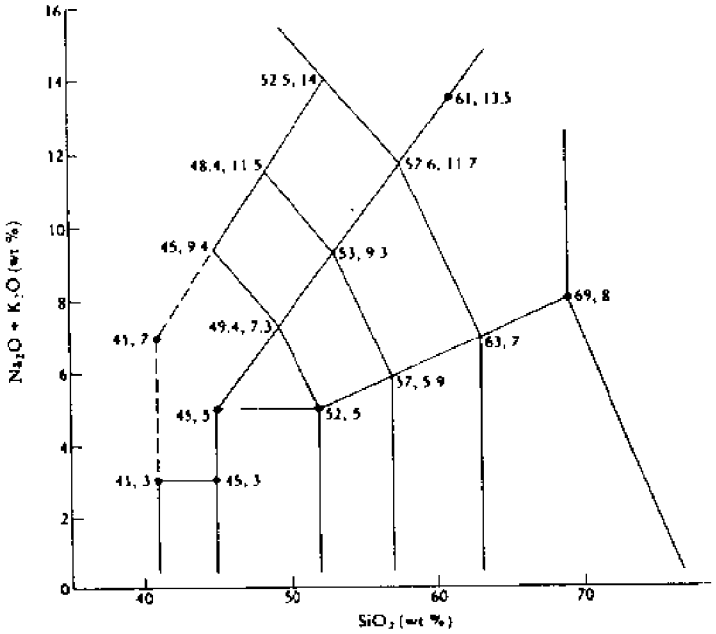


图 3.2 Le Maitre 等(1989)的全碱-硅图解(TAS)中岩石区域界线的 SiO_2 和 (Na_2O+K_2O) 的投影坐标

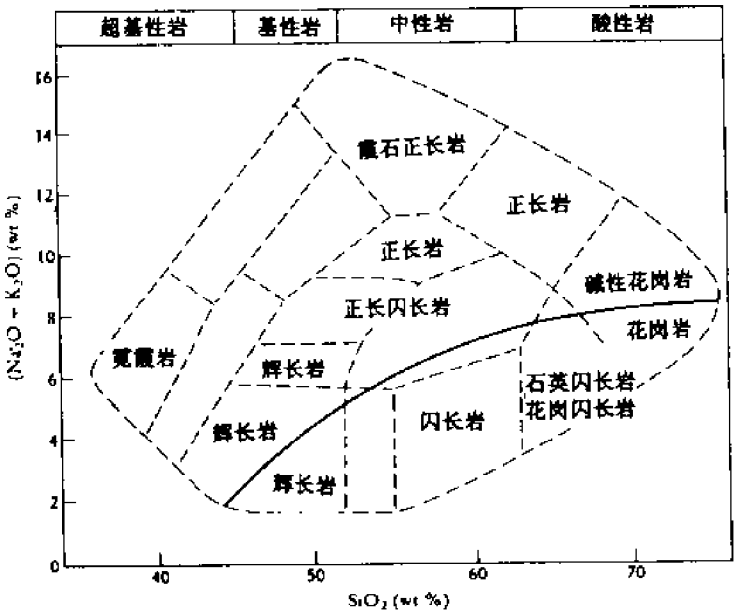


图 3.3 Wilson(1989)采用 Cox 等(1979)的全碱-硅图解(TAS)进行侵入岩的化学分类和命名。实线把碱性和亚碱性岩石区分开来。

性，因为还没有其它简单的侵入岩的化学分类图解。然而，这个图解中岩石区域的边界主要采用 Cox 等(1979)为火山岩设计的 TAS 图解中的界线，而这些界线与最新的火山岩 TAS 图解的岩石区域界线不一致(见图 3.1)。此外，侵入岩及其相应的喷出岩在化学成分上也存在一定

的差异。所以，这种分类只能是初步的分类。

3) 利用 TAS 图解区分碱性和亚碱性岩石系列

根据全碱-硅图解，火山岩可以划分为两个主要的岩浆系列：碱性系列和亚碱性系列(原来称为拉斑玄武岩系列)。MacDonald 和 Katsura(1964)以及 MacDonald(1968)利用夏威夷玄武岩资料首先发表了 TAS 图解中的岩石区域界线，这个图解可用来区分碱性系列玄武岩和拉斑玄武系列玄武岩。Kuno(1966)研究东亚第三纪火山岩时给出了相似的图解，以及 Irvine 和 Baragar(1971)也发表了这样的全碱-硅图解(TAS)。

不同作者给出的 TAS 图解上的岩石区域界线略有不同；Rickwood (1989)编汇了已出版的 TAS 图解上的界线及其投影坐标。把这些界线投影到 Le Maitre 等(1989)的 TAS 分类图解上，相应的坐标在图名中作了说明(图 3.4)。

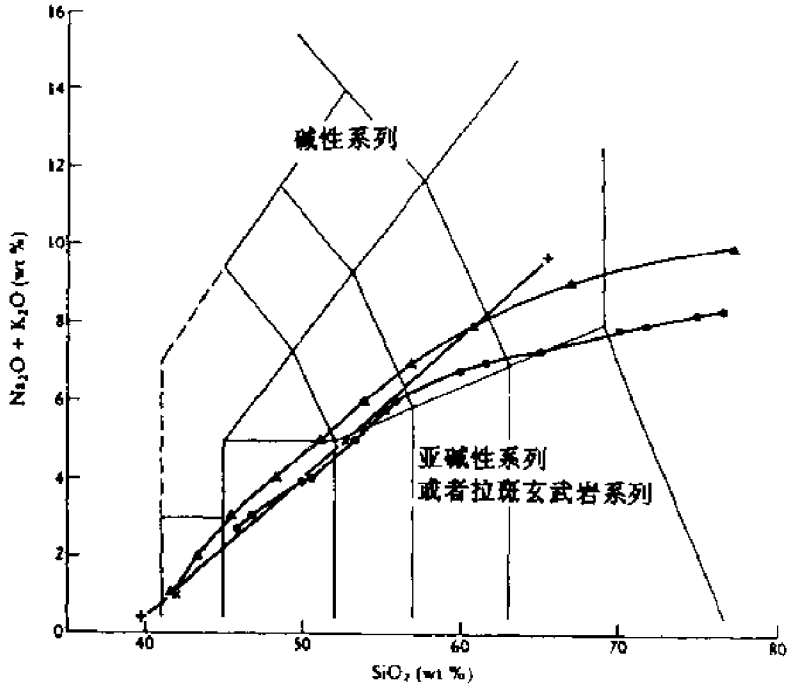


图 3.4 在全碱-硅图解(TAS)上火山岩可划分为碱性和亚碱性(拉斑玄武岩)岩石。岩石区域投影界线的 SiO_2 和 Na_2O+K_2O 坐标是：叉是 MacDonald 和 Katsura (1964)给出的界线，直线的坐标为 41.75, 1.0 到 52.5, 5.0；十字是 MacDonald (1968)给出的界线，直线的坐标为 39.8, 0.35 到 65.6, 9.7；实心圆点是 Kuno(1966)给出的曲线，曲线的坐标为 45.85, 2.75; 46.85, 3.0; 50.0, 4.0; 53.1, 5.0; 55.0, 5.8; 55.6, 6.0; 60.0, 6.8; 61.5, 7.0; 65.0, 7.35; 70.0, 7.85; 71.6, 8.0; 75.0, 8.3; 76.4, 8.4；实心三角是 Irvine 和 Baragar(1971)给出的曲线，曲线的坐标是 39.2, 0.0; 40.0, 0.4; 43.2, 2.0; 45.0, 2.8; 48.0, 4.0; 50.0, 4.75; 53.7, 6.0; 55.0, 6.4; 60.0, 8.0; 65.0, 8.8。本图是根据 Rickwood (1989)的汇编资料绘制的。

2. 用 K_2O 对 SiO_2 图解进行亚碱性系列岩石的进一步分类

亚碱性系列的火山岩按其 K_2O 和 SiO_2 的含量可以进一步进行分类(Peccerillo 和 Taylor, 1976)。Le Maitre 等(1989)提出亚碱性系列岩石可分为低 K、中 K 和高 K 的岩石类型，建议这些术语可以用来修饰岩石名称，例如，玄武岩、玄武质安山岩、安山岩、英安岩和流纹岩。这种命名的含义大体上与 Rickwood(1989)用的术语低 K 系列(拉斑玄武岩)、钙-碱性系列和高 K 系列(钙-碱性系列)相同，和 Middlemost(1975)用的术语低 K 亚碱性玄武岩、亚碱性玄武岩

和碱性玄武岩相当。图 3.5 给出了 Rickwood(1989)和 Le Maitre 等(1989)的曲线的汇编。

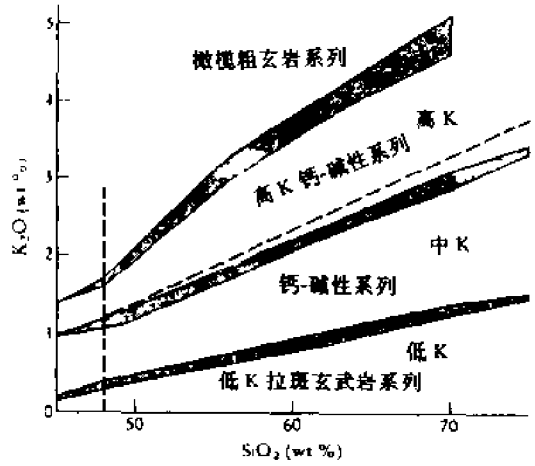


图 3.5 利用 K_2O-SiO_2 图解进行亚碱性岩石的进一步分类。Le Maitre 等(1989)(断线，命名为斜体)和 Rickwood(1989)(命名为圆括号之内)的进一步分类表示在图解之上。Rickwood(1989)总结了 Peccerillo 和 Taylor (1976), Ewart (1982), Innocenti (1982), Carr (1985)和 Middlemost (1985)的分类界线，以阴影条带表示。

二、利用标准矿物进行火成岩石的分类

1. CIPW 标准矿物

标准矿物计算是指根据岩石的化学成分计算出岩石的矿物组成的计算方法。依据岩石的标准矿物(假想矿物)可以进行岩石的化学分类。CIPW 标准矿物是目前最常用的计算方案，这种计算方法是由本世纪初美国的三位岩石学家 Cross，Iddings 和 Pirrson 以及一位地球化学家 Washingdon(1903)设计的，因此，以他们的姓名的第一个字母组合 CIPW 表示该计算方法，以纪念他们的贡献。标准矿物原来是作为他们的火成岩分类的一部分提出来的，但是这一分类法本身今天已不再使用了。唯有其中的标准矿物计算规则，从岩石的化学成分计算出的标准矿物与实际矿物虽然存在差异，但是十分相似，并且简化了岩石的矿物组成，作为一种规则尚在广泛使用。

毫不奇怪，计算岩石的标准矿物(norm)可能与观察到的岩石的实际矿物(mode)有很大的差别。标准矿物计算中假设岩浆是无水的，因而含水矿物黑云母或者角闪石不出现在标准矿物之列。为了简化计算过程，标准矿物计算不考虑像 Ti 和 Al 这样元素在铁镁矿物中的次要的固溶体，假定所有的铁镁矿物的 Fe/Mg 比值相同。标准矿物完全取决于岩石的化学成分，因此，具有相同化学成分的细粒的火成岩、粗粒的火成岩和变质的火成岩都将拥有相同的标准矿物组成。

Cross 等(1903)详细地说明了标准矿物的计算规则，表 3.1(Kelsey，1965 和 Cox 等，1979)给出适合于大多数普通岩石的简化的标准矿物计算步骤。目前，标准矿物计算通常用计算机来完成；已经出版了许多 CIPW 标准矿物的计算程序，有的是作为一个大程序包的一部分(Till，1977；Verma，1986)，有的是一个专用的程序(Glazer，1984；Fears，1985)。在计算 CIPW 标准矿物的过程中，用岩石的化学成分(氧化物的 wt%)除以相应的分子量，将氧化物的 wt% 换算成相应的分子数(见表 3.2 的 1 列~3 列)；最后，把计算的标准矿物的分子数乘以其相应的分子量，换算成标准矿物的 wt%。这称为标准矿物重量百分数(表 3.2 的第 7 列)。

进行 CIPW 标准矿物的笔算时，使用一个标准形式是会有帮助的。用表格的形式将岩石化学数据(氧化物 wt%)及其相应的氧化物分子量以及标准矿物及其分子量列出来。这样在计算的过程中，可以随时检查计算的正确性，检查哪些氧化物在计算中耗尽了。

表 3.1 CIPW 标准矿物的计算规则(根据 Kelsey，1965 和 Cox 等，1979)

氧化物	分子量		标准矿物	分子式	分子量
SiO_2	60		Q 石英	SiO_2	60
TiO_2	80		Or 正长石	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	556
Al_2O_3	102		Ab 钠长石	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	522
Fe_2O_3	160		An 钙长石	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	278
FeO	72		Lc 白榴石	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	436
MnO	71		Ne 霞石	$N_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	284
MgO	40		C 刚玉	Al_2O_3	102
CaO	56		Ac 锥辉石	$Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$	462
Na_2O	62	透辉石	Wo 硅灰石	$CaO \cdot SiO_2$	116
K_2O	94		En 顽火辉石	$MgO \cdot SiO_2$	100
P_2O_5	142		Fs 铁辉石	$FeO \cdot SiO_2$	132
		紫苏辉石	Wo 硅灰石	$CaO \cdot SiO_2$	116
			En 顽火辉石	$MgO \cdot SiO_2$	100
			Fs 铁辉石	$FeO \cdot SiO_2$	132
		橄榄石	Fo 镁橄榄石	$2MgO \cdot SiO_2$	140
			Fa 铁橄榄石	$2FeO \cdot SiO_2$	204
			Mt 磁铁矿	$FeO \cdot Fe_2O_3$	232
			He 赤铁矿	Fe_2O_3	160
			Il 钛铁矿	$FeO \cdot TiO_2$	152
			Ap 磷灰石	$3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 0.33CaF_2$	310

计算方法和步骤：

(1) 用氧化物的重量百分数除以其分子量，计算氧化物的分子数。

(2) 把 MnO 加到 FeO 上。

(3) 用 $3.33P_2O_5$ 的 CaO 与 P_2O_5 形成磷灰石。

(4) 如果 $FeO>TiO_2$，用 FeO 和等量的 TiO_2 形成钛铁矿；如果 $FeO<TiO_2$，过量的 TiO_2 和相同量的 CaO 先形成榍石(尽管仅仅在用 CaO 形成钙长石之后)；如果仍然有过剩的 TiO_2，就形成金红石。

(5) 先把 Al_2O_3 和等量的 K_2O 形成正长石。

(6) 剩余的 Al_2O_3 和等量的 Na_2O 形成钠长石；若 Al_2O_3 不足，进行步骤(10)的计算。

(7) $Al_2O_3>(Na_2O+K_2O)$的剩余部分就与等量的 CaO 形成钙长石。

(8) 比 CaO 多出的 Al_2O_3 形成刚玉。

(9) 多出 Al_2O_3 的 CaO 用来构成透辉石和硅灰石。

(10) 多于 Al_2O_3 的 Na_2O 用来形成锥辉石；在标准矿物中无钙长石；用 Fe_2O_3 和剩余的 Na_2O 形成锥辉石。

(11) 如果 $Fe_2O_3 > Na_2O$，用和 FeO 等量的 Fe_2O_3 形成磁铁矿。

(12) 如果 Fe_2O_3 仍然有剩余，则形成赤铁矿。

(13) 加和 MgO 和剩下的 FeO，计算它们的相对比例。

(14) 计算钙长石(步骤 7)后没有用完的 CaO 和等量的(FeO+MgO)形成透辉石。

(15) 剩余的 CaO 用来形成硅灰石。

(16) 剩余的(FeO+MgO)用来形成紫苏辉石。

(17) 按照上面的分子式中的比例把 SiO_2 分配到榍石、锥辉石、正长石、钠长石和钙长石、透辉石、硅灰石和紫苏辉石中。

(18) 剩余的 SiO_2 用来计算石英。

(19) 如果第 17 步骤 SiO_2 不足，就将用在紫苏辉石的 SiO_2 从总的 SiO_2 中去掉。如果这一步有剩余的 SiO_2，那么就按照以下方程将其分配到紫苏辉石和橄榄石中：

$$x=2S-M \qquad Y=M-x$$

其中，x 是紫苏辉石的分子数，Y 是橄榄石的分子数，M 是可用(FeO+MgO)的数值，S 可用的 SiO_2 的数值。如果 SiO_2 没有达到(FeO+MgO)数值的一半，那么(FeO+MgO)用来形成橄榄石，而非紫苏辉石。

(20) 如果步骤 19 中 SiO_2 不足，把榍石中的 SiO_2 从步骤 17 中的总量减掉，把 CaO 和 TiO_2 计算成钙钛矿。

(21) 如果 SiO_2 仍然不足，用步骤 17 中的 SiO_2 不足总量计算钙钛矿代替榍石和橄榄石代替紫苏辉石，忽略钠长石，Na 在钠长石和霞石间的分配按下式计算：

$$x=(S-2N)/4 \qquad Y=N-x$$

其中，x 是钠长石的分子数，Y 是霞石的分子数，N 是可用的 Na_2O，S 是可用的 SiO_2。

(22) 如果在步骤 21 中 SiO_2 不足 Na_2O 的两倍，那么将 Na_2O 用来形成霞石；K_2O 分配到白榴石和正长石中，尽管现在可用的 SiO_2 总量是步骤 17 的总量，在步骤 17 已形成了钙钛矿、橄榄石和榍石，忽略正长石。

(23) 如果 SiO_2 仍然不足，CaO 分配到硅灰石和透辉石中以及钙的正硅酸盐。

(24) 最后计算标准矿物的重量百分数。用标准矿物的分子数乘以其分子量即可。

2. 阳离子标准矿物

Barth (1952)提出根据氧化物的分子数和阳离子的另一种标准矿物计算方法。这种标准矿物计算被称为 Barth-Niggli 标准矿物计算，或者阳离子标准矿物或者分子标准矿物计算。当有一个阳离子出现时，计算以当量重量(即分子重量)的氧化物进行。如氧化物 CaO 和 TiO_2 的当量重量与其分子重量相同，但是 Al_2O_3 和 Na_2O 的当量重量是其分子重量的一半。用表 3.2 来说明阳离子标准矿物的计算。氧化物 wt%数值(第一栏)除以其当量重量(除以第二栏再乘以第四栏)，计算出阳离子数(第五栏)，然后计算出阳离子百分数(第六栏)。根据标准的 CIPW 计算规则，计算出阳离子标准矿物分子(第八栏)，尽管计算中阳离子组分的比例的分配不同于 CIPW 标准矿物。在 CIPW 标准矿物计算中，分配到钠长石的 Na:Al:Si= 1:1:6(以组成的氧化物为基础)，而在阳离子标准矿物中的分配到钠长石的 Na:Al:Si= 1:1:3(以阳离子比例为基础)。阳离子标准矿物不必再计算标准矿物的 wt%，计算结果以标准矿物分子的摩尔百分数(mol%)表示。阳离子标准矿物的一个优点是不透明矿物的比例和在薄片中观察到的它们的体积百分比相近。

表 3.2 平均英云闪长岩的 CIPW 和阳离子标准矿物的比较

氧化物	1 wt%	2 分子重量	3 分子比例	4 阳离子数	5 阳离子比例	6 阳离子百分数	标准矿物	7 CIPW标准矿物	8 阳离子标准矿物
SiO_2	61.52	60.09	1.0238	1.00	1.0238	58.03	Q	15.94	15.12
TiO_2	0.73	79.90	0.0091	1.00	0.0091	0.52	Or	12.23	12.45
Al_2O_3	16.48	101.96	0.1616	2.00	0.3233	18.32	Ab	30.71	33.20
Fe_2O_3	1.83	159.69	0.0115	2.00	0.0229	1.30	An	22.52	22.98
FeO	3.82	71.85	0.0532	1.00	0.0532	3.01	Di	2.17	2.18
MnO	0.08	70.94	0.0011	1.00	0.0011	0.06	Hy	10.32	10.47
MgO	2.80	40.30	0.0695	1.00	0.0695	3.94	Mt	2.64	1.95
CaO	5.42	56.08	0.0966	1.00	0.0966	5.48	Il	1.38	1.04
Na_2O	3.63	61.98	0.0586	2.00	0.1171	6.64	Ap	0.56	0.53
K_2O	2.07	94.20	0.0220	2.00	0.0439	2.49			
P_2O_5	0.25	141.95	0.0018	2.00	0.0035	0.20	Total	98.47	99.92
Total	98.63				1.7641	99.99	An	34%	33%
							Ab	47%	48%
							Or	19%	18%

3. **标准矿物的计算和铁的氧化态**

在标准矿物计算中，一个特别的问题就是铁的氧化状态至关重要。对于基性岩，问题更大，因为它们的铁含量比大多数的长英质岩石高得多。Middlemost (1989)从地质文献中总结出火山岩的氧化作用比值 Fe_2O_3/FeO 的变化范围。他的数据按岩石类型表示在 TAS 图解上(图 3.6)。

4. **利用 Ne-Di-Ol-HYQ 图解进行玄武岩的分类(Thompson，1984)**

根据 CIPW 标准矿物霞石(和其它似长石矿物)、橄榄石、透辉石、紫苏辉石和石英的比例，Thompson(1984)提出了玄武岩的分类方案。分类图解如图 3.7 所示，它是 Yoder-Tilley 的低压玄武岩四面体(图 3.26a)的一部分的扩展图解。这个图解的 3 个等边三角形 Ne-Ol-Di、Ol-Di-Hy 和 Di-HYQ 分别代表二氧化硅不饱和、饱和及过饱和的玄武岩及其相关的岩石(图 3.7)。所以，二氧化硅不饱和的玄武岩(碱性玄武岩)以含标准矿物橄榄石和霞石为特征，二氧化硅饱和的玄武岩(橄榄石拉斑玄武岩)以含标准矿物紫苏辉石和橄榄石为特征，而二氧化硅过饱和的玄武岩(石英拉斑玄武岩)以含标准矿物石英和紫苏辉石为特征。二氧化硅饱和度对于玄武质岩浆特别重要，因为在于的岩浆中这个简单参数决定了矿物的结晶作用的顺序和分离结晶作用的演化方向。

将相关的三个标准矿物成分(计算时假定 $FeO/(FeO+Fe_2O_3) = 0.85$，或者 $Fe_2O_3/FeO = 0.18$)相加换算成其百分比，投影在三角图解之上。三角图解的计算和投影步骤将在下面章节里介绍。这个图解不能用于高度演化的岩浆，最好用于 MgO 含量大于 6%的玄武岩。这个分类的

不足之处在于它只用了计算的标准矿物数目的一半，因此不能完全代表岩石。它对 Na_2O 的微小误差非常敏感，所以不能用于蚀变的岩石的分类。

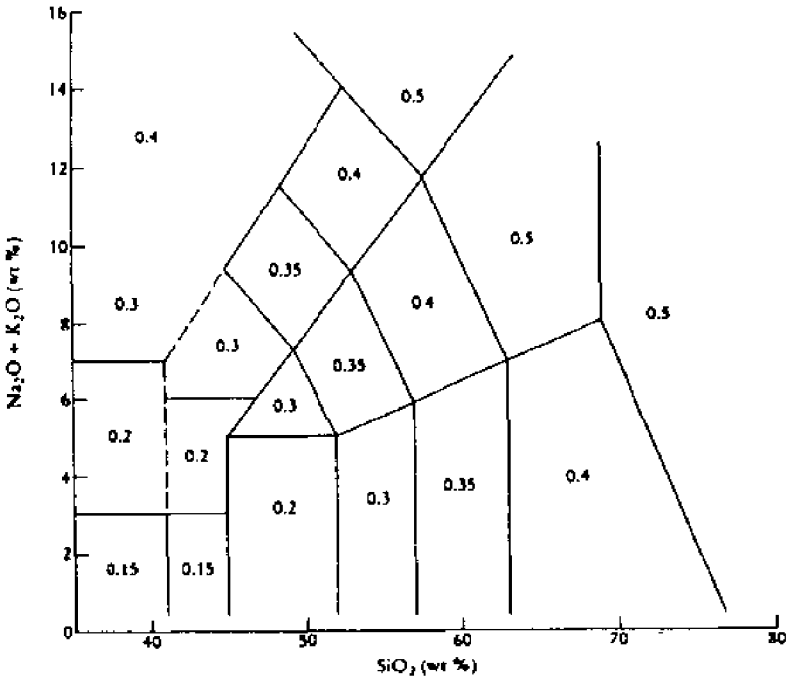


图 3.6 Middlemost(1989)推荐的火山岩的 Fe_2O_3 /FeO 比值在 TAS 图解(Le Maitre, 1989)上岩石类型(图 3.1)进行的投影。

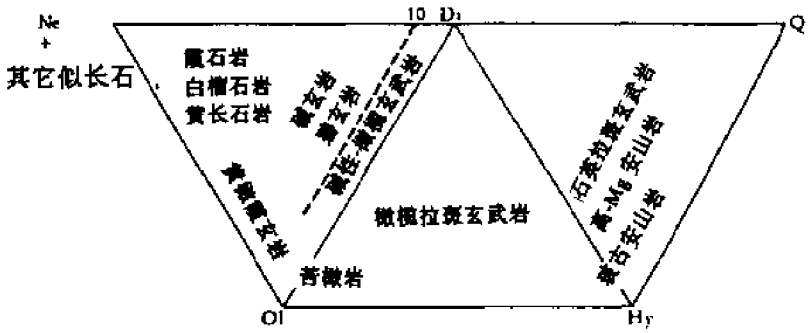


图 3.7 按照 CIPW 标准矿物成分表示为 Ne-Ol-Di、Ol-Di-Hy 和 Di-HYQ3 个三角形的玄武岩及其相关的岩石和超基性岩石的分类(根据 Thompson, 1984)。Nephelinite-霞石岩; Leucitite-白榴石岩; Melilitite-黄长石岩; Tephrite-碱玄岩; Basanite-碧玄岩; Ankaratrite-黄橄霞玄岩; Picrite-苦橄岩; Boninite-玻古安山岩; Alkali-olivine basalt-碱性橄榄玄武岩、Olivine Tholeiite-橄榄拉斑玄武岩; Quartz tholeiite-石英拉斑玄武岩; High-Mg andesite-高 Mg 安山岩。

5. 利用 Ab-An-Or 图解进行花岗岩的分类(O'Connor，1965)

O'Connor(1965)的 Ab-An-Or 图解能够用于进行标准矿物石英大于 10%的长英质岩石的分类。图解 3.8 完全以标准矿物长石的成分为分类基础，将其换算成 100%，代表从“花岗岩”四面体 Q-Ab-An-Or 的角顶石英向长石平面的投影。Ab-An-Or 图解主要用于侵入岩的分类，尽管 O'Connor 希望他的分类能够既可用于长英质火山岩，也可用于侵入岩。这个分类的长石的成分是按照 Barth-Niggli 阳离子标准矿物计算法计算的，但是我们还不清楚是否所有的读者都掌握了这一计算过程。表 3.2 说明这个计算过程，计算了英云闪长岩的 CIPW 和阳离子标准

矿物。图解的边界是从 125 个具有标准矿物和实际矿物数据的侵入岩资料中依据经验得出的。Barker(1979)对这个图解做了修正，稍微扩大了更长花岗岩的区域和缩小了英云闪长岩的区域(图 3.8)。这一修正的分类方案获得了广泛的应用。

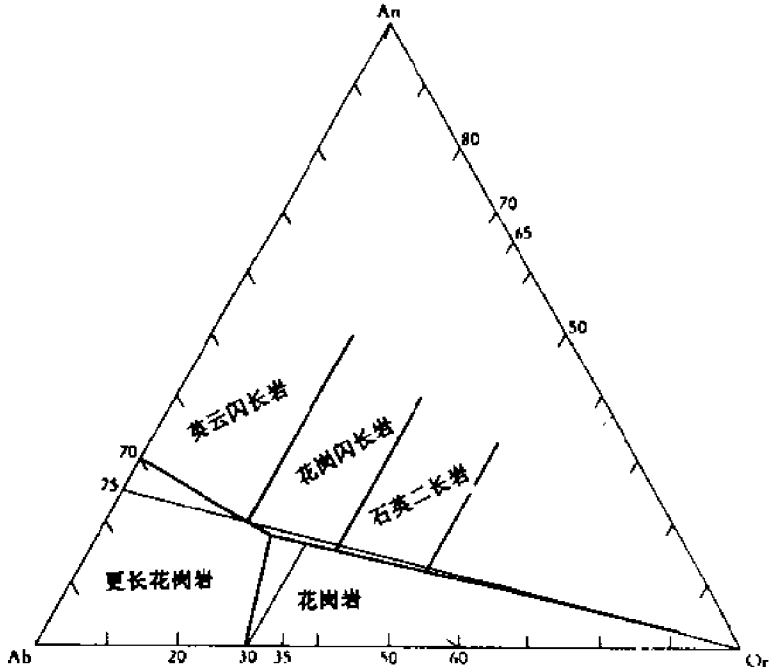


图 3.8 根据阳离子标准矿物 Ab-An-Or 进行的花岗质岩石的分类。粗线标定的边界是 Barker(1979)修正的分类边界；细线是 O'Connor(1965)原分类的边界。

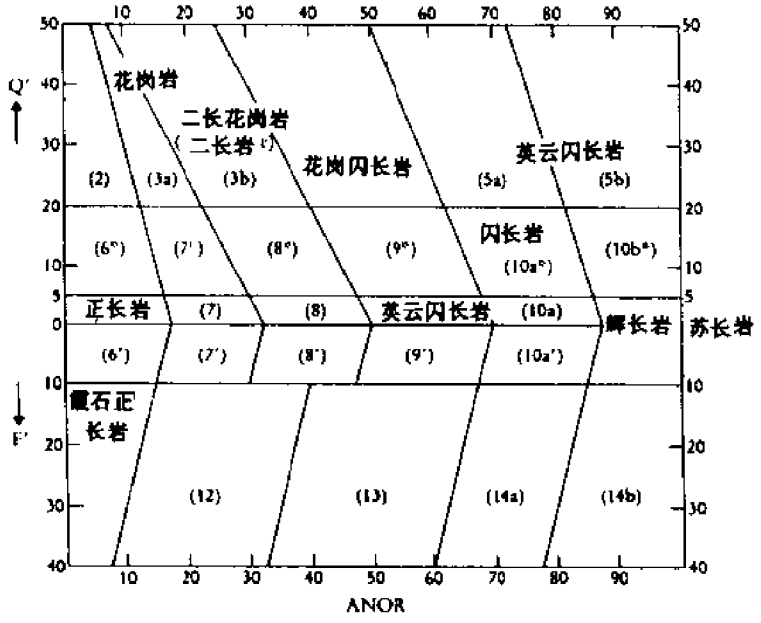


图 3.9 用阳离子标准矿物成分进行侵入岩石的分类(据 Streckeisen 和 Le Maitre, 1979)。图中数字标定的区域和 Streckeisen (1976)的实际矿物 QAPF 分类的相对应。图中标出的岩石类型名称的投影位置是 Streckeisen 和 Le Maitre 所用的数据最多的岩石。

Q'=Q/(Q+Or+Ab+An)；F'=(Ne+Lc+Kp)/(Ne+Lc+Kp+Or+Ab+An)；ANOR=100*An/(Or+An)。

Barker(1979)对 O'Connor(1965)的 Ab-An-Or 图解所作的修正，提供了根据主要元素化学成分进行长英质岩石分类的一个简便的方法。它具有分类边界清楚和容易复制的优点，可以有效地把英云闪长岩、更长花岗岩、花岗岩和花岗闪长岩区分开来。标准矿物计算比实际矿物分类提供了更为精确的长石的成分，因为它反映了长石的固溶体。这个图解也可以谨慎地用于变形的和变质的花岗质岩石，估计它们原来的岩浆类型。

6. Streckeisen-Le Maitre(1979)的 Q' (F')-ANOR 图解

根据标准矿物成分，Streckeisen 和 Le Maitre (1979)提出了火山岩和侵入岩的分类图解(图 3.9)，它可以反映 Streckeisen (1979)的 QAPF 分类(根据岩石的实际矿物进行的分类)，标准矿物计算运用 Barth-Niggli 阳离子标准矿物法。矩形图解的 y 轴可以反映二氧化硅的饱和程度，用石英含量 Q'=Q/(Q+Or+Ab+An)和似长石含量 F'= (Ne+Lc+Kp)/(Ne+Lc+Kp+Or+ Ab +An) 来度量。x 轴反映长石成分的变化[ANOR=100*An/(Or+An)]。把钠长石排除在长石轴之外，可以避免如何将它分配到斜长石或者碱性长石中的困难。岩石分布区域的边界是用 15000 侵入岩石的分析数据库按照经验确定的，许多岩石的实际矿物成分也是已知的。

不幸的是，这个图解的实际应用并不理想。Streckeisen-Le Maitre (1979)说明了不同类型岩石在 Q'(F')-ANOR 图解上的投影分布。有些岩石并不严格地落在相应的投影位置，并且有许多重合的情况，尤其是英云闪长岩。由于这种结果，这个分类图解没有得到广泛的应用。

三、利用阳离子进行火成岩石的分类

为了避免氧化物 wt%数据不能真实地反映岩石样品的阳离子分布，许多作者优先把岩石的化学成分计算为阳离子的形式。氧化物的 wt%数据除以其分子量，再根据氧化物分子式换算出阳离子数。所以，SiO_2 的 wt%数据除以 60.09，而 Al_2O_3 除以 101.96 再乘以 2，这样就获得它们相应的阳离子数。在有些情况下，用 1000 乘以阳离子数，描述为千阳离子数。表 3.3 说明计算的结果。

1. R1-R2 图解(De la Roche 等，1980)

De la Roche 和 LeTerrier(1973)提出了根据阳离子数(千阳离子数)进行火山岩和侵入岩的分类方案。这个图解对于侵入岩特别有用。用投影参数 R1 和 R2 进行投影，构筑 xy 双变量图解。R1 作为 x 轴，按下式计算：

$$R1 = [4Si - 11(Na + K) - 2(Fe + Ti)]$$

其中，Fe 代表全铁。R2 作为 y 轴，按下式计算：

$$R2 = (Al + 2Mg + 6Ca)$$

图 3.10 给出侵入岩的分类，表 3.3 给出了 R1 和 R2 的计算过程。作者声称 R1 -R2 图解比基于标准矿物的分类要简单。这个分类方案的优点是：

(1) 用了岩石的大多数的主要元素化学成分来分类，因此可以代表整个岩石；

(2) 分类方案可用来进行所有类型的岩石的分类，适用性广；

(3) 矿物成分也可以投影在图解之上，能够进行实际矿物成分与岩石的化学成分数据的广泛的对比，了解矿物成分对岩石化学的影响；

(4) 能够表示岩石的二氧化硅的饱和程度和长石的成分变化。

然而，这一特殊分类图解的问题是难以理解和难以应用的。参数 R1 和 R2 没有直观的含义，使得图解乍一看难以理解。另外，区域边界是曲线的，因此难以复制。我们的理解是虽

然参数 R1 和 R2 没有直观的成因含义，也很难看出它们和岩石的矿物成分之间存在什么联系，但是它们确实能够反映不同类型岩石之间的数值差别。这正是岩石分类和命名所需要达到的目的之一：尽可能地将不同类型的岩石区分开来。从这张分类图解可以窥见 De la Roche 等的何等的数学功底!

表 3.3 平均英云闪长岩的阳离子计算

	岩石的氧化物wt%	分子重量	阳离子数	阳离子比例	千阳离子	阳离子%	分子%
SiO_2	61.52	60.09	1.00	1.0238	1023.80	58.03	67.86
TiO_2	0.73	79.90	1.00	0.0091	9.14	0.52	0.61
Al_2O_3	16.48	101.96	2.00	0.3233	323.26	18.32	10.71
Fe_2O_3	1.83	159.69	2.00	0.0229	22.92	1.30	0.76
FeO	3.82	71.85	1.00	0.0532	53.17	3.01	3.52
MnO	0.08	70.94	1.00	0.0011	1.13	0.06	0.07
MgO	2.80	40.30	1.00	0.0695	69.48	3.94	4.61
CaO	5.42	56.08	1.00	0.0966	96.65	5.48	6.41
Na_2O	3.63	61.98	2.00	0.1171	117.13	6.64	3.88
K_2O	2.07	94.20	2.00	0.0439	43.95	2.49	1.46
$P2_2O_5$	0.25	141.95	2.00	0.0035	3.52	0.20	0.12
			Sum	1.7644		99.99	100.01

$$R1 = 4Si - 11(Na + K) - 2(Fe + Ti) = 2152.83$$

$$R2 = 6Ca + 2Mg + Al = 1042.11$$

2. Jensen **阳离子投影**(Jensen，1976)

Jensen 阳离子投影是关于亚碱性火山岩的分类方案，对于科马提岩尤为有用。它基于(Fe^{2+} + Fe^{3+} + Ti)、Al 和 Mg 的阳离子数为端元做三角形图解的投影(图 3.11)。选择这些元素的原因是它们在亚碱性火山岩变化范围大、相互之间呈反相关变化以及在低级变质作用中保持稳定。所以，这个分类可以成功地应用于遭受中度交代损失的碱质变质火山岩。这是其它火山岩分类所没有的优点。

然而，这个图解的重要性主要在于它清楚地把科马提岩和玄武岩以及钙碱性岩石区分开来，因此，对于太古代变火山岩非常有用。Jensen 和 Pyke(1982)对 Jensen(1976)的原图做了轻微的修改，他们把科马提质玄武岩和科马提岩的边界朝较低的 Mg 数值移动。这个修改的版本表示为图 3.11。投影的区域边界参数取自 Rickwood (1989)。

四、沉积岩的化学分类

沉积岩的地球化学分类远远不如火成岩研究得深入，沉积岩分类的大多数体系是运用手标本或者薄片中可观察到的特征进行的，例如颗粒的大小、颗粒和基质的矿物学成分等。

1. **砂岩/硬砂岩**

与大多数火成岩不同，找出砂岩的矿物成分和化学成分之间的简单的关系是困难的。由

于这个原因，砂岩的地球化学分类不能模仿传统的基于石英-长石-碎屑的砂岩的矿物学分类。这在成熟和不成熟的沉积物之间差异很大。

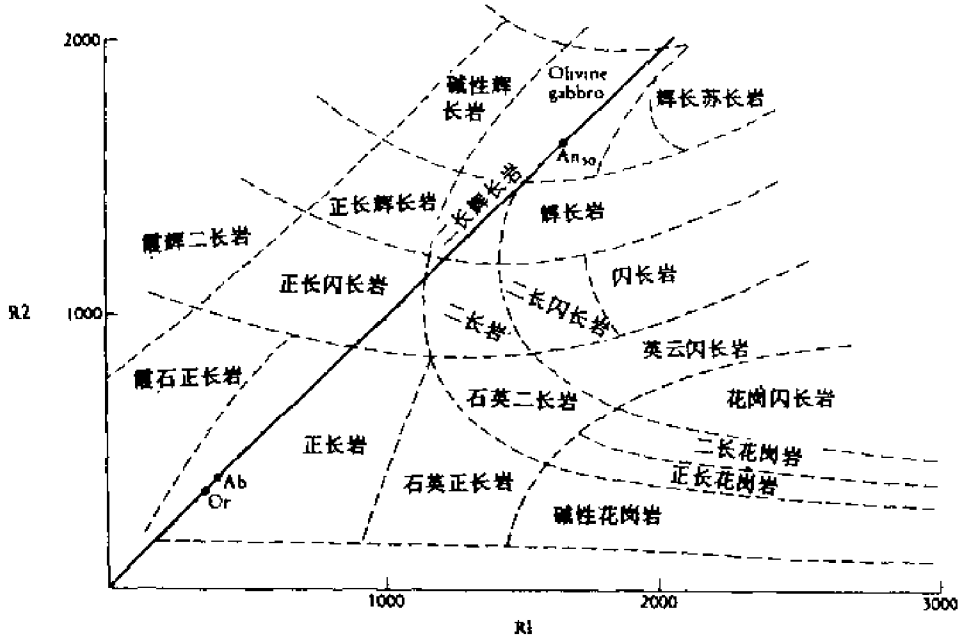


图 3.10 用参数 *R1* 和 *R2* 进行的侵入岩的分类(据 De la Roche 等，1980)，按公式从千阳离子数计算获得此参数：*R1* = [4Si −11(Na + K) −2(Fe +Ti)]；*R2* = (Al + 2Mg + 6Ca)。

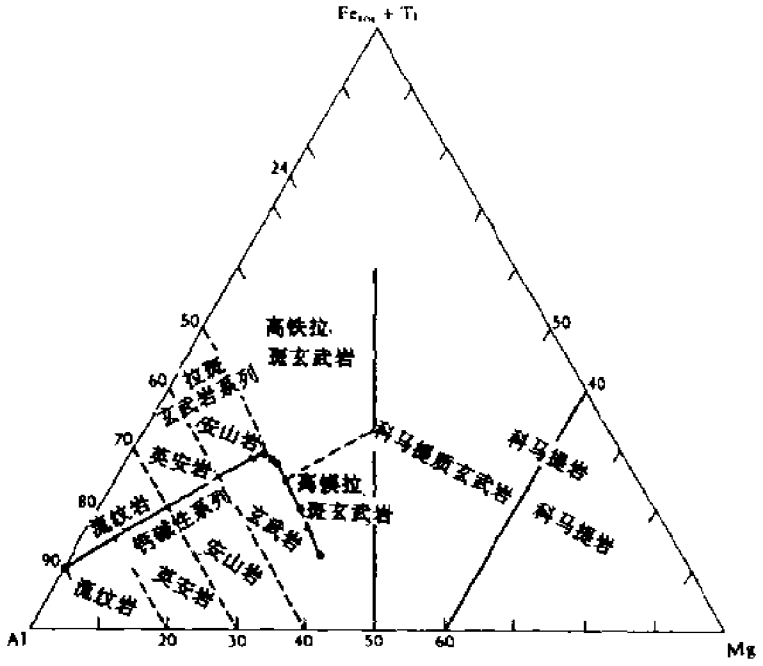


图 3.11 按照 Al、(Fe^{2+} + Fe^{3+} + Ti)和 Mg 的阳离子百分数进行的火山岩的分类，表示了拉斑玄武岩、钙-碱性岩和科马提岩的分布区域。除了图上标出的坐标之外，拉斑玄武岩质和钙-碱性岩石的边界由下列坐标(Al，Fe全 + Ti，Mg)定出：90，10，0；53.5，28.5，18；52.5，29.5，19；51.5，30，19.5；50.5，27.5，22；50.3，25，24.7；50.8，20，29.2；51.5，12.5，36 (引自 Rickwood，1989)。

确定沉积物成熟度的常用的地球化学标准是 SiO_2 含量和 SiO_2 与 Al_2O_3 比值(Potter，1978)，它们反映了沉积岩的石英和粘土及长石的含量。另一个有用的化学成熟度指数是碱质(Na_2O+K_2O)的含量，它同样是长石含量的度量。利用化学成熟度指数和 Na_2O 与 K_2O 的比值，Pettijohn 等(1972)提出按照 log (Na_2O/K_2O)对 log(SiO_2/Al_2O_3)投影的陆源砂岩的分类。他们说明了他们的图解虽然在命名上不是特别有用，但是可以表示化学成分、矿物学和岩石类型之间的某些关系，因此这一分类得到广泛的应用。Heron(1988)对 Pettijohn 等(1972)进行修改的图解见图 3.12。Middleton(1960)用 Na_2O/K_2O 对 SiO_2 作了相似的图解，进行硬砂岩的进一步划分；Roser 和 Korsch (1986)用这个图解来确定砂岩-泥岩岩套的大地构造背景。然而，应用这样的图解必须小心，因为 Na 和 K 在成岩作用和变质作用过程中可能被活化转移。

Herron(1988)用 log(Fe_2O_3/K_2O)作为 y 轴代替 log(Na_2O/K_2O)，对 Pettijohn 等(1972)的图解做了修改(图 3.13)。比值 Fe_2O_3(全铁)/K_2O 能够更成功地进行长石砂岩的分类，也是矿物稳定

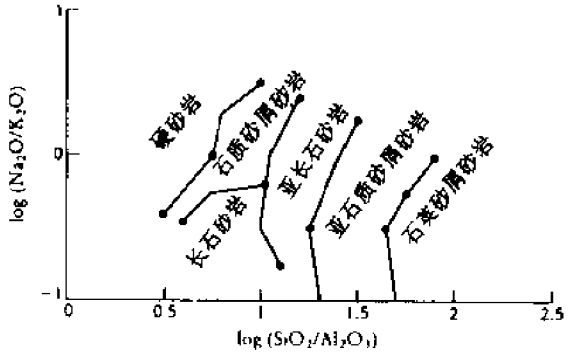


图 3.12 利用 log(Na_2O/K_2O)和 log(SiO_2/Al_2O_3)进行的陆源砂岩的分类(根据 Pettijohn 等，1972)，岩石边界由 Herron(1988)重新绘制。Graywacke-硬砂岩；Lithareníte-石质砂屑砂岩；Arkose-长石砂岩；Subarkose-亚长石砂岩；Sublitharenit-亚石质砂屑砂岩；Quartz Arenite-石英砂屑砂岩。

性的一个度量，因为铁镁矿物在风化过程中是较不稳定的矿物。第三个轴(没有画出)投影为全钙，是岩石胶结物的钙碳酸盐含量的度量。页岩在 Pettijohn 等的分类方案中没有考虑，可以根据它的非常低的 SiO_2/Al_2O_3 比值加以识别。Herron 分类的进一步优点是可以用地球化学数

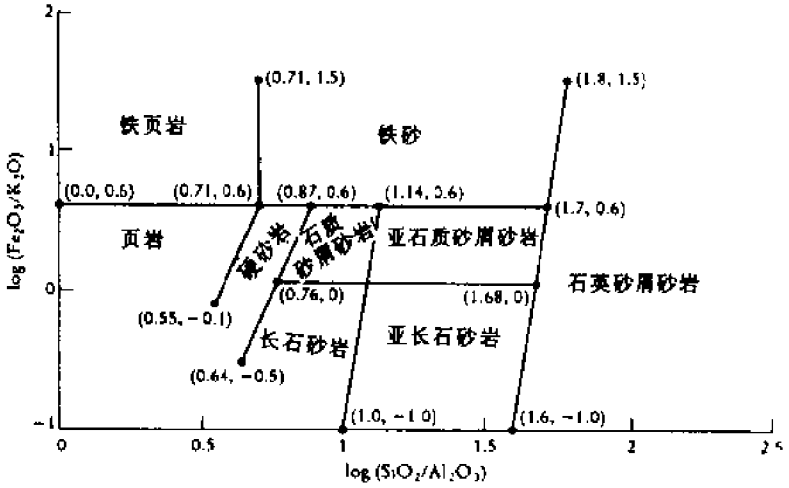


图 3.13 利用 log(Fe_2O_3/K_2O)和 log (SiO_2/Al_2O_3)进行的陆源砂岩和页岩的分类(据 Herron，1988)。括号中的数字是[log(Fe_2O_3/K_2O)，log(SiO_2/Al_2O_3)]的投影坐标。Fe-shale-铁页岩；Fe-sand-铁砂；shale-页岩；Wacke-硬砂岩。其它岩石名称和图 3.12 相同。

据来鉴定页岩、砂岩、长石砂岩和碳酸盐岩石(Herron 和 Herron，1990)。

Blatt 等(1972)根据碎屑沉积物化学成分的因子分析设计了分类方案。以 Na_2O，Fe_2O_3(全铁)+MgO 和 K_2O 为顶点，做三角形投影，划分出硬砂岩、砂岩和长石砂岩分布区域。然而，在大河沉积物的研究中，Potter(1978)发现他不能复制 Blatt 等(1972)图解的岩石分布区域，提出古老沉积物的化学成分强烈地受成岩作用的影响。Blatt 等(1972)也提出根据 FeO 含量进行 Fe_2O_3 -FeO 投影，能够对硬砂岩和长石砂岩作进一步划分。当然，这还不能在大河沉积物中得到反映(Potter，1978)，说明 Fe^{2+}/ Fe^{3+}比值必然受沉积物的氧化状态强烈控制。

2. 泥岩

还没有被广泛承认的泥岩的化学分类方案。这是令人吃惊的事情，因为泥岩的化学成分的变化比砂岩要大得多。所以，这就使进行泥岩的化学分类成为可能。England 和 Jorgensen(1973)提出了根据(K_2O+Na_2O+CaO)、(MgO+FeO)和 Al_2O_3 为端元的泥岩的三角图解分类。Wronkiewiez 和 Condie(1987)用相似的图解(Fe_2O_3 (全铁)、K_2O 和 Al_2O_3)对南非的 Witwatersrand 的页岩进行了分类，他们还利用 Pettijohn 等(1972)的 log(Na_2O/K_2O)和 log(SiO_2/Al_2O_3)投影的扩展版本，圈定出太古代绿岩页岩和显生代页岩。Bjorlykke (1974)用页岩的(Al_2O_3+K_2O)/(MgO+Na_2O)的含量进行投影，用它来指示火山弧物源区。

五、讨论

现在有大量的火山岩的化学分类方案，它们的应用简单有效，其中最好的是 TAS 图解，侵入岩的化学分类问题较多。O'Connor 图解对于花岗质岩石的分类是适当的方案，但是还没有一个简便的被广泛接受的满足所有侵入岩的化学分类。Da la Roche 等(1980)的 *R1-R2* 分类图解可能是最全面的侵入岩的分类了，但是，这个图解难以理解和应用。

第三节 协 变 图 解

考察一个特定的火成岩、变质地体或者沉积岩序列的地球化学数据表时，开始可能看不出单个元素的浓度有什么明显的变化。假设样品之间存在着某种地质关系，地球化学家的主要任务就是要设计出一个方案，找出单个岩石样品之间的化学变化，识别样品间的相互关系，认识联系它们的地质过程。最常用的并被证明最为有效的考察地球化学数据的方法就是协变图解。这是双变量图解或者叫散点图解，选用两个变量进行投影。早在 1909 年，Alfred Harker 在他的《火成岩的自然历史》一书中就使用了这种类型的图解，不过他是用 SiO_2 作为 x 轴与其它元素(作为 y 轴)进行作图，因此这种图解又称为“Harker 图解”。

从表 3.4 中的数据的比较可以看出协变图解非常有用，用这些数据作出的协变图解如图 3.14 所示。显然，协变图解使得大量的数字信息得到浓缩和条理化，定性地说明了主要元素和 SiO_2 之间存在着良好的(正的或者负的)相关性。习惯上，这种主要元素之间的强烈的关联，已经被用来说明存在着某种可以解释这种主要元素之间的关系的潜在的地质过程。

表 3.4 夏威夷 Kilauea Iki 熔岩湖的岩石的化学分析*

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	48.29	48.83	45.61	45.50	49.27	46.53	48.12	47.93	46.96
TiO_2	2.33	2.47	1.70	1.54	3.30	1.99	2.34	2.32	2.01
Al_2O_3	11.48	12.38	8.33	8.17	12.10	9.49	11.43	11.18	9.90
Fe_2O_3	1.59	2.15	2.12	1.60	1.77	2.16	2.26	2.46	2.13
FeO	10.03	9.41	10.02	10.44	9.89	9.79	9.46	9.39	9.72
MnO	0.18	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18
MgO	13.58	11.08	23.06	23.87	10.46	19.26	13.65	14.33	18.31
CaO	9.85	10.64	6.98	6.79	9.65	8.18	9.87	9.64	8.58
Na_2O	1.90	2.02	1.33	1.28	2.25	1.54	1.89	1.86	1.58
K_2O	0.44	0.47	0.32	0.31	0.65	0.38	0.46	0.45	0.37
P_2O_5	0.23	0.24	0.16	0.15	0.30	0.18	0.22	0.21	0.19
H_2O+	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.03	0.01	0.00
H_2O-	0.05	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.04
CO_2	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.04	0.02	0.00
总计	100.01	99.89	99.84	99.86	99.84	99.93	10.00	99.99	99.93
样品号	10	11	12	13	14	15	16	17	
SiO_2	49.16	48.41	47.90	48.45	48.98	48.74	49.61	49.20	
TiO_2	2.73	2.47	2.24	2.35	2.48	2.44	3.03	2.50	
Al_2O_3	12.54	11.80	11.17	11.64	12.05	11.60	12.91	12.32	
Fe_2O_3	1.83	2.81	2.41	1.04	1.39	1.38	1.60	1.26	
FeO	10.02	8.91	9.36	10.37	10.17	10.18	9.68	10.13	
MnO	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.17	0.18	
MgO	10.05	12.52	14.64	13.23	11.18	12.35	8.84	10.20	
CaO	10.55	10.18	9.58	10.13	10.83	10.45	10.96	11.05	
Na_2O	2.09	1.93	1.82	1.89	1.73	1.67	2.24	2.03	
K_2O	0.56	0.48	0.41	0.45	0.80	0.79	0.55	0.44	
P_2O_5	0.26	0.23	0.21	0.23	0.24	0.23	0.27	0.25	
H_2O+	0.06	0.08	0.00	0.09	0.02	0.04	0.02	0.01	
H_2O-	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	
CO_2	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	
总计	100.05	100.02	99.95	100.05	100.06	100.07	99.90	-17.00	

*注:数据取自 Richter 和 Moore(1966)。

一、从主元素协变图解识别地球化学过程

协变图解上的变化趋势多半是各种地质过程共同作用的结果。例如，火成岩石的形成，可以是两种岩浆的混合作用，也可能是混染作用或者分离结晶作用过程中固相的加入或者移

出，或者可能是由于部分熔融作用过程中熔体的不断增加的结果。沉积岩的协变图解中的趋势同样是各种作用的共同结果，但是在这种情况下，可能是由组成沉积岩的化学组分完全不同的物质的混合结果。变质岩的协变图解中的趋势通常反映了它的火成岩或者沉积岩原岩的过程，在某种程度上迭加了变质作用过程，如交代作用。然而，在某些情况下，变形作用可能将几种岩石交织在一起，造成了变质成因的混合线。

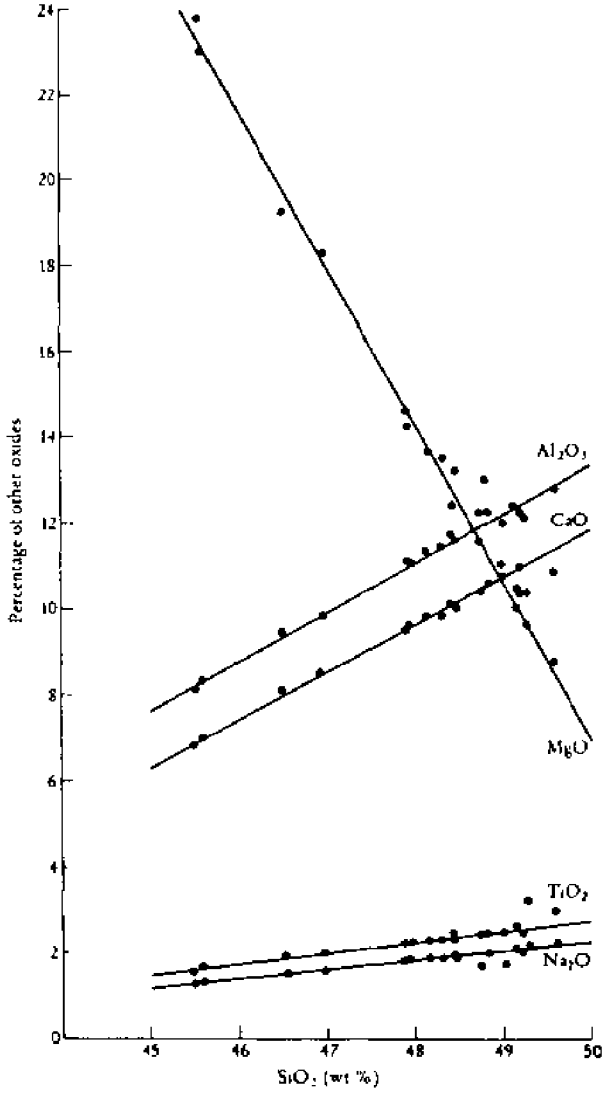


图 3.14 夏威夷 Kilauea 火山 1959~1960 喷发的 Kilauea Iki 熔岩湖的玄武质熔岩的 Al_2O_3、CaO、MgO、TiO_2、Na_2O 和 SiO_2 的双变量图解(据 Richter 和 Moore，1966)。表 3.4 给出了岩石化学数据。

下面，我们将考虑一些较为重要的地球化学过程。

1. 分离结晶作用

分离结晶作用是许多火成岩演化中的一个主要过程，是引起协变图解中经常看到的变化趋势的重要原因之一。分离矿物组合一般以出现在斑晶中的矿物为代表。通过电子探针精确地测定斑晶的化学成分，并把其成分进行和寄主岩石相同形式的投影，这样就可以检查晶体分离作用。如果协变图解上的变化趋势受斑晶的成分控制，那么就可以推测岩石的化学成分是受晶体分离作用控制的。然而，应该注意分离结晶作用也发生在深部，在这种情况下，斑

晶矿物组合也许不能代表分离结晶相。

Bowen(1928)在其《火成岩的演化》一书中详细地论述了分离结晶作用的重要性，他辩论说火山岩的地球化学趋势代表了一个“下降的液相线”。通过矿物从岩浆中有差异的结晶分离，残余液体就沿着这个路径演化。从已有的发现，不难看出 Bowen 这一思想存在局限性：

(1) 部分熔融作用也能产生和分离结晶作用相同的变化趋势；

(2) 只有斑晶极少或者无斑晶的火山岩才能给出真正的液体路径；

(3) 很少有一套火山岩按照时间序列显示出递进化学变化的喷发作用。

因此，即使对于单个火山，无斑火山岩的协变图解中高度相关的变化趋势也不可能代表下降的液相线。但是，它是接近于下降液相线的一束相似的重叠的近于平行的下降线。这样的熔岩不是与单个母岩浆有关，而是和一系列相似的和相关的岩浆有关(Cox 等，1979)。

2. 同化作用和分离结晶作用(AFC)

如果斑晶成分不能解释一个岩石系列的变化趋势，分离结晶作用模式似乎在过程解释上无效。在岩浆的演化过程中，倘若我们考虑围岩的同化作用和岩浆的分离结晶作用可能同时发生，那么这对于我们理解岩浆作用过程是会很有帮助的。这个过程经常简称为 AFC 过程。它是由 Bowen(1928)首先提出的，他认为在分离结晶作用过程中矿物结晶作用所释放出来的潜热能够提供足够熔蚀岩体围岩的热能。Anderson 和 Culler(1987)认为 AFC 模式可以解释太古代片麻岩中的元古代英云闪长岩-更长花岗岩岩套的主要元素化学协变特征。这个岩套显示了特征的化学协变，但是在 Harker 图解中的变化趋势与基于出现或者曾经存在于岩浆中的矿物的分离结晶作用不相吻合。然而，他们的计算表明，除了分离结晶作用外，如果把少量(大约 7%)的太古代片麻岩混染到熔体，那么观察到的变化趋势可以被完全地复制出来。

O'Hara(1980)认为混染作用可能导致主要元素和微量元素或者同位素化学的不一致性，对于主要元素也并不是总有效。例如，在橄榄石、单斜辉石和斜长石从玄武岩浆中沉淀的同时，如果岩浆遭受混染作用，就会导致分离结晶矿物的增加，但是这只可能引起熔体的 SiO_2 成分很小的变化，而微量元素的含量水平和同位素比值可能发生较大的变化，这就提供了一个可以识别同化混染作用的较好手段。

3. 部分熔融作用

递进的分离熔融作用在协变图解上呈现一个变化趋势，它受加入到熔体中的固相的化学成分所控制。然而，这在协变图解上很难和分离结晶作用的变化趋势相区别，因为这两种趋势都代表晶体－液体的平衡，涉及几乎相同的液体和晶体。例如，如果部分熔融作用发生在深部的地幔而分离结晶作用是一个地壳的现象，那么出现在部分熔融作用中的某些矿物相可能不同于分离结晶作用涉及的矿物相。在考察火成杂岩体或者火成岩系列的成因时，要识别部分熔融作用和分离结晶作用在岩石的形成中所起的作用，除了构筑合适的协变图解以外，在野外仔细地观察岩体的时间和空间分布的关系特别重要。事实上，部分熔融作用简单地可视为分离结晶作用的逆过程，尽管它们发生的物理化学条件是不同的，涉及的矿物相也不尽相同。

4. 沉积岩中的混合线

沉积岩的协变图解上的变化趋势可能是由组成沉积岩的不同组分混合的结果。这种效应在文献中可以看到许多实例。Bhatia(1983)在研究澳大利亚东部的浊流层砂岩时利用 Harker 图解说明砂岩的矿物学成熟度的变化，即石英的增加伴随着岩屑和长石的减少(图 3.15)。Argast

和Donnelly(1987)展示了强烈相关的趋势可能是二组分(石英－伊利石；石英/长石－伊利石)混合的结果，而曲线或者分散的变化趋势则是因为三组分(岩石－伊利石－方解石)混合的结果。

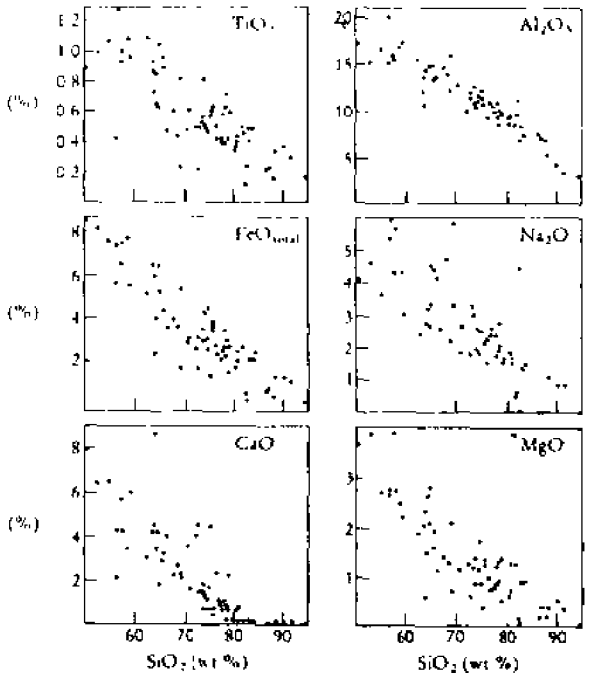


图 3.15 澳大利亚东部的石英砂岩岩套的 Harker 图解(根据 Bhatia，1983)。SiO_2 的增加反映了岩石的矿物学成熟度的增加，即石英的含量越大，碎屑的比例越小

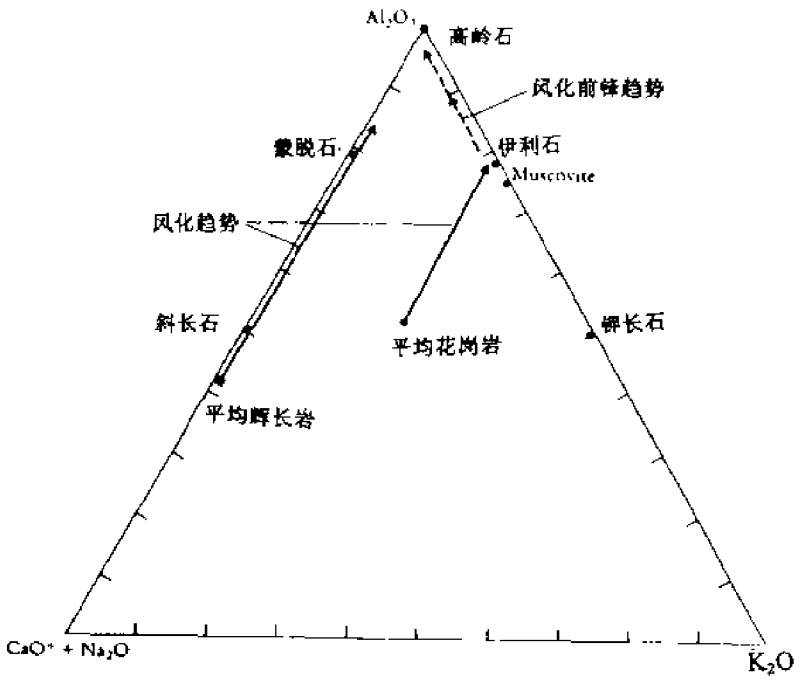


图 3.16 Nesbitt 和 Young(1982，1989)的($CaO^* + Na_2O$)-Al_2O_3-K_2O 三角图解，说明平均的花岗岩和平均的辉长岩的风化作用趋势。花岗岩的前进风化作用趋势也表示在图上。化学成分以摩尔数比例进行投影，斜长石、钾长石、白云母和高岭石的成分点也标在图中。CaO^*代表与样品的硅酸盐部分有关的 CaO.

5. 由沉积岩识别以前的风化条件

蚀变作用的化学指数能够度量化学风化作用的程度(CIA，Nesbit 和 Young，1982)：

$$CIA = [Al_2O_3/(Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)]$$

此外，用$(CaO^* + Na_2O) - Al_2O_3 - K_2O$三角图解能够说明风化作用的趋势(Nesbitt 和 Young，1982，1989)。在这个图解中，风化作用的起始阶段构成了平行三角形的边(CaO^*+Na_2O)–Al_2O_3，随着风化作用的进一步进行，K_2O发生显著的丢失，成分点移向Al_2O_3顶点(图3.16)。沿混合线的变化趋势表示首先发生斜长石分解，然后是钾长石以及铁镁硅酸盐的过程中碱质和 Ca 丢失至溶液之中。

利用 CIA 和三角图解中的变化趋势有两种方式。首先，用如图 3.16 所示的最近的风化剖面的化学变化作为对照，读取古老剖面的化学历史。对于偏离这种趋势的变化，可以推测化学协变是由于成岩作用或者变质作用所致(Nesbitt 和 Young，1982，1989)。其次是在泥岩上的应用。现代泥质沉积物的主要元素和微量元素的化学特征反映了它们的物源区的风化程度(Nesbitt 等，1990)；因此，古老泥岩的化学成分也可以同样的方式用来推测过去的风化条件。

6. 变质岩中的混合作用

苏格兰太古代 Lewisian 杂岩的条带状片麻岩的主要元素协变图解表现为线性趋势。这种趋势有两种可能的解释。一种解释是，条带状片麻岩可能是镁铁质和长英质端元的构造混合作用的产物，协变图解中的变化趋势同样反映了这种混合作用(Tarney，1976)。另一种解释为，这种变化趋势可能是变质前的和岩浆成因的，表示片麻岩岩套的近似的火成岩成分。

7. 元素的活化转移

元素的活化转移描述了发生在岩石形成之后的化学变化，通常岩石通过与流体的相互作用致使元素发生活化转移。最常见的元素活化转移是发生在风化作用、成岩作用和变质作用过程之中岩石与热液流体的相互作用。变质岩的元素的活化转移也发生在固态扩散和熔体产生的过程中。然而，我们在这里主要讨论流体控制的范围在几个厘米或者十个厘米的元素的活化转移。主要元素的活化转移受三个主要因素控制：未蚀变岩石中矿物的成分和稳定性及岩石的结构构造(控制了岩石的孔隙度)、蚀变产物中矿物的成分和稳定性、流体相的成分和温度以及体积。

元素的活化转移，可以通过由于变质作用或者热液活动性的结果而发生在岩石中的矿物相和成分的变化以及与之相关的岩脉的矿物组合来检测。协变图解上的分散的趋势同样是有用的指示，尽管化学蚀变作用有时产生系统的变化，涂抹了其它的诸如晶体分离作用等复合作用过程的痕迹。这些明显的变化趋势可能是由于岩石的单个组分的移出或者加入引起了其体积变化的结果。我们将在下一章的第九节讨论识别元素活化转移的协变图解。

表 3.5 总结了各种热液条件下若干常见岩石的主要活泼元素。玄武质岩石研究得较好，大多数研究表明 Ti，Al 和 P 一般是不活泼的，而 Ca 和 Na 几乎总是活泼的。同样，花岗岩中的 Ti，Al 和 P 一般是不活泼的。沉积岩的研究程度较差，虽然已有文献很好地描述过一个砂岩-粘土岩层序的成岩过程中的化学变化，反映了随着正长石和斜长石的不断埋藏，矿物的分解和蒙脱石转变为伊利石。在较高的变质条件下，除了 Al 是不活泼的之外，很少了解其它元素活动性的内容(Ferry，1983)。

8. 人为的趋势

协变图解上的变化趋势有时是由于用在投影的数据的数字化过程而产生的，因此在这种

情况下不能用来说明其地球化学意义。Chayes(1960)和 Aitchison(1986) 很好地论述了这个过程，他们认为由于加和归一(常数和)的结果导致了成分数据的相关关系(参阅第二章第六节)。解决这个问题的最好的方法就是，按照特定的假设在协变图解上不断地进行尝试，考察其变化趋势。从模式和数据拟合的接近程度，可以用来判断和评价假设的模式是否成功。

表 3.5 各种热液条件下常见岩石主要元素的活化转移

岩石类型	变化条件	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	文献
科马提岩		*						*	*	*		1
玄武岩	热液蚀变作用	-			-	-	+	-	-	-		2
玄武岩	热液蚀变作用	+	-		-	-	-	-	+			3
玄武岩	海底风化作用	-			+		-	-	-	+		4
玄武岩	风化作用	-					-	-	-	-		4
玄武岩	绿片岩相变质作用				*		*		*	*		4
玄武岩	角闪岩相变质作用	*						*	*			5
花岗岩	风化作用				*		*	*	-	*		6
花岗岩	接触变质作用			+	-		-	-	-	+		7
花岗岩	麻粒岩相变质作用						-		*			8
泥质岩	中级变质作用								-	-		9
泥质岩	接触变质作用	*			*		*					10
砂岩-粘土	成岩作用		*			*		*	*		*	11

注：*为活泼元素；-为亏损元素；+为富集元素。1-Arndt(1983)； 2-Mottl(1983)； 3-MacGeehan 等(1980)； 4-Pearce (1976)； 5-Gelinas 等(1982)； 6-Rollinson(1983)； 7-Nesbitt 等(1989)； 8-Allen 等(1985)； 9-Ferry(1983)； 10-Burcher -Nurminen(1981)； 11-Boles 等(1979)。

二、协变图解的选用

以下，我们着重介绍地球化学家目前常用的两种主要类型的协变图解：双变量协变图解和三角形协变图解。

1. 双变量图解

如图 3.14 所示的那样的双变量图解，其主要的目的是要说明样品之间的变化特征和识别变化趋势。因此，作为 x 轴的元素应该是选择能够反映样品之间的最大的协变性的元素或者能够说明一个特殊的地球化学过程的元素。通常，应该选择在数据组中变化范围最大的氧化物作为 x 轴，在许多情况下这是 SiO_2；但是，在基性岩中，则可能是 MgO；而含粘土的沉积岩可能是 Al_2O_3。

对于一个问题进行试探性研究时，为了尽可能减少地质过程的操作，制作大量的协变图解是必要的。在这种情况下，可以利用计算机进行数据的初步观察(见 Barnes 给出的实例，1988)。如果利用相关矩阵，好的相关关系可能是由于一组数据点和一个单个的偏离的数据点所引起，记住这一点非常重要。同样，差的相关关系可能源于数据包含几个群，而每一个群具有不同的变化趋势。

然而，更普通的和更具成果性的是，大多数地球化学研究是设计用来解决一个特定的问题和检验一种假说，通过地质资料和其它地球化学数据的综合研究可以达到这个目的，在这