种情况下，不能忘记选择图解的投影参数应该尽可能尝试所有可能存在的地质过程。例如，若研究火成岩的晶体分离作用机理，应该选择赋存于分离矿物相中的元素，或者在熔体中富集的或者亏损的元素。

1) SiO_2做 x 轴的双变量图解 —Harker 图解

用 SiO_2做 x 轴，其它氧化物作为 y 轴，进行投影的协变图解通常叫做 Harker 图解。Harker 图解是最老形式的协变图解，是展示主要元素变化特征的最常用的手段(见图 3.14 和图 3.15)。对于许多火成岩系列和含石英的沉积岩套，一般选 SiO_2为投影参数，因为它是岩石的主要组分，其变化范围比其它氧化物都要大。然而，SiO_2是含量最高的氧化物这一事实意味着存在许多读者必须清楚的内在问题：(A)一个负的趋势(见图 3.15)，(B)虚假的相关关系和(C)随着 SiO_2增加，数值的分散性减小(见图 3.15 中 Al_2O_3- SiO_2)。这些问题在第二章第六节已作了全面的讨论。

2) 用 MgO 作 x 轴的双变量图解

代替 Harker 图解的最常用的图解是用 MgO 作 x 轴的双变量图解。这对于包含丰富镁质端元的岩石系列尤为合适，因为镁铁质岩石的 SiO_2含量变化范围很小。另一方面，MgO 是和镁铁质熔体平衡的固相的重要组分，呈现很大的变化范围，这是由于部分熔融作用中的镁质矿物相的分解或者在分离结晶作用过程中它们移出的结果。

3) 阳离子的双变量图解

在协变图解上表示矿物的成分，若用阳离子百分数进行投影，有时较为简单。用氧化物百分数除以氧化物的分子量，乘以氧化物分子中的阳离子数，再换算成 100%(见表 3.3，1 至 4 和第 6 栏)，参见 Francis(1985)给出的实例。Hanson 和 Langmuir(1978)进行了相同的计算，只是计算结果用阳离子的摩尔百分数代替阳离子百分数罢了(参见下一节)。用 Roedder 和 Emslie (1970)在一个相似的图解用了 MgO 和 FeO 的摩尔百分数做图。

4) 用镁-铁比值的双变量图解

在较老的地球化学文献中，作为火成岩序列的演化过程中分异作用的度量，经常看到大量复杂的多元素投影参数作图的实例。这些图解用起来很复杂，又很难解释，因此常导致图解的滥用。然而，其中有个图解非常有用，所以沿用至今，那就是镁-铁比值，或者有时又称为镁数目。镁-铁比值作为玄武质熔体的晶体分离作用的指数特别有用(参见 Oskarsson 等，1982；Wilkinson，1982)，因为在结晶作用的早期阶段，镁-铁比值变化十分显著。这是因为液相线铁镁质矿物的镁-铁比值比与之平衡的熔体的要高。镁-铁比值可以表示为重量百分数 $100[MgO/(MgO+FeO)]$ 或者 $100[MgO/(MgO+FeO+Fe_2O_3)]$，也可以表示为原子分数 $100[Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})]$。还可以用铁-镁比值表示铁的富集程度。

2. 三变量图解

有时需要同时表示三个变量间的变化，就要使用三角形协变图解。然而，我们并不推荐这种图解，而是更推崇双变量协变图解，因为前者进行投影参数的计算和变化趋势的解释时会引起许多重要的问题，而三变量投影作图的数据实际又多了一次数据归一化处理(参见第二章第七节)。

三角形图解的投影过程如图 3.17 所示。这用微型计算机作图尤为方便，例如 Topley 和 Burwell(1984)用 BASIC 写的通用的计算程序可以用来进行三角形图解的作图。

1) AFM 图解

AFM 图解(图 3.18)是最常用的三角形协变图解，其名字取自三角形的顶点氧化物：碱

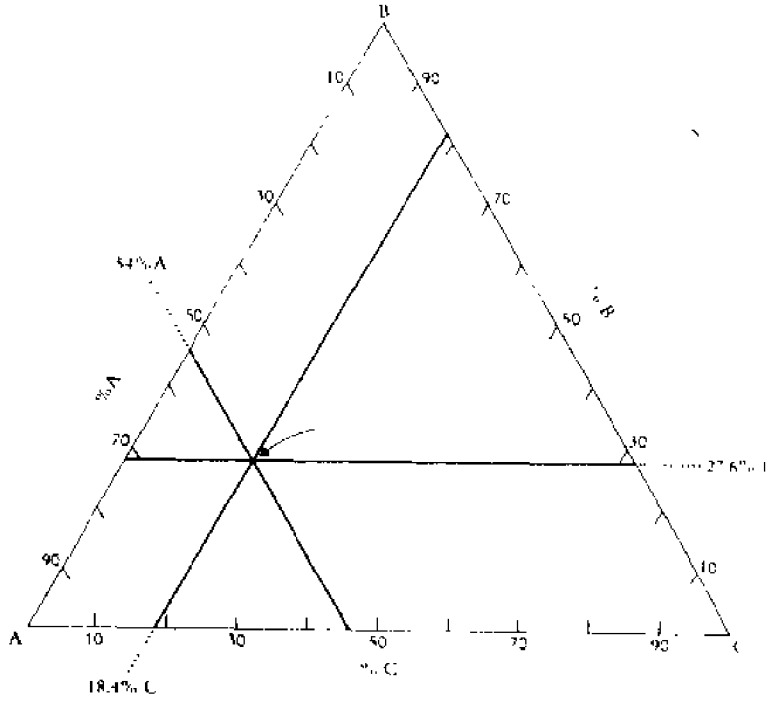


图 3.17 在三角形图解中投影成分点的方法，如成分点：A 54%，B 27.6%和 C 18.4%投影的步骤是，变量 B 在三角形顶点为 100%，沿其对边为 0%，从这条底边往上作平行线找出 27.6%的位置；同样，可以找出 A 54%的平行于三角形右面的底边的位置。这两条直线的交点就是要求的成分点。为了检查投影点是否正确，可以作变量 C 的直线，若它通过其它两条直线的交点，证明投影点是正确的。

(Alkalis：Na_2O+K_2O)、Fe 氧化物($FeO+Fe_2O_3$)和 MgO，应该注意不要把火成岩的 AFM 图解和相同名字的变质岩的图解(Al_2O_3-FeO-MgO)相混淆了。投影参数的计算过程是将岩石的化学分析数据(Na_2O+K_2O)、($FeO+Fe_2O_3$)和 MgO 加和，换算成 100%，分别计算它们的百分数。有些读者可能在进行铁的氧化物的处理时感到有些困难，目前常用的二价铁和三价铁的调整方法如下式：

$F = (FeO + 0.8998\ Fe_2O_3)$，即把所有的 Fe_2O_3 转化成 FeO。它与下式含义相同：

F = 总($FeO+Fe_2O_3$)，表示为 FeO，即 $FeO_{(总)}$。

却不同于：

F = ($FeO+Fe_2O_3$)，表示为原始的 wt%。

此外，有些作者把 MnO 包括到铁的氧化物之中。Rickwood (1989)认为这对 F 值影响不大，不会造成投影作图的严重的偏差。我们推荐采用标准的计算和投影作图的程序，即计算全铁 F，将($FeO+Fe_2O_3$)换算成 FeO，进行投影作图。这样便可直接利用 XRF 分析数据，该方法不能把氧化物的氧化状态分开。

多数作者利用氧化物 wt%数据进行 AFM 投影作图，但是在有些情况下则利用原子比例投影作图，所以到底用哪种方法总有些混乱。这两种投影作图得到的变化趋势是相似的，但是以原子数进行的投影点的位置相对于氧化物的投影点，偏离三角形顶点 F 更远一些(参见 Barker，1978)。AFM 图解常用来区分亚碱性岩浆系列中的拉斑玄武岩和钙-碱性岩石的分异

作用趋势。Kuno(1968)和 Irvine 及 Baragar(1971)给出了区分钙-碱性系列和拉斑玄武岩系列的岩石(图 3.18)的分界线。Kuno 的分界线使拉斑玄武岩套的分布面积较小。他们都利用氧化物 wt%数据进行 AFM 投影作图，并把($FeO+Fe_2O_3$)换算成 FeO 作为端元 F。

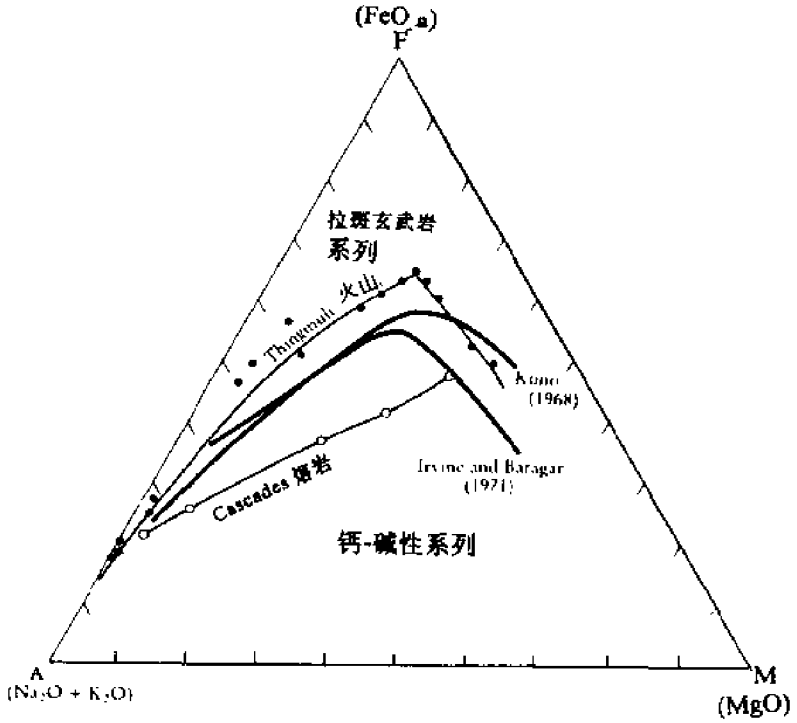


图 3.18 表示钙-碱性岩石和拉斑玄武岩分布区域的界线(粗线)的 AFM 图解(据 Kuno，1968；Irvine 等，1971)。冰岛的 Thingmuli 火山典型的拉斑玄武岩序列的成分和变化趋势(实心圆点，取自 Carmichael，1964)。Cascades 熔岩的平均成分，典型的钙-碱性岩石的变化趋势(空心圆点，取自 Carmichael，1964)。

图 3.18 中也展示了拉斑玄武岩和钙-碱性岩石的特征变化趋势的实例。拉斑玄武岩的变化趋势用冰岛的 Thingmuli 火山的岩石为代表，钙-碱性岩石的变化趋势用 Cascades 熔岩的平均成分为代表(Carmichael，1964)。

2) 运用 AFM 图解中的问题

从 AFM 图解获取岩石成因方面的信息是有限的(Wright，1974)，注意到这一点很重要。这主要是一个三变量投影过程的函数，没有使用岩石化学成分的绝对数值，只用了其中的一部分。在大多数岩石中，AFM 参数占总氧化物重量百分数不到 50%，因此不能完全代表岩石的化学成分。此外，当进行一个岩石系列的投影时，其中每种岩石的成分是不同的，这种不同的成分比例都被标准化为 100%进行 AFM 投影作图。这就歪曲了投影的实际数值。例如，对于成分从玄武岩到英安岩的一个火山岩系列，用了玄武岩的 40%(即 AFM 占岩石组成的 40%)进行 AFM 图解的投影，而只用了英安岩的 15%。Butler(1979)已经注意到三变量投影过程的更深一层的问题，他指出，AFM 图解上的变化趋势不仅导致了矿物学控制的非定量化表示，而且变化趋势本身也可能是三端元百分比计算中人为造成的(参见第二章第七节)。

Barker(1978)提倡除了岩石成分之外，将矿物的成分也投影到 AFM 图解上，以评价岩浆过程中矿物学的控制。然而，这种方法只是半定量的，因为它不能运用杠杆法则(参见下面的内容)，矿物和岩石成分的比例完全不同于投影所用的成分比例。*杠杆法则在双变量图解中可*

以有效地工作。因此，AFM 图解不能用来获取关于岩石形成过程的定量信息的岩石成因研究。进行这项研究，必须利用双变量氧化物图解。可见，AFM 图解的主要用途是展现岩石化学的变化趋势，识别岩石的系列。

最后，值得注意的是 AFM 图解的变化趋势没有任何地质意义。Le Maitre (1976)收集了世界各地没有关联的 2600 个火成岩样品，投影到 AFM 图解上，构成了一个明确的钙-碱性岩石系列的变化趋势。他得出的结论是随机利用的分析数据投影在 AFM 图解上，可以获得一个变化趋势。他主张在解释这样的变化趋势时应该十分小心。然而，仔细考察他的数据不难发现，这些样品并不是完全随机的，因为原始数据的 85%是从大陆样品收集来的。这些数据或许能提供一些关于大陆地壳的成分和成因的信息。

三、协变图解中趋势线的解释

上面已经谈到，有许多过程可以产生在主要元素协变图解上的相似的变化趋势。所以，区分这些过程，并进行过程的识别是十分重要的。

1. 取出计算

一种方法是试着计算加进或者减去岩浆中的物质的成分，使涉及到的物质的数量定量化。这可以用取出计算的方法，Cox 等(1979)较详细地描述了这一计算方法。

图 3.19(a)描述了这种方法，将矿物和岩石的化学成分投影到同一协变图解之上，这里的变量假设以 A 和 B 表示。矿物 X 从液体 L_1 中结晶出来，残余液体沿路径变化至 L_2。从 L_1 到 L_2 的距离取决于矿物 *X* 结晶的数量。可以按照以下步骤计算结晶矿物相和残余液体相的比例：L_2 的数量与 XL_1 的距离成正比；X 的数量与 L_1L_2 的距离成正比。因此，L_2 和 X 的百分比分别是：

$$L_2 = 100 \times X\,L_1 / X\,L_2$$

$$X = 100 \times L_1\,L_2 / X\,L_2$$

这种关系被称为杠杆法则。

如果有两个或者更多的矿物同时从液体 L_1 中结晶出来，它们的平均成分是 *C* (图 3.19(b)和(c))，那么液体路径将从 C 移向 L_2。固体与液体的比例由 L_1L_2:C L_1 比值给出。图 3.19(b)中矿物 *X* 和 *Y* 的比例由 YC:XC 比值给出。在以上展示的协变图解情况下，可预测的变化趋势是直线。然而，并不总是这样的，若矿物是固溶体，则在其分离结晶过程中，液体可能沿着曲线演化。进行这样的定量化困难较大。

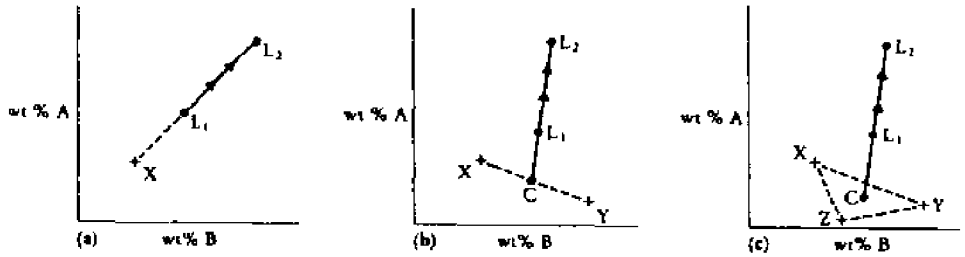


图 3.19 表示晶体分离作用的取出计算的双变量投影图解。(a)矿物 X 从液体 L_1 中移出，液体的成分从 L_1 变化至 L_2。(b)矿物 X 和 Y(它们的平均成分是 C)同时从液体 L_1 中移出，使得液体沿着 CL_1 变化至 L_2。(c)矿物 X，Y 和 Z(它们的平均成分是 C)同时从液体 L_1 中移出，使得液体沿着 CL_1 变化至 L_2。

对于部分熔融作用的变化趋势，取出计算不能解出准确的矿物学组成，而根据分离结晶

作用的趋势则能准确地解出分离矿物相的组成。不幸的是，这些观察并不像它们看上去那么有用，正如 Cox 等(1979)所指出的，当矿物成分投影显示出复杂的固溶体和在协变图解上进行直线拟合存在统计学不确定性时，取出计算是不精确的。所以，在实践中，很难观察部分熔融作用和分离结晶作用效应之间的差异，因为计算方法本身存在着不精确性。

2. **加-减图解**

识别固相成分的另一种方法是利用加-减图解确定固相的成分。在这种情况下，不是利用两个元素，而是利用岩石的两种或者更多的主要元素化学成分。利用图 3.20 来说明这种方

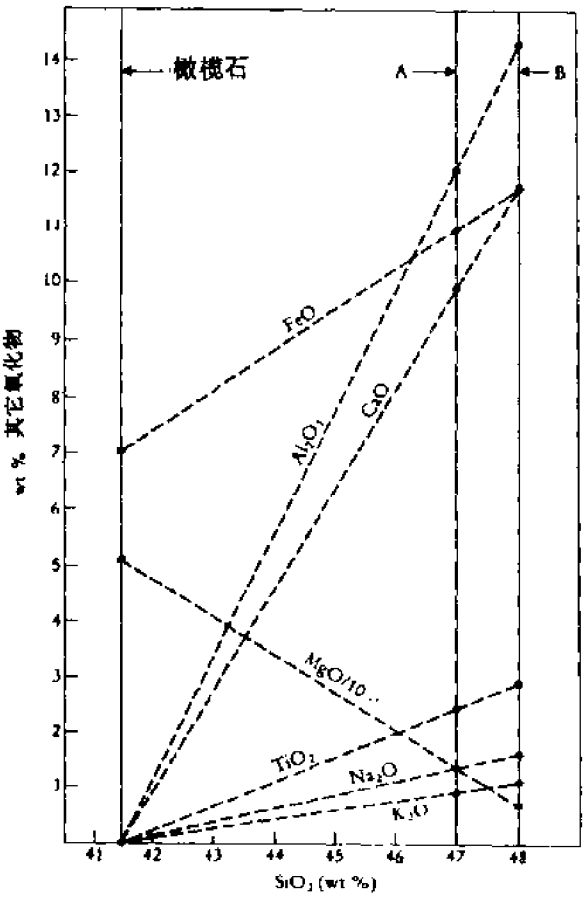


图 3.20 岩石 A 和 B 的加-减图解。Al_2O_3，CaO，TiO_2，Na_2O 和 K_2O 的背-投影趋势减小为零，相交于 SiO_2 为 41.5%之处。MgO 和 FeO 在 SiO_2 为 41.5%之处的数值表示橄榄石从岩石 A 中移出，产生了成分 B 的岩石(据 Cox 等，1979)。

法，用两种岩石的七种氧化物投影制作 Harker 图解。其中五个氧化物的背投影在 SiO_2 为 41.5% 之处相汇，并减小为零，这与橄榄石的特征是一致的。橄榄石的成分可从图解之中估算出来，简单的计算表明 15%的橄榄石从熔体中移出，岩石成分 A 可变化至成分 B。图 3.14 展示了 Kilauea Iki 熔岩湖的玄武岩数据，其变化特征可作相似的解释。在某些火山岩中，尤其是钙-碱性系列的端元，存在大量的斑晶(橄榄石-单斜辉石-黑云母-斜长石-钾长石-榍石-磷灰石-磁铁矿)。在这种情况下，作图法可能不容易解决问题，最好用计算机进行计算处理。然而，我们注意到目前还没有一个特别有效的办法能够解决更为复杂的取出计算的问题。在安山岩中，由于矿物组合(斜长石-橄榄石或者斜方辉石-普通辉石-磁铁矿)在化学上和角闪石相当(Gill，1981)，得出了模棱两可的解释。取出计算在其应用上可能是有限的：(1)下降的液相线实际上是几种线的混合；(2)在分离结晶作用过程中结晶相(固溶体)的成分发生了变化；(3)岩浆中出

现的斑晶不能代表分离结晶相。

3. 显示曲折的变化趋势

有些协变图解出现曲折的变化趋势。在这种情况下，曲折的变化趋势通常表示在结晶作用过程出现了一个新的矿物相或者在部分熔融作用过程中消耗了一个矿物相。图 3.21 表示夏威夷熔岩的 CaO-MgO 的协变图解(Peterson 和 Moore，1987)。当 MgO 含量低于 7%，CaO 和 MgO 呈正相关，表明斜长石和单斜辉石同时从液体中结晶沉淀而移出。当 MgO 高于 7%，CaO

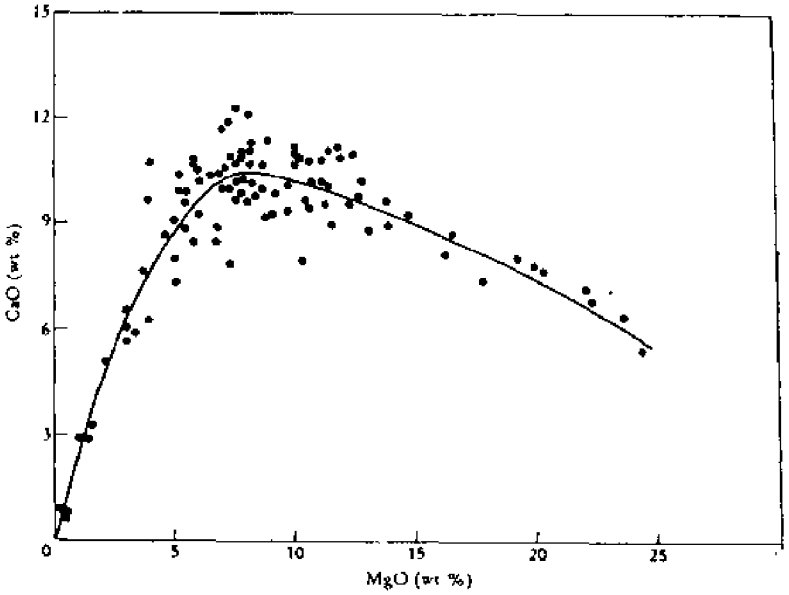


图 3.21 夏威夷玄武岩及其相关岩石的 CaO-MgO 双变量图解。反映变化趋势的斜率在 MgO 约在 7%之处发生变化，说明分离矿物相在该点发生了变化(据 Peterson 和 Moore，1987)。

和 MgO 呈负相关，因为这部分变化趋势完全受橄榄石控制。曲折的变化趋势并不是出现在岩石系列的所有的协变图解中；只有当地质过程中牵涉的矿物相的化学成分反映到投影参数上时，这种曲折的变化趋势才会明显地展现出来。然而，当协变图解中出现曲折的变化趋势时，在每种情况下它们应该出现在岩石系列相同的点上。若分离矿物相的数量不大，如发生在玄武质熔体中的情况，曲折的变化趋势最为明显。然而，在钙-碱性系列火山岩中，分离矿物相的数量很大，单个矿物相的进入和移出可能不会足以影响熔体总的化学成分，从而不会导致协变图解发生特征的变化。

4. 分散的变化趋势

在协变图解上数据点有时呈现为分散状况，而非整齐的线性趋势。在沉积岩石中，这可能是形成沉积岩的各种混合过程的函数。然而，在火成岩石中，液体-晶体平衡控制着岩石的成分，应考虑数据分散的某些可能的原因，因为这或许可以进一步了解岩石的形成过程。在相似的情形下，变质岩的分散的变化趋势可能反映了一个变质过程的地球化学印迹叠加在早期的火成过程或者变质过程的印迹之上。

造成火成岩石的协变图解出现分散的变化趋势的一些共同的原因是：

(1) 没有采集到液体成分的样品。在高度的斑状火山岩中，大部分分析数据的‘噪音’可能是斑晶的堆积所引起的。在许多侵入岩中，很难从野外观察证明采集的样品代表液体的成分。在某些情况下，这根本就不可能。

(2) 样品不是采自单一岩浆。甚至对于单一火山的熔岩，这种情况也可能存在。

(3) 在分离结晶作用过程中，分离相矿物组合发生了变化。

(4) 样品采集观察。样品的大小相对于组成岩石的颗粒的大小等参数；样品的不均一性和样品的数量在不同的内容上是相关的。Neilsen(1988)很好地描述了采样的偏见问题，他强调如果涉及的地质过程发生在微小的尺度范围，详细的采样是必要的。

(5) 分析测量中的不确切性。这可能由于分析工作是用不同的分析技术完成或者在不同的实验室完成。如果要将分析数据投影在同一张图解之上，应避免这两种情况的发生。

5. 混合计算的一个计算机方法

现在已有大量计算机程序可用来模拟和解释协变图解上的变化趋势，解决上面谈到的混合问题。例如，分离结晶作用可以表示为：

$$岩石\ A = 岩石\ B - (矿物\ X + 矿物\ Y + 矿物\ Z)$$

在这种情况下，作图法不能给出精确的结果，但是借助计算机进行反复的数学迭代计算，就可以估计分离矿物相组合中各种矿物的相对比例。同化作用和部分熔融作用的复合作用的结果也可以建立相似的数学关系，借助计算机模拟同样可以解决这个问题。

Stormer 和 Nicholls(1978)以及 Le Maitre(1981)描述过这类复合作用的计算程序；这些工作包括 FORTRAN IV 计算机源程序。他们的目的是基于复合作用假说使测定的岩石成分与计算的成分差别最小。任何模式的成功与否可以从计算的残差(实际的成分和计算的成分之差)来估计。表 3.6 给出了 Columbia 河玄武岩的复合计算结果(Wright, 1974)。要检验的假说是要证明高度分异的 Umatilla 玄武岩是否是从演化较差的 Lolo 玄武岩演变而来。利用 Wright 等(1970)的复合程序，计算的成分和 Lolo 玄武岩的实际成分之差，说明结果令人满意。残差的计算证实了这一点，因为残差是小的，和残差的和的平方非常小。

然而，在接受这样的计算结果之前，它们应该经得起岩石学的评价以及推测的分离矿物相(它们的相对比例和成分)应该与熔岩中出现的斑晶相比较。当岩石具有复杂的历史，做一系列步骤的复合计算可能会得到更好一些的结果。另外，有必要提醒一下，即使计算机模拟出一个最好的拟合结果，这样的结果也并不是唯一的。所以，许多作者喜欢根据主要元素和微量元素数据首先检验假定的或者已提出的复合模式。

表 3.6 Columbia 河玄武岩的分异作用(Wright, 1974)

	比例(%)	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
Umatilla玄武岩	44.76%	54.96	2.64	13.87	12.58	0.22	2.70	6.27	3.24	2.60	1.02
橄榄石	3.77%	36.41	0.02	0.83	30.52	0.25	31.65	0.35	0.00	0.00	0.00
普通辉石	18.73%	51.89	0.91	1.61	13.65	0.32	14.73	16.63	0.21	0.06	0.06
斜长石	25.16%	54.57	0.00	28.95	0.00	0.00	0.00	11.16	5.14	0.21	0.00
Fe-Ti氧化物	6.95%	0.10	27.38	1.53	68.83	0.44	1.76	0.00	0.00	0.00	0.00
磷灰石	0.67%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	56.00	0.00	0.00	44.00
计算的成分		49.41	3.25	13.93	14.11	0.20	5.28	9.11	2.78	1.22	0.76
Lolo玄武岩*		49.34	3.24	13.91	14.10	0.26	5.28	9.12	2.81	1.25	0.76
残差(Lolo -计算值)		-0.07	-0.01	-0.02	-0.01	0.06	0.00	0.01	0.03	0.03	0.00
残差和的平方		0.011									

*注：Lolo 玄武岩 = Umatilla 玄武岩 + 橄榄石 + 普通辉石 +斜长石 + Fe-Ti 氧化物 + 磷灰石。

四、模拟火成岩主要元素过程

利用正演法可以代替协变图解，解释岩石学过程。正演法从一个起始的岩浆的化学成分开始，预测一个火成岩套的主要元素化学。这类主要元素模拟主要应用于分离结晶作用，尽管也有其它方面的应用。研究的目标是，对于给定的硅酸盐液体，要计算第一结晶矿物相的性质、成分和结晶作用的温度以及后续矿物相的结晶作用顺序。

可以用三种不同的研究方法。首先，利用回归技术，从实验的相平衡资料，可以计算主要元素在矿物相和与之共存的硅酸盐熔体中的分配。第二个方法是，从矿物-熔体分配系数可以确定矿物-熔体的平衡。第三个方法是较少经验性的和更为复杂的方法，是将平衡热力学模式应用于岩浆体系。这要求有一个液体的有效的热力学混合模式和一套内部自恰的固体-液体的热化学数据。

Nathan 和 Van Kirk (1978)利用半经验性的回归方法，将液相线温度和熔体成分联系了起来。从这个关系，他们能够确定一个大气压下镁铁质和长英质液体中的矿物成分和分离矿物组合。Hostetler 和 Drake (1980)同样是利用了回归技术，但是计算了硅酸盐熔体中八个主要元素氧化物的固体-液体分配系数。这可以进行熔体的成分计算，研究含有橄榄石、斜长石和辉石的熔体的相平衡，但是不能提供关于液相相温度的信息。

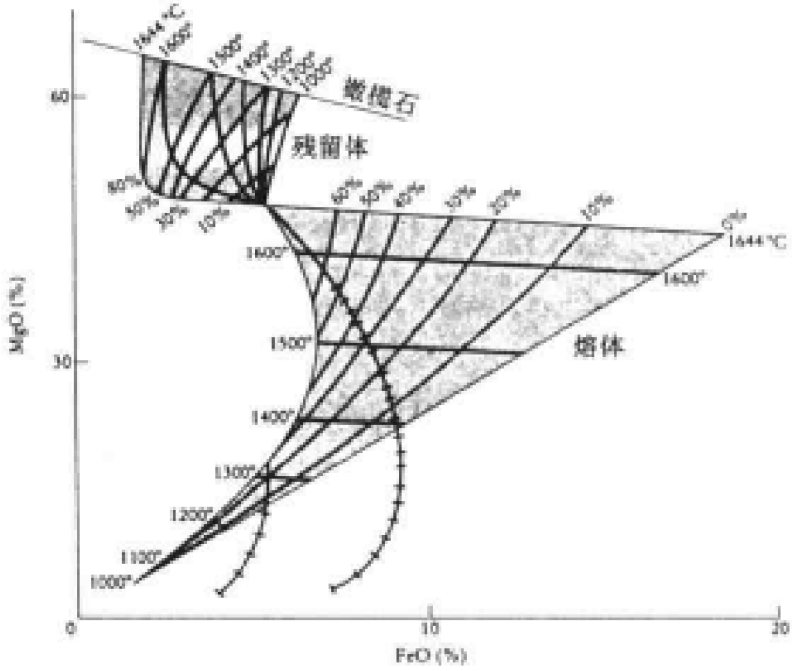


图 3.22 地幔岩的部分熔融作用产生的熔体和残余体的区域在 FeO-MgO(表示为阳离子摩尔百分数)图解上的投影，并作了液相温度和熔融百分比的校准(按照 Hanson 和 Langmuir 的方法计算(1978))。源岩(母岩)成分为二区域的相汇之处。带小短线的曲线表示橄榄石分离结晶作用的趋势；小短线间隔为 5%(据 Langmuir 和 Hanson，1980)。

代替半经验性的实验方法，进行主要元素模拟的另一个方法是如 Bottinga 等(1981)，Ghiorso (1985)和 Ghiorso 及 Carmichael (1985)所描述的硅酸盐熔体的热力学模拟。Ghiorso(1985)发展了一个岩浆体系的化学质量迁移的算法，可以预测熔体成分、矿物比例和矿物成分。Ghiorso 及 Carmichael (1985)说明了这个方法的用途，可以应用于广泛的压力范围的镁铁质熔体的分离结晶作用和同化作用。然而，热力学模拟计算需要高质量的热化学数据，面对于岩

浆体系，我们还缺少许多有兴趣的矿物的热化学数据，所以这一方法的应用受到了严重的限制。

进行部分熔融作用的化学模拟比上述谈到的过程更难，因为没有一个通用的熔融作用理论可以处理一定压力范围的地壳和地幔的多矿物相的多组分性质。Hanson 和 Langmuir (1978)以及 Langmuir 和 Hanson(1980)从单个元素和单组分矿物-熔体分配系数对玄武岩质岩浆体系进行了模拟。他们综合考虑了质量平衡和矿物相的化学计量，计算矿物相平衡。特别有趣的是，他们模拟了 1 个大气压下的地幔岩的部分熔融。利用 Roeder 和 Emslie (1970)的关于镁和铁在橄榄石和熔体间的分配公式，计算了 MgO 和 FeO 在熔体和残余固体中的丰度。这些结果表示在 MgO-FeO 阳离子百分数图解上，展示了熔体和残余固体的分布区域，勾画出了部分熔融的百分比和温度(图 3.22)。迭置在熔体区域上的曲线是橄榄石从不同成分的熔体中分离结晶作用的变化趋势。图 3.22 不能用来确定给定的源岩的部分熔融作用的趋势，但是它确实限定了熔体的容许的区域，原始熔体的成分可以给出有关液相线温度和源岩的部分熔融程度的信息。此外，对于给定的熔体成分，橄榄石分离结晶作用路径可投影在图解之上，清楚地反映了平衡结晶作用和分离结晶作用趋势的差别(Langmuir 和 Hanson，1980；Francis，1985)。

五、讨论

最后，应该记住只用主要元素的协变图解有其局限性。单独利用主要元素的协变图解很难达到识别地质过程的唯一性的目的，必须和后面要谈到的微量元素或者同位素协变图解相配合，才能获得全面的认识，解释岩石的形成过程。

第四节 岩石化学成分在实验确定的相图上的投影

实验岩石学家已对许多火成岩体系做了很好的实验研究，足以使得地球化学家能够根据实验确定的矿物相界线解释天然岩石的成分特征。这类相图具有两种应用功能。第一，可以把天然岩石投影到相图上，以便进行成因方面的解释。第二，可以把不同作者的实验结果投影在同一张图解上，从而进行比较。这对于利用不同的实验技术和不同的初始材料对同一体系进行实验研究尤为重要。不幸的是，对于迷宫般的实验资料，对相似的实验体系，有大量的投影过程和方法。因此，表示相同数据的相似的图解可能因为做为投影过程的函数而看上去有所不同。因此，本节的目的就是要描述一些主要的相图和用于投影实验和天然岩石的方案。

许多关于花岗质和玄武质体系的实验的目标，是要确定在不同压力下和在增加体系成分复杂程度情况下最小熔体的成分，这样便可确定最初熔体的成分。因此，假设天然岩石代表初始液体的成分，将其与实验确定的初始岩浆成分进行对比。在许多情况下，实验岩石学家常用简化的岩石成分进行实验，所以天然岩石的分析不得不重新计算成以适合相图投影的形式。这一方法的成功与否取决于研究的实验体系和天然岩石成分相似的程度。作为第一级近似，这可以通过能够用于相图投影的岩石成分的比例得到度量。然而，如下将要说明有时仅仅加入几个百分数的附加组分就可能导致相界线的位置发生显著的变化。

一、钠长石-钾长石-石英标准矿物图解——花岗岩体系

Tuttle 和 Bowen(1958)演示了含标准矿物钠长石、正长石和石英大于 80%的天然流纹岩和花岗岩与实验确定的钠长石-正长石-石英-水体系的最低熔体的成分明显一致。他们的观察为火成岩石学家提供了将实验的钠长石-正长石-石英-水体系和天然岩石的分析数据联系起来的方法。Tuttle 和 Bowen(1958)以及后来的作者确定了石英、正长石和钠长石在不同压力下与水饱和的熔体共存的成分(见表 3.7)；这些结果投影在 Ab-Or-Q-H_2O 四面体的无水底面的情况如图 3.23 所示。投影过程需要以下三个步骤：

(1) 进行岩石的化学分析数据的 CIPW 标准矿物计算；

(2) 对计算的标准矿物石英、正长石和钠长石进行求和；

(3) 计算这些标准矿物的百分数数值，将这些数值投影在 Ab-Or-Q 三角形图解上。

实验结果表明，随着压力从 1 增至 10kb，石英和碱性长石的界线朝远离石英顶点的方向移动。在 10kb 至 30kb 之间，观察到的石英和碱性长石的界线移动不大。在大约 3.5kb 和 660°C，石英-碱性长石的界线和碱性长石的固相线的顶面相交，在该点的液体与石英、正长石和钠长石共存(Merrill 等，1970)。在 30kb 条件下，矿物组合为石英-透长石水合物-硬玉。因此，

表 3.7 '花岗岩'体系的最低点和共结点的投影坐标*

体系	压力 (Kb)	温度 (°C)	成分(wt%) Ab	Or	Q	H_2O (wt%)	性质	参考文献
钠长石—正长石—石英—水	0.001	990	33	33	34	0.0	最低点	Schairer and Bowen(1935)
	0.490	770	30	30	40	3.0	最低点	Tuttle and Bowen(1958)
	0.981	720	33	29	38	4.4	最低点	Tuttle and Bowen(1958)
	1.961	685	39	26	35	6.5	最低点	Tuttle and Bowen(1958)
	2.942	665	42	25	33	8.3	最低点	Tuttle and Bowen(1958)
	3.923	655				9.7	共结点	Tuttle and Bowen(1958)
	4.000	655	47	23	30	9.9	共结点	Steiner 等(1975)
	5.000	640	50	22	28	11.0	共结点	Luth 等(1964)
	10.000	620	56	21	23	17.0	共结点	Luth 等(1964)
	20.000	630	63	19	18	21.0	共结点	Huang and Wyllie(1975)
	30.000	680	67	18	15	24.5	共结点	Huang and Wyllie(1975)
A	4.000	1000	32	34	34	0.0	最低点	Steiner 等(1975)
	10.000	1070	26	45	29	0.0	最低点	Huang and Wyllie(1975)
B	1.000	730	32	29	39(An3 平面)	nd	尖锐点	James and Hamilton(1969)
	1.000	745	22	36	42(An5 平面)	nd	尖锐点	James and Hamilton(1969)
	1.000	780	11	42	47(An7.5 平面)	nd	尖锐点	James and Hamilton(1969)
C	1.000	690	45	26	29(1%F)	约4	最低点	Manning(1981)
	1.000	670	50	25	25(2%F)	约4	最低点	Manning(1981)
	1.000	630	58	27	15(4%F)	约4	共结点	Manning(1981)

*注：A-钠长石-正长石-石英(干)体系；B-钠长石-正长石-石英-钙长石-水体系；C-钠长石-正长石-石英-水-F 体系；nd—没有确定。

实验确定的相界线和天然矿物成分能够进行直接的对比。

许多作者对于上述过程应用于花岗岩时持格外谨慎的态度(Luth，1976；Steiner 等，1975)，因为实验条件和天然侵入岩的形成环境存在差异。他们强调全岩的化学成分不能单独用于估计岩石的结晶作用历史和压力、温度和熔体的水活度。获得的结果将是模棱两可的，压力、温度和水活度等参数必须独立地进行确定。因此，应用 Ab-Or-Q 三角形图解进行解释必须局限在一个通用的定性的过程描述，而不是具有特殊的实用性。首先，这是因为在大多数实验研究中，成分投影点是从顶点 H_2O 投影到 Ab-Or-Q 平面上，并假设熔体是水饱和的。其次，实验的 Ab-Or-Q 体系不能直接应用于天然岩石，因为实验体系不考虑附加组分，如钙长石、铁镁矿物或者代表相对于碱质 Al 过剩的组分。这些成分对实验确定的共结点的位置影响相当大。第三，了解样品的全岩化学成分是否能够代表火成液体的成分或者它们是否是部分的晶体堆积体，是很重要的。

由于天然岩石很少有近似于实验的 Ab-Or-Q 体系的，我们将在后面的章节里讨论那些更为接近天然岩石成分的实验结果。我们将考察减少熔体的水含量和在熔体中加入钙长石后的效应，从而扩大该体系的应用范围，可以应用于花岗闪长岩和英云闪长岩。

1. **水不饱和的平衡体系**

只有很少几个关于水不饱和的 Ab-Or-Q-H_2O 平衡体系的资料，而关于相图的三相最低点

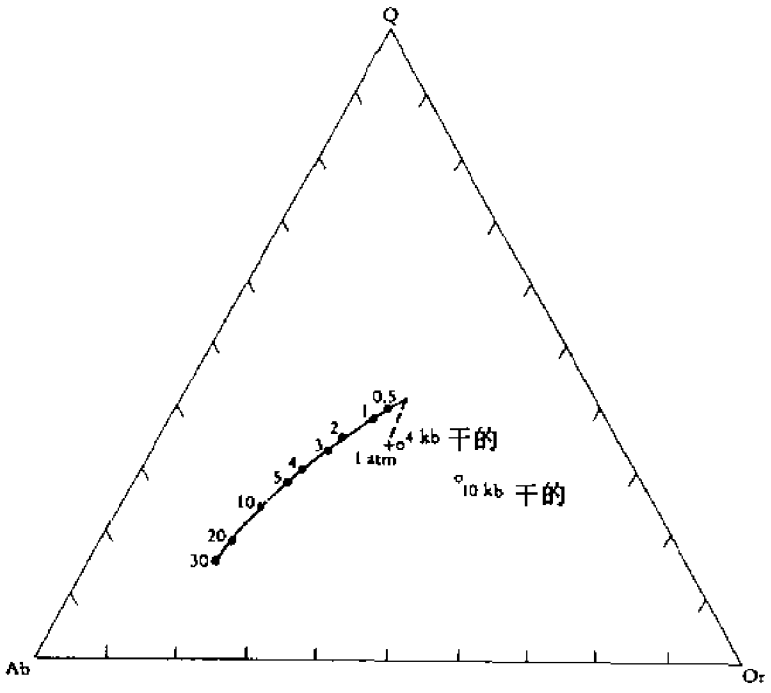


图 3.23 钠长石-石英-正长石-水体系的最低点和共结点从角顶 H_2O 向 Ab-Or-Q 平面的投影。压力 1 atm(十字)，0.5 至 30 kb(实心圆点)。压力为 4 和 10 kb 条件下，无水体系的最低点以孔心圆点表示。资料来源和投影位置列于表 3.7。

资料尤为少。Steiner 等(1975)的数据是最好的，他们研究了 4 kb 压力下的平衡体系，给出了水饱和以及干的体系的研究结果(参见表 3.7)。Luth(1969)估算了 10 kb 压力下干体系的最低点位置。Huang 和 Wyllie(1975)估计了 30 kb 压力下干体系的石英-碱性长石的边界的位置。图 3.23 展示了 4 kb 和 10 kb 压力下干体系的最低点的位置，并与含水体系中共结点的位置进行了对比。

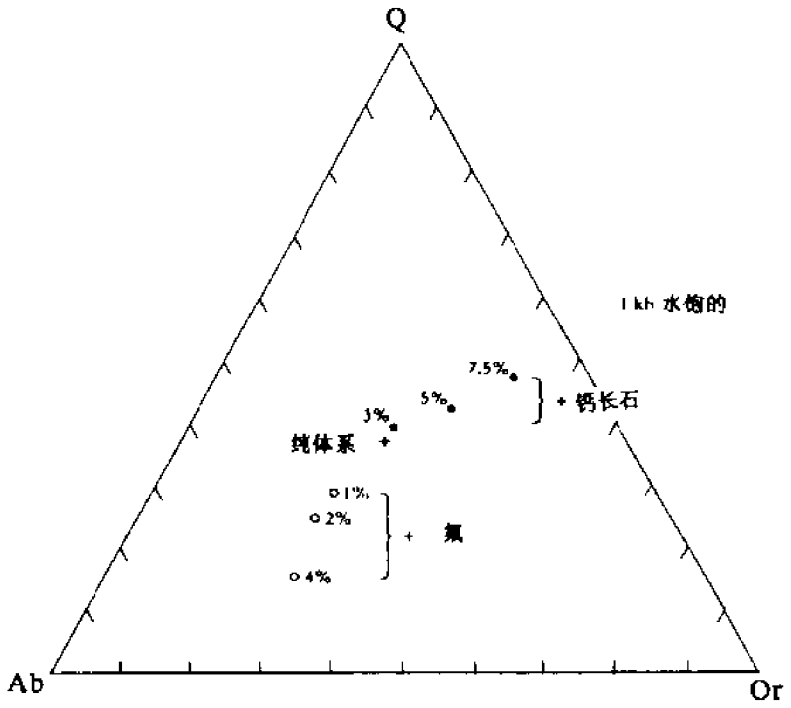


图 3.24 在压力为 1 kb 下，从顶点 H_2O 向 Ab-Or-Q 平面的投影。纯体系以黑十字表示。实心圆点表示加入 3%至 7%的钙长石的尖锐点。空心圆点代表含氟体系的最低点和共结点。资料来源和投影位置列于表 3.7。

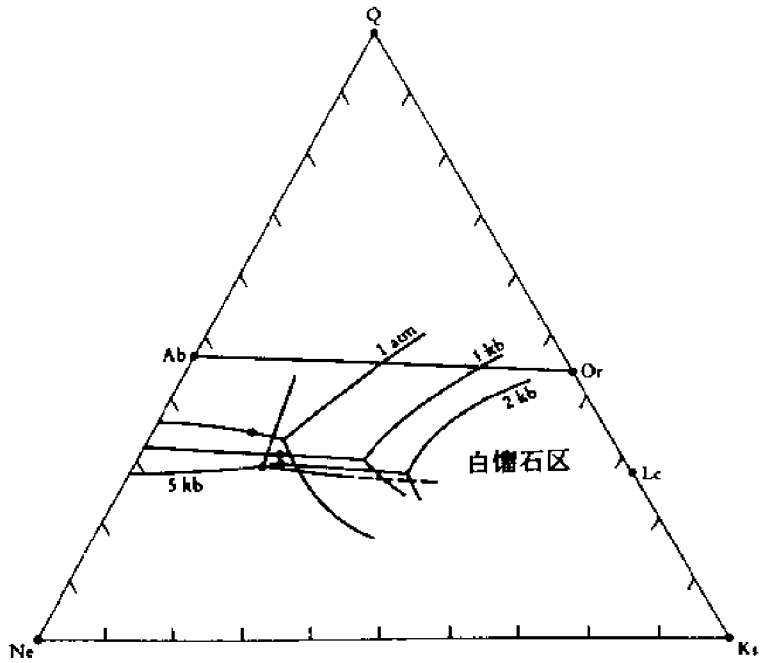


图 3.25 霞石正长岩体系在压力为 1 atm 和 1 kb、2 kb 和 5 kb 下从角顶 H_2O 向霞石-石英-钾霞石平面上的投影，说明随着压力的增加白榴石的区域缩小，最低点的位置以实心圆点表示。数据的来源及投影位置请参见表 3.8。

2. **存在钙长石的平衡体系**

在‘花岗岩’体系中加入钙长石，其成分便转变为花岗闪长岩和英云闪长岩了。James 和 Hamilton(1969)对此作了研究，他们发现在 1 kb 下随着钙长石的增加，尖锐点(最低点)的位置向三角形的 Or-Q 边迁移，表明斜长石初始相的体积的增加(图 3.24)。Winkler (1976)也强调斜长石的重要性，特别是在考虑长英质岩石的部分熔融作用的时候。然而，Johannes (1980，1983，1984)未能重复 Winkler 的实验结果，认为其数据可能代表亚稳态的数据。因此，只有少数几个可靠的关于花岗闪长岩和英云闪长岩的实验数据，据此进行成因解释应该小心从事；这些数据均是从水饱和的平衡体系获得的。

二、霞石-钾霞石(Kalsilite)-二氧化硅图解——霞石正长岩体系

Schairer(1950)，Hamilton 等(1965)，Taylor 等(1975)和 Morse(1969)的实验分别确定了水饱和霞石正长岩体系在 1 atm，1 kb，2 kb 和 5 kb 压力条件下的最低点的位置。把这些数据换算成 CIPW 标准矿物 wt%投影在霞石-钾霞石(Kalsilite)-二氧化硅图解图上(图 3.25)。与花岗岩体系不同，最低点的位置随压力的增加变化不大，仅仅朝霞石顶点稍为移动了一点(表 3.8 和图 3.25)，尽管最低点的温度在压力间隔 0 至 5 kb 范围下降了近 400°C。此外，白榴石的区域显著减小。

表 3.8 霞石正长岩体系的最低点

压力(kb)	温度(°C)	成 分(wt%)			参考文献
		Ne	Ks	Q	
0.001	1020	51	15	34	Schairer(1950)
0.981	750	50	19	31	Hamilton and MacKenzie(1965)
2.000	710	51	20	29	Taylor and Mackenzie(1975)
5.000	635	53	19	28	Morse(1970)

Hamilton 等(1965)的研究表明标准矿物霞石、钠长石和正长石含量大于 80%的岩石的投影点，接近 1 kb 下霞石正长岩体系的最低点(将钠长石和正长石分别计算成霞石+2SiO_2 和钾霞石+2SiO_2)。然而，这些实验数据最多只能定性地应用于天然碱性岩石的解释。

三、玄武岩的实验体系

有两种主要的投影方案可用于玄武质岩石的主要元素成分的投影。一个是 CMAS 体系，以四个氧化物 CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 近似代表玄武岩的化学成分。另一个根据玄武岩中观察到的主要矿物为依据的标准矿物霞石-透辉石-橄榄石-钙长石和石英投影方案。这种投影基于 Yoder 和 Tilley (1962)提出的玄武岩分类方案，用标准矿物霞石-透辉石-橄榄石-钙长石和石英作为四面体的角顶进行投影(图 3.26(a))。

1. **CMAS 图解**

CMAS 体系(CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2)的组分构成了多数玄武岩组成的 70%~85%和大多数地幔橄榄岩的 90%以上。由于这个原因，实验岩石学家利用 CMAS 体系模拟更为复杂的玄武岩和地幔体系。CMAS 投影提供了一个讨论上地幔物质可能熔融行为的良好的框架，是建立岩石学模式的有力工具。它可以用来比较特定岩套的化学与低压和高压下的实验确定的矿物相

边界。从线性排列的岩石成分通过源区岩石成分的投影区，说明这套岩石可能是部分熔融作用形成的；若线性排列的岩石成分投影通过分离矿物相的成分区，说明这套岩石可能是分离结晶作用形成的。

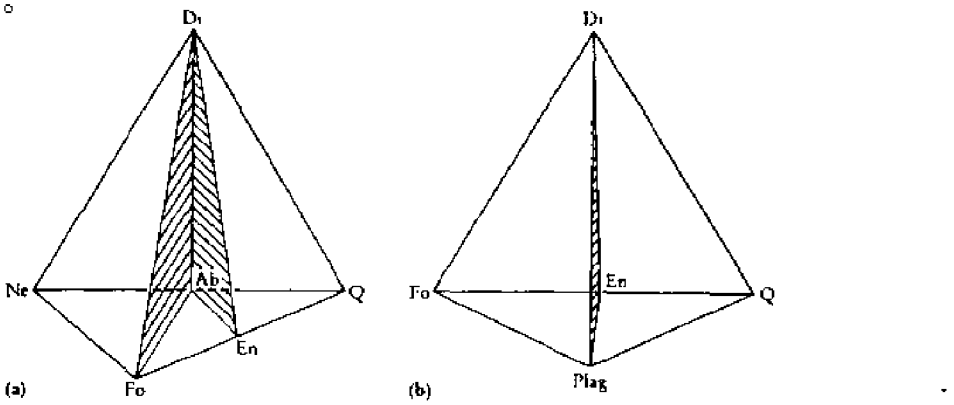


图 3.26 (a)Yoder-Tilley 的玄武岩四面体。标准矿物 Di-Ab-En 平面是 SiO_2 饱和的平面，标准矿物 Di-Ab-Fo 平面是 SiO_2 不饱和的临界平面。(b)是 Yoder-Tilley 的玄武岩四面体中 SiO_2 饱和的部分，将其扩大，展现 SiO_2 饱和的平面。

1) 岩石成分在 CMAS 图解上的投影

O'Hara(1968)最先将 CMAS 体系用于地幔和玄武岩质成分岩石的投影，他做出了干的天然玄武岩和超镁铁质岩的压力高达30kb的多元系相图。他设计了一个在 CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS)体系中可以把天然岩石成分和实验结果直接进行对比的方案。将岩石的氧化物 wt%设计换算成摩尔数，投影参数按下面公式进行计算：

表 3.9 CMAS 投影的计算方案

	氧化物wt%	分子量	分子数
SiO_2	46.95	60.09	0.7813
TiO_2	2.02	79.90	0.0253
Al_2O_3	13.10	101.96	0.1285
Fe_2O_3	1.02	159.69	0.0064
FeO	10.07	71.85	0.1402
MnO	0.15	70.94	0.0021
MgO	14.55	40.30	0.3610
CaO	10.16	56.08	0.1812
Na_2O	1.73	61.98	0.0279
K_2O	0.08	94.20	0.0008
P_2O_5	0.21	141.95	0.0015
总计	100.04		

CMAS投影参数:

C = 13.110

M = 19.269

A = 19.261

S = 43.493

$C = (\text{摩尔数 } CaO - 3.33P_2O_5 + 2Na_2O + 2K_2O) \times 56.08$

$M = (\text{摩尔数 } FeO + MnO + NiO + MgO - TiO_2) \times 40.31$

$A = (\text{摩尔数 } Al_2O_3 + Cr_2O_3 + Fe_2O_3 + Na_2O + K_2O + TiO_2) \times 101.96$

$S = (\text{摩尔数 } SiO_2 - 2Na_2O - 2K_2O) \times 60.09$

表 3.9 给出了计算实例。Adam(1988)忽略了次要元素 Ti，Cr 和 Ni，对计算进行了简化。

岩石成分通常表达为三个投影之一，选择包括重要的矿物相并使投影对成分的歪曲最小。最常用的投影是：

(A) 从橄榄石角顶向 CS-MS-A 平面的投影；

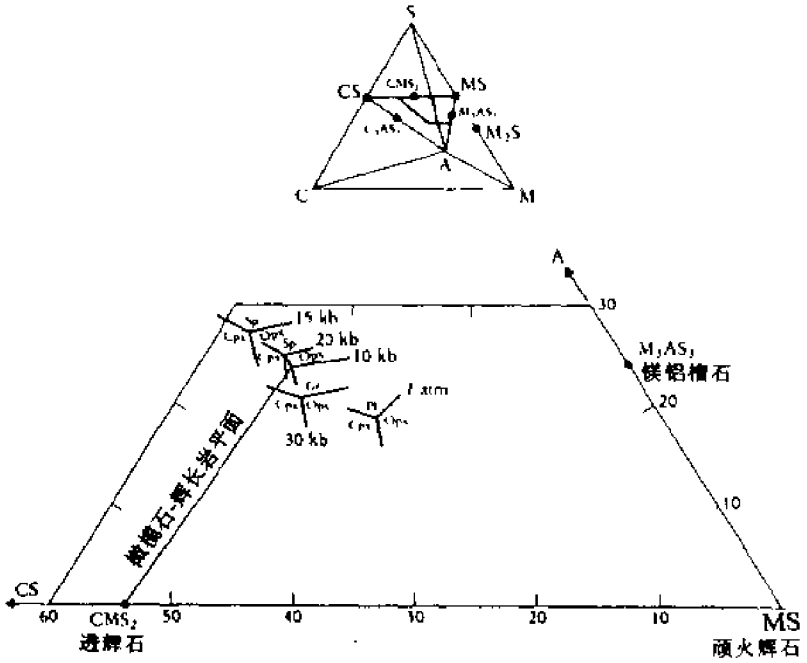


图 3.27 玄武岩和地幔成分的 CMAS 投影。在 CMAS 体系中，从橄榄石(M2S1)朝 CS-MS-A 平面的投影，表明压力为 1atm 和 10 kb，15 kb，20 kb 和 30 kb 下的包晶反应点。橄榄石-辉长岩面把图解分成霞石标准矿物成分(贫-顽火辉石)和拉斑玄武岩质成分(富顽火辉石)两部分。不同矿物相的稳定区域得到了说明，所有的稳定区均包括橄榄石。小插图说明橄榄石的相对位置和从橄榄石进行投影在 CMAS 体系中的投影平面。M_2S 为橄榄石，MS 为顽火辉石；所有的长石投影作为钙长石(CAS_2)；所有的铁尖晶石、铬尖晶石、磁铁矿和铬铁矿投影作为尖晶石(MA)；所有的 Fe-Ni-Mg 橄榄石投影作为镁橄榄石(M_2S)；所有的石榴石沿着钙铝榴石和镁铝榴石的连线进行投影。所有的单斜辉石沿着透辉石(CMS_2)-Ca- Tschermak(CMS)的连线进行投影。

利用 Cox 等(1979)的方程计算从橄榄石朝 CS-MS-A 平面投影的投影参数：

$C_cM_mA_aS_s + pM_{57.1}S_{42.9} = xC_{48.3}S_{51.7} + yM_{40.1}S_{59.9} + zA_{100}$

其中，p 是将岩石带到需要的平面所需的橄榄石的数量；x，y 和 z 是当换算成百分比时 CS，MS 和 A 的投影参数；c，m，a 和 s 分别是岩石的 C，M，A 和 S 的计算数值。

平衡 C，　$48.3x = 13.11$

平衡 M，　$40.1y = 57.3p + 19.269$

平衡 A，　$100z = 19.261$

平衡 S，　$51.7x + 59.9y = 43.493 + 42.7p$

		(%)
x	0.271	27.952
y	0.507	52.212
z	0.193	19.835
总和	0.971	

从斜方辉石向 M_2S-C_2S_1-A_2S_3 平面的投影方程：

$C_cM_mA_aS_s + pM_{40.1}S_{59.9} = xM_{57.1}S_{42.9} + yC_{48.3}S_{51.7} + zA_{51.1}S_{48.9}$

从透辉石向 C_2A-M-S 平面的投影方程：

$C_cM_mA_aS_s + pC_{25.9}M_{18.1}S_{55.9} = xC_{62.1}A_{37.9} + yM_{100} + zS_{100}$

(B) 从顽火辉石角顶向 M_2S-A_2S_3-C_2S_3 平面的投影；

(C) 从透辉石角顶向 C_3A-M-S 或者 CA-M-S 平面的投影。

图 3.27 表示从橄榄石角顶向 CS-MS-A 平面的投影。这个平面包括了所有的辉石固溶体和石榴石固溶体。橄榄石-斜长石刺穿点正是橄榄石和斜长石的交线切割 CS-MS-A 平面的点，连接这个刺穿点和透辉石(橄榄石-辉长岩平面)的直线就是 SiO_2 饱和的平面的投影线。这个橄榄石-辉长岩平面将图解分成贫 En 一侧的 Ne 标准矿物成分岩石和富 En 一侧的拉斑玄武岩质成分的岩石。表 3.9 给出了把玄武岩成分的岩石投影到 CS-MS-A 平面上的计算和投影过程。

2) CMAS 图解的解释

投影作图对于解释晶体-液体平衡是有用的，但是必须从熔体中存在的矿物相向某个平面进行投影；若不这么做，观察到的变化趋势就没有意义。投影作图不能从与投影平面斜交的矿物相开始，因为那么做的结果是变化趋势只是倾斜投影的简单函数，可能会作出错误的解释，不能观察到任何有地质意义的结果。

尽管 CMAS 投影利用了岩石分析的所有组分，因而可应用于天然岩石，但是这种投影所存在的问题之一就是不能容易地识别单个组分对岩石形成的影响效应。相反的问题来自于实验体系使用的组分数目之小，因为少量附加组分对矿物相边界的影响效应在很大程度上还是未知的。Na 的影响效应可能最重要(Thompson，1987)，但是 Fe (Herzberg，1992)，H_2O(Adam，1988)，可能还有 Ti 也可能影响矿物相边界的位置。

2. Yoder-Tilley(1962)的 CIPW 标准矿物四面体图解

Yoder 和 Tilley(1962)最先提出了利用标准矿物霞石-透辉石-橄榄石-石英四面体进行玄武岩的分类。这个图解已被广泛用于进行对比玄武岩的实验结果和天然岩石的化学分析数据。现在使用中的投影过程各种各样。

1) 拉斑玄武岩在 Ol-Pl-Di-Q 四面体图解上的投影

对于拉斑玄武岩的实验数据在 Yoder-Tilley(1962)的 CIPW 标准矿物四面体中的二氧化硅饱和部分进行投影，已经设计出略有不同的三种算法(图 3.26(b))。表 3.10 列出了这些计算方案。Presnall 等(1979)设定 $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$比值等于 0.82，重新计算岩石成分的 CIPW 标准矿物。矿物比例表示为摩尔百分比，投影参数定义如下：

Pl = 标准矿物(An + Ab)

Ol = 标准矿物(Fo + Fa)

Q = 标准矿物 SiO_2

Di = 标准矿物(Di + Hed)

表 3.10 玄武岩成分在 Yoder-Tilley 四面体内的投影过程

	岩石的氧化物 wt%	分子量	分子数		CIPW标准矿物wt%	分子量	标准矿物分子数	标准矿物(摩尔%)
SiO2	50.68	60.09	0.8434	Q	0.00	60	0.000	0.00
TiO2	0.73	79.90	0.0091	Or	4.61	556	0.008	2.27
Al2O3	14.17	101.96	0.1390	Ab	21.37	524	0.041	11.14
Fe2O3	0.00	159.69	0.0000	Ne	0.00	284	0.000	0.00
FeO	12.29	71.85	0.1711	An	24.96	278	0.090	24.53
MnO	0.22	70.94	0.0031	Di	8.34	216	0.039	10.55

续表 3.10　玄武岩成分在Yoder-Tilley四面体内的投影过程

	岩石的氧化物 wt%	分子量	分子数		CIPW标准矿物wt%	分子量	标准矿物分子数	标准矿物(摩尔%)
MgO	8.85	40.30	0.2196	Hed	6.28	248	0.025	6.92
CaO	8.77	56.06	0.1564	En	12.53	200	0.063	17.12
Na2O	2.53	61.98	0.0408	Fs	9.44	264	0.036	9.77
K2O	0.78	94.20	0.0083	Fo	3.79	140	0.027	7.40
P2O5	0.06	141.95	0.0004	Fa	3.15	204	0.015	4.22
				Mt	2.96	232	0.013	3.49
总计	99.08			Il	1.38	152	0.009	2.48
				Ap	0.12	310	0.000	0.11
				总计	98.93		0.366	100.00

附：Presnall等(1979)的投影过程

把紫苏辉石分配给橄榄石和石英(1摩尔Hy = 1摩尔Ol + 1摩尔 Q)

		(mol %)
Pl = 标准矿物(An + Ab)		35.67
Ol = 标准矿物(Fo + Fa) + Hy		38.50
Q = 标准矿物(SiO_2 +H y)		26.89
Di = 标准矿物(Di + Hed)		17.47
斜长石投影:		(%)
Di	17.47	21.08
Ol	38.5	46.47
Q	26.89	32.45
总计	82.86	

Walker等(1979)的投影过程

PL = Al_2O_3 + Na_2O +K_2O

DI = CaO - Al_2O_3 + Na_2O + K_2O

OL = (FeO + MgO + MnO + 2Fe_2O_3 + Al_2O_3 -CaO - Na_2O -K_2O)/2

SIL = SiO_2 - (Al_2O_3 + FeO + MgO + MnO+3CaO+ 11Na_2O + 11K_2O + Fe_2O_3)/2

PL	0.188	
DI	0.067	
OL	0.164	
SIL	0.072	
斜长石投影:		(%)
DI	0.067	22
OL	0.164	54.1
SIL	0.072	23.9
总计	0.303	

Elthon(1983)投影过程

PL = Al_2O_3 + Fe_2O_3

DI = CaO + Na_2O + K_2O - Fe_2O_3 - Al_2O_3

OL = (FeO + MgO + MnO - TiO_2 + Al_2O_3 +Fe_2O_3 - CaO - Na_2O - K_2O)/2

SIL = SiO_2 - (FeO + MgO + MnO – TiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + 3CaO + 3Na_2O + 3K_2O)/2

PL	0.139	
DI	0.067	
OL	0.318	
SIL	0.273	
斜长石投影:		(%)
DI	0.067	10.11
OL	0.318	48.35
SIL	0.273	41.55
总计	0.658	

把紫苏辉石分配给橄榄石和石英。在四面体 Ol-Pl-Di-Q(图 3.26(b))中的主要投影是从透辉石向 Pl-Ol-Q 面以及从斜长石向 Di-Ol-Q 面的投影。在从斜长石向 Di-Ol-Q 面的投影的情况下，将 Di，Ol 和 Q 换算成 100%，以分子百分数为基础进行投影作图。从透辉石向 Pl-Ol -Q 面的投影的计算方法与此相似。表 3.10 给出了计算实例。

Walker 等(1979)发展了与 Presnall 等(1979)的投影相似的另一种投影数据的算法，Presnall 和 Hoover(1984)注意到那样做的结果是相似的。用岩石的氧化物重量百分数除以其分子量得到它们的分子数，这些分子数按照下式计算投影的参数：

$PLAG = Al_2O_3 + Na_2O + K_2O$

$DI = CaO - Al_2O_3 + Na_2O + K_2O$

$OL = (FeO + MgO + MnO + 2Fe_2O_3 + Al_2O_3 - CaO - Na_2O - K_2O)/2$

$SIL = SiO_2 - (Al_2O_3 + FeO + MgO + MnO + 3CaO + 11Na_2O + 11K_2O + 2Fe_2O_3)/2$

他们用 DI-OL-SIL 和 OL-SIL-PLAG 分别表示从斜长石向 Di-Ol-Q 面和从透辉石向 Pl-Ol -Q 面的投影。在从斜长石向 Di-Ol-Q 面投影(表 3.10)的情况下，将 DI，OL 和 SIL 换算成 100%，以分子百分数为基础进行投影作图。

Elthon(1983)提出了第三种算法，他认为如果斜长石沿着钙长石-钠长石连线被分开而不是投影为一个点，那么大洋玄武岩套在橄榄石-单斜辉石-二氧化硅平面上的投影的化学趋势会得到很大的改进。因此，在这个投影中，斜长石成分就沿着四面体 Di-Ol-An-Q 的二氧化硅-钙长石边散开了。标准矿物成分投影在 CPXOLIVINE-SILICA 平面和 OLIVINE- SILICA-PLAG 平面上，投影参数以分子数为基础，按照下列公式进行计算：

$PLAG = Al_2O_3 + Fe_2O_3$

$DI = CaO + Na_2O + K_2O - Al_2O_3 - Fe_2O_3$

$OL = [(FeO + MgO + MnO - TiO_2) - (CaO + Na_2O + K_2O) + (Fe_2O_3 + Al_2O_3)]/2$

$SIL = SiO_2 - [(FeO + MgO + MnO - TiO_2) + (Al_2O_3 + Fe_2O_3) + 3(CaO + Na_2O + K_2O]/2$

Fe^{3+}/Fe^{2+}比值假设等于 0.10。这种投影方法的结果不同于 Walker 等(1979)和 Presnall 等(1979)的结果，表 3.10 给出了计算实例。

2) Ne-Di-Ol-HYQ 标准矿物图解

这个图解是把 Yoder-Tilley(1962)四面体的左面和前面展开构成两个等边三角形。这在上面的第二节里已经谈过，可以运用玄武岩的 CIPW 标准矿物进行分类(Thompson，1984)。Thompson(1984，1987)也用这个图解表示有关硅饱和和硅不饱和玄武岩的实验数据，给出了不同地幔成分的初始熔体的成分变化和熔融作用发生时的压力(图 3.28)。CIPW 标准矿物计算以 wt%为基础，投影在一个三角形之中或者其它的三角形中的任何一个。Fe_2O_3 被设定为全铁含量的 15%。

3) 低压拉斑玄武岩相图(Cox 等，1979)

Cox 等(1979)根据玄武岩标准矿物 Ol-CpXPl-Q 体系的贫硅部分，提出了一个低压的相图。该图解基于拉斑玄武岩(即含紫苏辉石标准矿物分子)的 CIPW 标准矿物成分，从 SiO_2 向 Fo-Ab-Di 平面投影，即 Yoder-Tilley(1962)玄武岩四面体的二氧化硅饱和平面(图 3.29)。这个相图可用于估计拉斑玄武岩的低压结晶作用的初始阶段中出现的矿物相。在构筑相图时，Fo-Ab-Di-Q 四面体变成了 Ol-CpXPl-Q 四面体。标准矿物中的紫苏辉石的含量被重新计算成等量的橄榄石和石英，由标准矿物按照下面的公式计算投影参数：

斜长石=标准矿物钙长石+钠长石

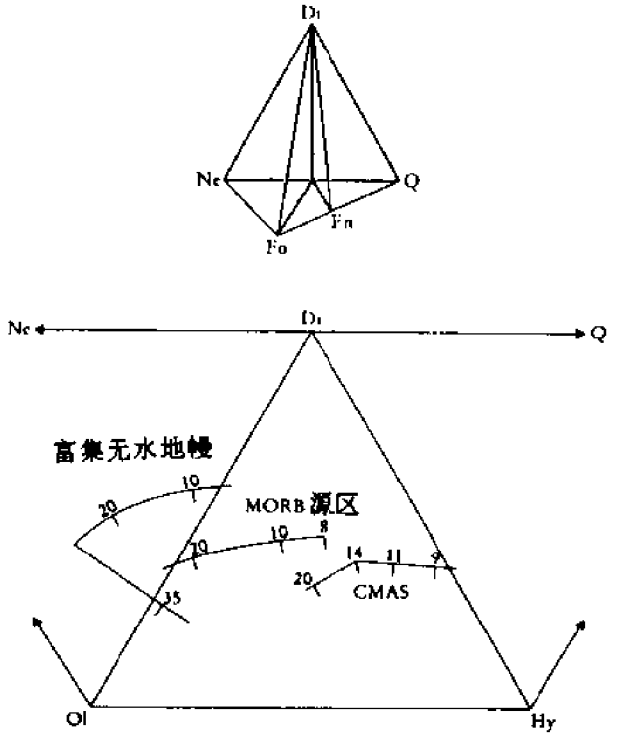


图 3.28 Thompson(1984)的霞石-橄榄石-透辉石-紫苏辉石-石英投影图解，说明 CMAS 体系、MORB 源区和富集地幔在一定压力(单位为 kb)范围内部分熔融作用形成的初始熔体的成分。小插图展示 Yoder-Tilley(1962)玄武岩四面体的表面之间的关系。

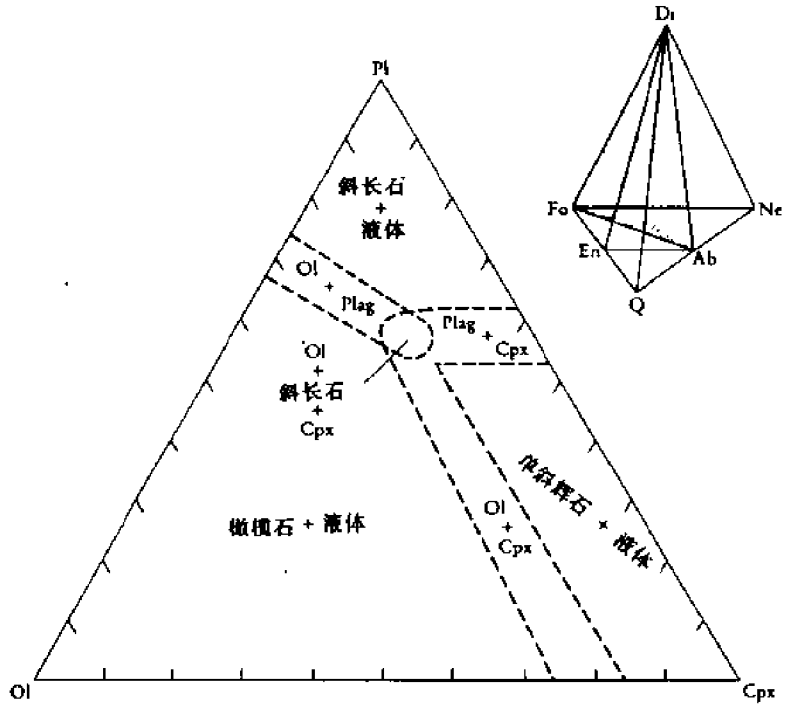


图 3.29 低压拉斑玄武岩相图(据 Cox 等，1979)。小插图表示投影是从标准矿物石英向 Yoder-Tilley(1962)玄武岩四面体中的二氧化硅不饱和的临界平面上进行的，即在橄榄石-斜长石-单斜辉石三角形图解中进行投影。

单斜辉石=标准矿物透辉石

橄榄石=标准矿物橄榄石 + 从紫苏辉石计算而来的橄榄石

石英=标准矿物石英 + 从紫苏辉石计算而来的石英

这四个参数是计算的总数的百分数。在这一点上，不合适的分析数据应该剔除。假如分析数据出现下列情况说明数据不能进行投影：

标准矿物斜长石 $< An_{50}$

$(FeO + Fe_2O_3)/(MgO + FeO + Fe_2O_3) > 0.7\%$

K_2O 百分含量 $> 1.0\%$

石英%(上面计算的) $> 0.7\%$

如果岩石分析数据合适，那么将投影参数斜长石、橄榄石和单斜辉石重新计算成 100%，然后投影到三角形相图上即可。

4) 用 CIPW 标准矿物投影作图存在的问题

利用 CIPW 标准矿物进行投影的时候应小心谨慎；Presnall 等(1979)注意到岩石化学分析数据中的小的不确定性可能引起投影的标准矿物成分发生大的漂移。这更多地出现在 Na_2O 和 SiO_2 存在误差的时候，使得漂移的方向平行于已识别的分离结晶作用变化趋势。Elthon(1983)的算法同样存在这个问题。因此，Presnall 等(1979)提出了观察到的洋底拉斑玄武岩玻璃的分离结晶作用变化趋势可能是由于岩石的分析误差所引起的虚假的趋势。Presnall 和 Hoover(1984)详细地描述了这个问题，说明了玄武岩玻璃成分的 CIPW 标准矿物投影中的石英的变化可能是分析误差所引起，尽管这个特征在 Elthon(1983)的投影方案中也是明显存在的。

四、钙-碱性岩石的实验体系

安山岩质和相关的钙-碱性岩套岩石成分和矿物相关系同样可以用透辉石-橄榄石-钠长石-石英四面体来表示，即利用 Yoder-Tilley(1962)玄武岩四面体中的二氧化硅饱和的部分来表示。

1. 橄榄石-单斜辉石-二氧化硅图解(Grove 等，1982)

Grove 等(1982，1983)建立了一个表示安山岩低压实验数据的投影方案，存在的矿物相有斜长石、橄榄石、普通辉石、易变辉石和斜方辉石。这个图解对于钙-碱性岩套是有用的，但是不能用于低碱富硅的岩套。这个投影方案与 Walker 等(1979)的拉斑玄武岩的相似。它是基于 CMAS 投影的一个变换，把氧化物 wt%换算成分子数，把碱质和铝转化成 $NaO_{[0.5]}$，$KO_{[0.5]}$ 和 $AlO_{[1.5]}$，矿物组分按照下列分子数进行计算：

总和 $= SiO_2 - CaO - 2(KO_{[0.5]} + NaO_{[0.5]} + Cr_2O_3 + TiO_2)$

$Q = (SiO_2 - 0.5(FeO + MgO) - 1.5CaO - 0.25AlO_{[1.5]} - 2.75(NaO_{[0.5]} + KO_{[0.5]} + Cr_2O_3 + 0.5TiO_2)$/总和

$Pl = 0.5(AlO_{[1.5]} + NaO_{[0.5]} + KO_{[0.5]})$/总和

$Ol = 0.5(FeO + MgO) + 0.5(AlO_{[1.5]} - KO_{[0.5]} - NaO_{[0.5]} - CaO - 2TiO_2 - Cr_2O_3)$/总和

$Cpx = CaO - 0.5AlO_{[1.5]} + 0.5(NaO_{[0.5]} + KO_{[0.5]})$/总和

$Or = KO_{[0.5]}$/总和

$Sp = (Cr_2O_3 + TiO_2)$/总和

将这些数值换算成 100%，然后在斜长石-石英-橄榄石-单斜辉石图解上进行投影。

2．Baker 和 Eggler(1983，1987)图解

Baker 和 Eggler(1983)对 Walker 等(1979)的投影过程作了调整，投影从磁铁矿+斜长石向橄榄石-透辉石-(石英+正长石)或者从磁铁矿+橄榄石向透辉石-斜长石-(石英+正长石)平面进行(图 3.30)。在这些图解中，把石英和正长石合并，以改进 Walker 等(1979)和 Grove 等(1983)的投影方案，它们错误地意味着残余熔体是正长石饱和的。投影过程如下：

由 Sack 等(1980)T=1150℃ 和 f_{O_2} 由 Ni-NiO 缓冲剂所确定，计算岩石的三价铁的含量。在这里给定的条件下，利用 Eugster 和 Wones(1960)给出的 Ni-NiO 缓冲剂条件下的温度-氧逸度关系，表达式简化为：

$$\ln(X_{Fe_2O_3}/X_{FeO})_{熔体} = 2.9286 - 2.15036X_{SiO_2} - 8.35163X_{Al_2O_3} - 4.4951X_{FeO(全铁)} - 5.4364X_{MgO} + 0.0731X_{CaO} + 3.5415X_{Na_2O} + 4.1869X_{K_2O}$$

其中，X_{SiO_2} 是 SiO_2 的摩尔分数，依此类推。Kilinc 等(1983)给出了这个方程的另一种版本。将氧化物 wt%换算成摩尔数：

磁铁矿 = Fe_2O_3

斜长石 = $Al_2O_3 + Na_2O + K_2O$

透辉石 = $CaO + Al_2O_3 + Na_2O + K_2O$

橄榄石 = $(FeO + Fe_2O_3 + MgO + MnO + Al_2O_3 - CaO - Na_2O - K_2O)/2$

石英 + 正长石 = $SiO_2 - 2K_2O - (Al_2O_3 + FeO - Fe_2O_3 + MnO + MgO + 3CaO + 11Na_2O + 3K_2O)/2$

Baker 和Eggler(1983)注意到这种投影方法即使对 Na_2O 含量的非常小的差异也非常敏感。

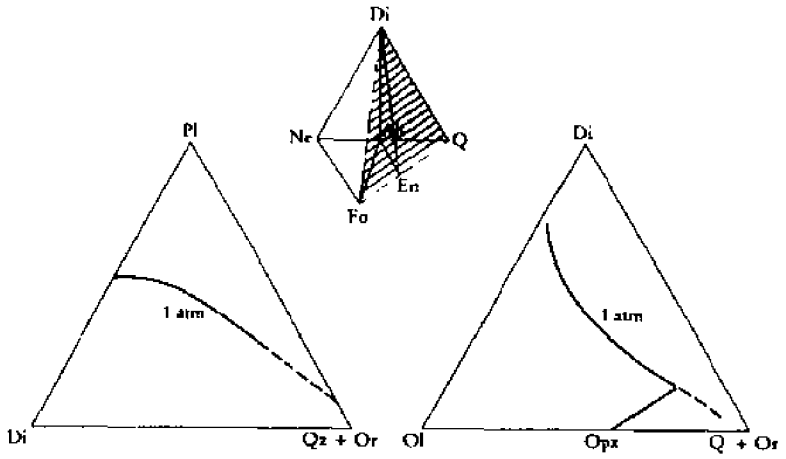


图 3.30 从标准矿物磁铁矿+橄榄石向透辉石-斜长石-(石英+正长石)(小插图中点的平面)进行投影以及从标准矿物磁铁矿+斜长石向橄榄石-透辉石-(石英+正长石)(小插图中斜线的平面)(根据 Baker和Eggler，1983)。图中也表示了 1 个大气压下的液相线边界。

五、讨论

实验岩石学的研究成果对我们理解火成岩的成因起着重要作用。然而，仅仅依靠实验岩石学本身很难给出确切的关于岩石成因的答案。它们只能指出较为可能或者不可能的选择方

案。因此，本节论及的图解在推测火成岩石的成因研究中虽然有一定的作用，但是它们的解释具有很大的不确定性。这意味着实验研究结果必须和地球化学研究的制约相结合，综合起来考虑岩石的成因。

第四章 岩石微量元素数据的运用方法

第一节 引　　言

按照习惯，微量元素可以定义为含量低于0.1wt%的元素，即低于1000ppm的元素。微量元素有时能够形成独立的矿物相，但是大多数微量元素通常置换造岩矿物中的主要元素并呈分散状态存在。

微量元素研究已成为现代岩石学的一个关键组成部分，比主要元素更能有效地区分岩石学过程。尤为重要的是，已有的数学模型可以描述微量元素分布，定量检验岩石学假说这一事实。这些模型对研究受晶体-熔体或者晶体-液体平衡控制的过程最为有用。

在这一章里，我们首先介绍制约微量元素分配的一些理论，解释用于微量元素模拟的物理学定律。然后，考察各种展示微量元素变化特征的方法，说明如何利用微量元素识别地质过程和验证成因假说。

一、基于地球化学行为的微量元素分类

微量元素的研究经常是成组进行，对整个组行为的偏离或者组内行为的系统变化可以用来作为岩石过程的指示剂。微量元素的组合同样帮助简化可能是非常繁杂的地球化学数据组。微量元素通常按照它们在周期表中的位置或者它们在岩浆体系中的行为进行分类。

在周期表中，有几组元素特别具有地球化学意义(图4.1)。在这一方面最为突出的是原子序数从57至71的镧系元素，地球化学上通常又称之为稀土元素(REE)。其它的组有铂族元素(PGE，原子序数从44至46以及76至78)，如果包括金也称之为贵金属元素，和过渡金属元素(原子序数从21至30)。在地球化学中，过渡金属元素通常是指第一过渡系列元素，包括两个主要元素Fe和Mn。

由于每组中的各个元素具有相似的化学性质，因此它们表现相似的地球化学行为。然而，情况并不总是如此，因为地质过程拥有能够区分细微化学差异的特点，导致一组元素之间的相互分馏。微量元素地球化学的任务之一，就是要查明哪些地质过程具有这种促使元素间分馏的效应并对其影响的程度进行定量研究。

二、岩浆体系中微量元素的行为

当地幔发生部分熔融作用时，微量元素择优进入熔体相或者固体(矿物)相。优先进入矿物相的微量元素被称为相容元素；而择优进入熔体相的微量元素叫做不相容元素，即它们不能被矿物晶格所容纳，只能进入熔体相。Treuil和Varet(1973)把不相容元素叫做亲岩浆元素。

图 4.1 元素周期表，借以说明三组主要的微量元素，即第一过渡系列元素、铂族元素和稀土元素。由于它们在周期表中的相对位置，在地球化学中经常在一起处理。阴影中的元素在地球化学中也是重要的微量元素。

应该注意到微量元素的相容性和不相容性的程度在不同成分的岩浆中是有差别的，因此其行为也有所不同。例如，P 不被地幔矿物相容，它在地幔的部分熔融作用过程中迅速富集到熔体之中。然而，在花岗岩中，P 即使以微量元素出现，它也是相容元素，因为它能够被磷灰石所容纳。

有时按照不相容元素的电荷/半径比值，对元素进行进一步的划分是有益的。元素的电荷/半径比值常称为场强，相当于离子势，按离子的电价/半径比值进行计算。图 4.2 表示地球化学研究中常用的微量元素的离子对其电价所作的投影图解。具有半径小和电价高阳离子的元素称为高场强元素(HFS)，其离子势>2.0。大半径且低电价阳离子的元素称为低场强元素(LFS)，其离子势<2.0。低场强元素又叫大离子亲石元素(LILE)。小半径和低电价阳离子的元素多为相容元素，包括许多主要元素和过渡元素。图 4.2 说明了微量元素的分组，从图中可以看出一些元素组之间的离子大小和电价的相似性，具有相同电价和半径的元素应该具有非常相似的地球化学行为。

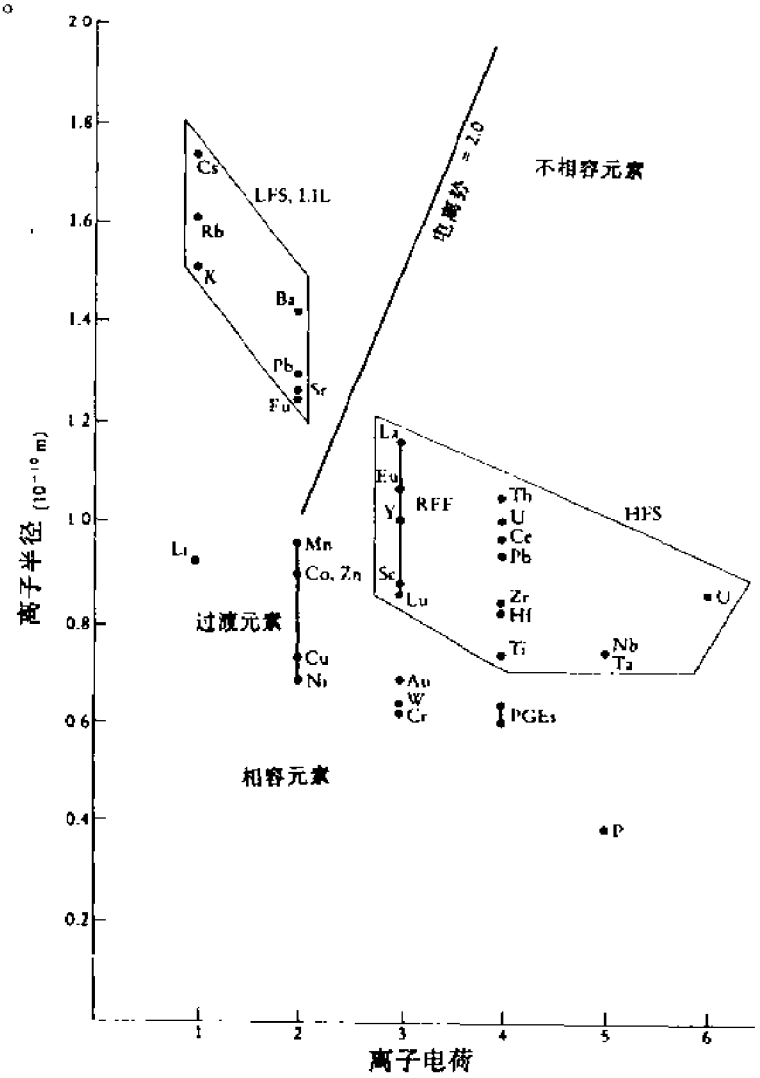


图 4.2 具有地质意义的微量元素的离子半径和离子电价关系图解。以离子势等于 2.0 为界把不相容元素分为低场强元素(LFS)(又叫大离子亲石元素 LILE)和高场强元素(HFS)。相容元素位于图的左边角落。离子半径引自 Shannon(1976)，均为八次配位，以便于对比。但有的第一过渡系列元素和铂族元素(PGE)是六次配位的半径。

高场强元素包括镧系元素，Sc 和 Y，以及 Th，U，Pb，Zr，Hf，Ti，Nb 和 Ta。元素对 Zr 和 Hf，Nb 和 Ta，具有极为相似的电价和半径。因此，这些元素对的地球化学行为极为相似。低场强的大离子亲石元素包括 Cs，Rb，K 和 Ba，还可以加上 Sr，二价的 Eu 和二价的 Pb，它们的半径几乎相同。

第二节 微量元素分配的控制因素

在现代定量微量元素地球化学中，通常假设微量元素通过置换作用以固溶体的形式赋存在矿物之中，它们的浓度可以按照平衡热力学进行描述。微量元素可能以理想的或者非理想的方式在寄主矿物中进行混合。由于微量元素的浓度非常低，所以它们的浓度和活度之间的关系相对简单。当混合是理想的时候，浓度与活度的关系由拉乌尔定律给出：

$$a_i = x_i \qquad [4.1]$$

其中 a_i 是微量元素 i 在寄主矿物中的活度，x_i 是其浓度。

如果微量元素与寄主矿物的主要元素存在相互作用，那么其活度就要偏离理想的关系；当浓度很低，它与活度的关系服从亨利定律，即微量元素的活度与其浓度呈正比：

$$a_i = k_i x_i \qquad [4.2]$$

其中 k_i 是活度系数。亨利定律可广泛用于一定浓度范围的微量元素(Drake 和 Holloway，1981)，尽管在浓度非常低(<10 ppm)的情况下仍然存在偏离亨利定律的行为(Harrison 等，1980)。亨利定律对于浓度高的微量元素就失效了，不过很难预测这一临界浓度。对于每个成分不同的体系，这个浓度值可能是不同的。当微量元素构成了一个次要矿物相的基本结构组分时，如锆石中的 Zr，严格来说就不能利用亨利定律来描述其行为了。

在寄主矿物中，微量元素和主要元素之间的相对简单的混合关系意味着微量元素在矿物和熔体间的分配可以按以下概括的简单方法进行定量化。

一、分配系数

可以用分配系数来描述微量元素在物相间的分配。在微量元素地球化学中，常用 Nernst 分配系数描述微量元素在矿物和熔体之间的平衡分布，Nernst 分配系数定义为：

$$kd = C_i(\text{矿物})/C_i(\text{熔体}) \qquad [4.3]$$

其中 kd 是 Nernst 分配系数，C_i(矿物)是元素 i 在矿物中的含量，C_i(熔体)是元素 i 在熔体中的含量，其单位可以是 wt%，也可以是 ppm。假如 Sr 在某火山岩斜长石斑晶中的含量是 500 ppm，而在基质中为 125 ppm，那么 Sr 在斜长石/硅酸盐熔体间的分配系数就是 4。这样定义的 Nernst 分配系数包括元素 i 在矿物和熔体中的亨利定律常数，是温度、压力和熔体成分的函数，但是分配系数既不受所研究的微量元素的浓度控制，也不受其它微量元素的浓度控制，同样，可以写出矿物-流体或者矿物-矿物之间相似的分配系数。假如元素的矿物/熔体分配系数等于 1，表明该元素均一地分配到矿物和熔体之中。若分配系数大于 1，意味着元素择优进入矿物相，它在研究的矿物-熔体体系中是相容元素。如果分配系数小于 1，说明元素优先进入熔体相，是不相容元素。

分配系数的另一个计算方式为二组分分配系数(虽然不是经常用到)。在寄主矿物中，若微量元素置换一个已知的主要元素，可以用二组分分配系数表示。Ni 置换橄榄石的 Mg 是个很好的例子。在这种情况下，分配系数(k_D)可定义如下式：

$$k_D\ (i/j) = [X_i/X_j]^{矿物}/[X_i/X_j]^{熔体} \qquad [4.4]$$

其中 i 是微量元素；j 是寄主矿物的元素，它被 i 所置换；X 是浓度，其单位是 wt%或者 mol% 。

二元素分配系数的优点是它的数值随着熔体成分的变化而变化的幅度比单元素分配系数小。

岩石的某个元素的总分配系数(D_i)由组成岩石的每个矿物/熔体的分配系数及其矿物含量所确定，可定义如下：

$$D_i = x_1 kd_1 + x_2 kd_2 + x_3 kd_3 \ldots \qquad [4.5]$$

其中 D_i 是元素 i 的总分配系数；x_1 是矿物 1 在岩石中的重量百分比，kd_1 是元素 i 在矿物 1/熔体间的 Nernst 分配系数，余类推。

由式[4.5]可知，若二辉橄榄岩含 50%橄榄石，30%斜方辉石和 20%单斜辉石，元素 i 的总分配系数 D_i 就是：

$$D_i = 0.5kd_i\ (\mathrm{Ol}) + 0.3kd_i\ (\mathrm{opx}) + 0.2kd_i\ (\mathrm{cpx})$$

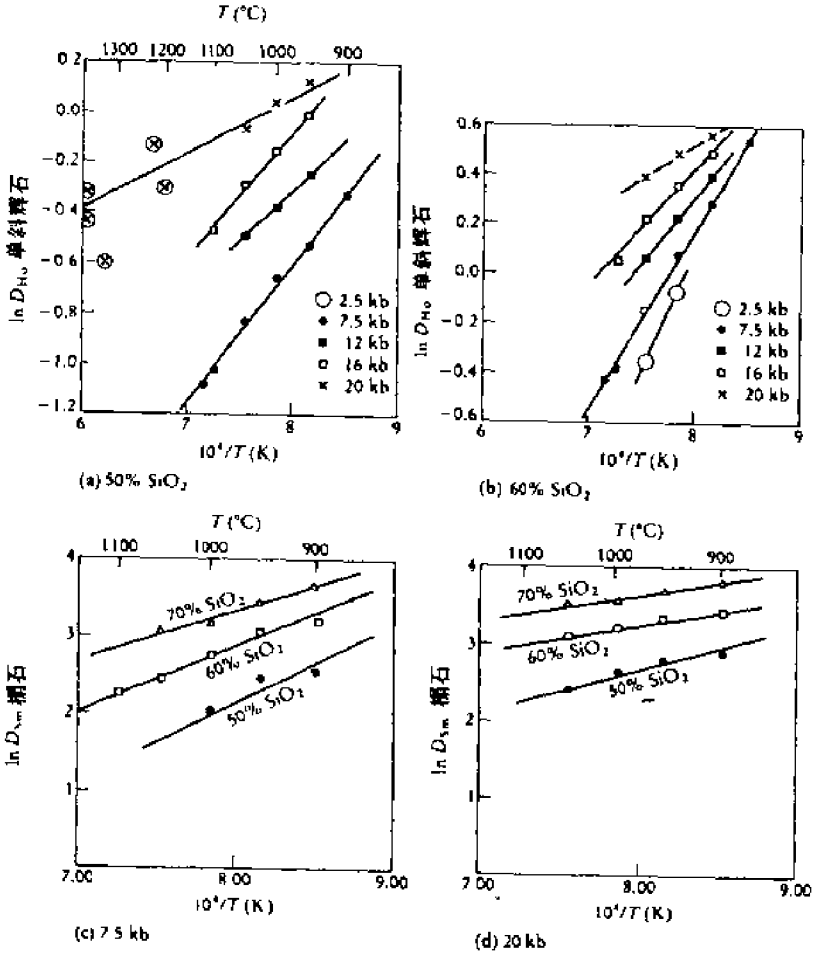


图 4.3 REE 在普通角闪石和不同成分的熔体之间的分配系数(log 对数坐标)对原子序数的关系图解。随着熔体的二氧化硅含量的增加，分配系数数值呈增大的趋势。数据取自表 4.1 至表 4.3。

表 4.1 玄武岩和玄武质安山岩熔体体系的矿物/熔体分配系数表*

元素	橄榄石		斜方辉石	单斜辉石		普通角闪石			金云母	斜长石			石榴石			磁铁矿	榍石
Rb	0.0098		0.022	0.031		0 29			3.06	0.071			0.042				
Sr	0.0140		0.040	0.060		0.46			0.081	1.830			0.012				
Ba	0.0099		0.013	0.026		0.42			1.090	0.230			0 023				
K	0.0068		0.014	0.038		0.96				0.170			0.015				
文献								6)				6)		7)	8)		
Y	0.010		0.18	0.900		1.00			0.03	0.030			9.00			0.20	
Ti	0 020		0.10	0 400		1.50			0.90	0.040			0.30			7 50	
Zr	0.012		0.18	0.100		0.50		1.5640	0.60	0.048		0.0121	0.65			0.10	
Hf	0.013			0.263		0.50		1.5335		0.051		0.0115	0.45	0.140	0.250	2.0-4.0	
Nb	0.010		0.15	0.005		0.80			1.00	0.010			0.02			0.40	4.65
Ta				0.013									0.06			1.0-10	13
Th				0.030		0.50				0.010							
U	0.002			0.040		0.10				0.010							
La		0.0067			0.056		0.25	0.5442			0.190	0.1477		0.001	0 026	1 5-3.0	
Ce	0.0069	0.0060	0.02	0.15	0.092	0.20	0.32	0.0843	0.034	0.120	0.111	0.0815	0.03	0.007	0.051	1.3-3 0	
Pr																	
Nd	0.0066	0.0059	0.03	0.31	0.230	0.33		1.3395	0.032	0.081	0.090	0.0551	0.07	0.026		1.0-3.0	
Sm	0.0066	0.0070	0.05	0.50	0.445	0.52	1.40	1.8035	0.031	0.067	0.072	0.0394	0.29	0.102	0.600	1.1-2.2	
Eu	0.0068	0.0074	0.05	0.51	0.474	0.40	1.20	1.5565	0.030	0.340	0.443	1.1255	0.49	0.243	1.000	0.6-1.5	
Gd	0.0077	0.0100	0.09	0.61	0.556	0.63		2.1650	0.03	0.063	0.071	0.0310	0.97	0.680	2.100		
Tb					0.570		1.30							0.705		1.0-2.0	
Dy	0.0096	0.0130	0.15	0.68	0.582	0.64		2.0235	0 030	0.055	0.063	0.0228	3.17	1.940	4.100		
Ho														1.675	13.200		
Er	0.0110	0.0256	0.23	0.65	0.583	0.55		1.7400	0.034	0.063	0.057	0.0202	6.56	4.700			
Tm																1 0~2 0	
Yb	0.0140	0.0491	0.34	0.62	0.542	0.49	1.20	1.6420	0.042	0.067	0.056	0.0232	11.50	6.167	35.600	0 9~1 8	
Lu	0.0160	0.0454	0.42	0.56	0.506	0.43	1.10	1.5625	0.046	0.06	0.053	0.0187	11.90	6.950	41.000		
Ni	5.9~29		5	1.5~14		6.8										29.0	
Co	6.60		2~4	0.5~2.0		2.00							0 7~1.8	0.955	0.660	7 4	
V	0.06		0.6	1.35		3.40										26 .0	
Cr	0.70		10	34		12 5							0 6~2.9	1.345	0.060	153 0	
Sc	0.17		1.2	1.7~3.2		2.2~4.2								8.500	2 600		
Mn	1.45		1.4	0.3~1.2													

*注：数据引自：Arth(1976)； Pearce and Norry(1979)；Green 等(1989)； Schock(1979)； Fujimaki 等(1984)； Dostal 等(1983)；Henderson(1982)； Leeman and Lindstrom(1978)； Linstrom and Weill (1978)； Green and Pearson (1987).REE 数据引自：Arth(1976)；Fujimaki 等(1984)；玄武岩熔体体系(Arth，1976)，Eu 引自 Green and Pearson(1985a)；玄武质安山岩熔体体系引自 Dostal 等(1983)；Schock(1979)。

表 4.2 安山岩熔体体系的矿物/熔体分配系数表*

元素	橄榄石	斜方辉石			单斜辉石			普通角闪石		斜长石			石榴石	磁铁矿	榍石
文献				8		7	8	3，8		5	8	7	7	7	4
Rb				0.022		0.020	0.013	0.040			0 053	0.070	0.010	0.010	
Sr				0.032		0.080	0.033	0.2-0.4		2 82	1.600	1.800		0.010	0.060
Ba				0.013		0.020	0.040	0.100		0.503	0.155	0.160		0.010	
K				0.014		0.020	0.011	0.33			0.117	0.110	0.010	0.010	
文献	6，7	6	7		6	7		6，7	6	5		7	2，6	6，7	4
Y	0.010	0.450			1.500			2.500	0.060	0.013			11.00	0.500	
Ti	0.030	0.250			0.400			3.00	0.050				0.500	9.000	
Zr	0.010	0.046	0.100		0.162	0.270		1.400	0.013			0.010	0.500	0.200	
Hf		0.051	0.100		0.173	0.250			0.015				0.570		
Nb	0.010	0.350			0.300			1.300	0.025					1.000	6.100
Ta															17.000
Tb	0.010		0.050			0.010		0.150				0.010		0.100	
文献		1	7	8	1	7	8	3	1	5	8	7	2	7	4
La		0.031			0.047			0.500	0.302	0.228			0.076		2.00
Ce		0.028	0.050	0.030	0.084	0.250	0.508		0.221	0.136	0.186	0 200		0.200	
Pr															
Nd		0.028		0.047	0.183		0 645		0 149	0.115	0.143				
Sm		0.028	0.100	0.082	0.377	0.750	0.954	1.2-3.0	0.102	0.077	0.117	0.110	1.250	0.300	10.000
Eu		0.028	0.120	0.069		0.800	0.681		1.214	0.079	0.376	0.310	1.520	0.250	
Gd		0.039		0.132	0.583		1.350		0.067	0.056	0.050		5.200		
Tb													7.100		
Dy		0.076		0.212	0.774		1.460		0.050	0.045	0.126				
Ho								1.5-3.0					23.800		10.000
Er		0.153		0.314	0.708		1.330		0.045	0.040	0.034				
Tm															
Yb		0.254	0.460	0.438	0.633	0.900	1.300	1.2-2.1	0.041		0.290	0.050	53.000	0.250	6.000
Lu		0.323		0.646	0.665				0.039	0.046	0.031		57.000		
文献	7)		7)			7)		7)				7)	2，7)	7)	
Ni	58.00		8.000			6.00		10.000				0.010	0.600	10.000	
Co			6.000			3.00		15.000				0.010	1.800	8.000	
V	0.080		1.100			1.100		32.000				0.010	8.000	30.000	
Cr	34.000		13.00			30.00		30.000				0.010	22.000	32.000	
Sc	0.300		3.000			3.00		10.000				0.010	3.900	2.000	

*注：1-Fujikami 等(1984)；2-Irving and Frey (1978)；3-Green and Pearson(1985a)；4-REE：Green and Pearson(1983)，Nb and Ta (Green 等，1989)；5-Drake 等(1975)；6-Pearce and Norry，1979；7-Gill (1981)，Zr in Cpx (Watson and Ryerson，1986)；8-Philpotts and Schnetzler (1970), and Schnetzler and Philpotts (1970)。

表 4.3 英安岩和流纹岩熔体体系的矿物/熔体分配系数表*

元素	斜方辉石				单斜辉石				普通角闪石		黑云母				石榴石		磁铁矿
文献	2	3	4	7	2	3	4	7	1	2	1	2	3	4	1	5	2
Rb	0.003				0.032					0.014	3.260	2.240	3.200	4.200	0.009		
Sr	0.009				0.516					0.020	0.120		0.447		0.015		
Ba	0.003		1.10		0.131		1.40			0.044	6.360	9.700	23.533	5.367	0.017		
K	0 002	0.605			0 037					0.081					0.200		
Cs													3.000	2.300			
Pb													0.767				
Y	1.000		<1.1		4.000		3.100			6.000		0.030	1.233		35.000		2.000
Ti	0.400				0.700					7.000					1.200		12 50 00
Zr	0.200			0.033	0.600			0.184	0.310	4.000			1.197		1.200		0.800
Hf		0.200	0.00	0.031		0.633	0.00	0.247					0.703	0.600		3.30	
Nb	0 800				0.800					4.000			6.367				2.50
Ta		0.165	1.14			0.263	0.75						1.567	1.340			
Th		0.130	6.53			0.150	5.99						0.117	1.227			
U		0.145	0.28				0.21						0.773	0.167			
La		0.780	<0.4	0.015		1.11	0.600	0.015					5.713	3 180		0 390	
Ce	0.150	0.930	<0.4	0.015	0.500	1.833	1.000	0.044	0.899	1.520	0 037	0.320	4 357	2.803	0.350	0.690	
Pr																	
Nd	0.220	1.250	<0.9	0.016	1.110	3.300	2.100	0.166	2.890	4.260	0.044	0 290	2.560	2 233	0.530	0.603	
Sm	0.270	1.600	7.87	0.017	1.670	5.233	10.65	0.457	3.990	7.770	0 058	0.260	2.117	1.550	2.660	2.035	
Eu	0.170	0.825	2.85		1.560	4.10	5.00	0.411	3.440	5.140	0.145	0.240	2.020	0.867	1.500	0.515	
Gd	0.340			0.027	1.850			0.703	5.480	10.000	0.082	0.280			10.500	6.975	
Tb		1.850	5.50			7.533	9.25						1.957	1.053		11.90 0	
Dy	0.460	1.800	3.85	0.041	1.930	7.300	8.90	0.776	6.200	13.000	0.097	0.290	1.720	0.823	28.600		
Ho																28.05 0	
Er	0.650			0.072	1.800			0.699	5.940	12.000	0.162	0.350			42.800		
Tm																	
Yb	0.860	2.200	2.35	0.115	1.580	6.367	4.55	0.640	4.890	8.380	0.179	0.440	1.473	0.537	39 900	43.47 5	
Lu	0.900	2.250	2.70	0.154	1.540	5.933	4.30	0.683	4.530	5.500	0.105	0.330	1.617	0 613	29 600	39 77 5	
Ni																	
Co			140				72							88 66 7		2.625	
V																	
Cr													19.650	5.233		3.700	
Sc		18.000	22.0			53.000	89.50						13.633	15.56 7		15.95 0	
Mn		45.500	57.00			32.667	28.35						124.53 0	10.36 7			

续表 4.3 英安岩和流纹岩熔体体系的矿物/熔体分配系数表

元素	钛铁矿		石英	斜长石			钾长石			磷灰石		锆石		榍石	褐帘石	
文献	3	3	3	1	2	3	2	3	4	2	6	4	6	8	4	9
Rb			0.041	0.048	0.041	0.105	0.340	1.750	0.487							
Sr				2.840	4.400	15.633	3.870	5.400	3.760							
Ba			0.022	0.360	0.308	1.515	6.120	11.450	4.300							
K			0.013	0.263	0.100											
Cs			0.029			0.105		0.195	0.032			3.15				
Pb						0.972		2.473								
Y					0.100	0.130				40						
Ti			0.038		0.050					0.1						
Zr					0.100	0.135		0.030		0.1	0.64					
Hf	1.883	3.1	0.03			0.15		0.03	0.02		0.73	3193.5	977.50		18.9	
Nb					0.060					0.1				6.3		
Ta	3.167	106.000	0.008			0.035		0.010	0.019			47.50		16.5	3.1	
Th	0.463	7.500	0.009			0.048		0.023	0.018			76.80			484.0	168.0
U	0.517	3.200	0.025			0.093		0.048	0.021			340.50			15.5	<6.7
La	1.223	7.100	0.015			0.380		0.080	0.072		14.50	16.90	4.18	4.0	2594.5	820.0
Ce	1.640	7.800	0.014	0.240	0.270	0.267	0.044	0.037	0.046	34.7	21.10	16.75	4.31		2270.5	635.0
Pr																
Nd	2.267	7.600	0.016	0.170	0.210	0.203	0.025	0.035	0.038	57.1	32.80	13.30	4.29		1620.0	463.0
Sm	2.833	6.900	0.014	0.130	0.013	0.165	0.018	0.025	0.025	62.8	46.00	14.40	4.94	21.0	866.5	205.0
Eu	1.013	2.500	0.056	2.110	2.150	5.417	1.130	4.450	2.600	30.4	25.50	16.00	3.31		111.0	81.0
Gd				0.900	0.097	0.125	0.011			56.3	43.90	12.00	6.59			130.0
Tb	3.267	6.500	0.017					0.025	0.033			37.00			273.0	71.0
Dy	2.633	4.900	0.015	0.006	0.064	0.112	0.006	0.035	0.052	50.7	34.80	101.50	47.40		136.5	
Ho														19.0		
Er				0.084	0.055		0.006			37.2	22.70	135.00	99.80			
Tm																
Yb	1.467	4.100	0.017	0.077	0.049	0.090	0.012	0.030	0.015	23.9	15.40	527.00	191.0		30.8	8.9
Lu	1.203	3.600	0.014	0.062	0.046	0.092	0.006	0.033	0.031	20.2	13.80	641.50	264.5	10.0	33.0	7.7
Ni																
Co									0.240			16.00			42.5	
V																
Cr	109.00	3.080										189.50			380.0	
Sc	10.633	5.900	0.012			0.053			0.023	0.040		68.65			55.9	
Mn	32.000	115.000	0.039			0.365				0.022		1.52			18.1	

*注：1-英安岩的 Rb-K 和 REE 据 Arth(1976)，普通角闪石 Zr 数据引自 Watson 等(1983)；2-流纹岩 Rb-K 和 REE 据 Arth(1976)，Y-Nb 据 Pearce and Norry (1979)； 3-Nash and Crecraft (1985)，流纹岩-SiO_2 71.9n+%76.2 wt%. 4-Mahood and Hildreth (1983)，高硅流纹岩-SiO_2 75 n+%77.5 wt%； 5-Irving and Frey (1978)，英安岩和流纹岩-SiO_2 62.89 n+%70.15 wt%； 6-Fujimaki (1986)，英安岩-SiO_2 63.21 n+%64.86 wt%； 7-Fujimaki 等(1984)； 8-粗面岩的 Nb 和 Ta 据 Green and Pearson (1987)， REE 由 Green 等(1989)的图 3 外推获得；9-Brooks 等(1981)。

1. 分配系数的测定

天然体系的分配系数，可以通过测定火山岩的矿物斑晶和玻璃基质的元素含量来确定。精心挑选环带不发育的单矿物假设是干净的，并使用灵敏的分析技术精心测试，那么矿物/基

质或者斑晶/基质分配系数是非常可靠的，我们经常使用这种分配系数。早期测定的矿物/熔体分配系数多属此类(如 Philpotts and Schnetzler，1970)。

代替天然体系分配系数的另一个方法是利用实验数据，以合成的或者天然材料为实验起始材料。与天然体系相比，这个方法的优点是能够更仔细地监控温度和压力的变化。然而，测定微量元素分配系数时建立其亨利定律行为十分重要，因为这可以将测定结果延推至其它成分的体系，进行岩石成因模拟(参见 Dunn，1987)。Irving(1978)很好地评述了 1978 年以前的实验确定的分配系数。

2. 控制矿物-熔体体系分配系数值的物理化学因素

许多地球化学教科书罗列了用于微量元素模拟的矿物/熔体分配系数数据。然而，在应用这些数据时必须要小心谨慎，因为实验研究表明 Nernst 分配系数随着熔体的温度、压力、成分和氧活度变化十分明显。在实验中，往往单独考虑这些因素的效应，但是在岩石成因模拟时则需考虑所有因素的影响，这就出现了问题。Green 和 Pearson(1986)研究了 REE 在榍石中的分配系数随着温度、压力和岩石成分的变化(图 4.4)。他们的研究说明分配系数的平均数值没有多大意义，甚至对于特定的熔体成分也是如此。然而，我们并不总是拥有这么多的可利用数据，所以很有必要充分利用现有的资料。下面我们讨论不同变量对分配系数的影响程度。

1) 成分

毫无疑问，熔体的成分是控制矿物/熔体分配系数的最重要的因素。Watson(1976)以及 Ryerson 和 Hess(1978)的研究说明了这一点。他们展示了元素在不混溶的酸性和基性熔体之间的分配呈现不同的择优性。正是这个原因，列于表 4.1 至表 4.3 的分配系数是按照岩石类型和二氧化硅含量进行排列的。图 4.3 说明了熔体成分对 REE 在普通角闪石/熔体间的分配系数的影响。

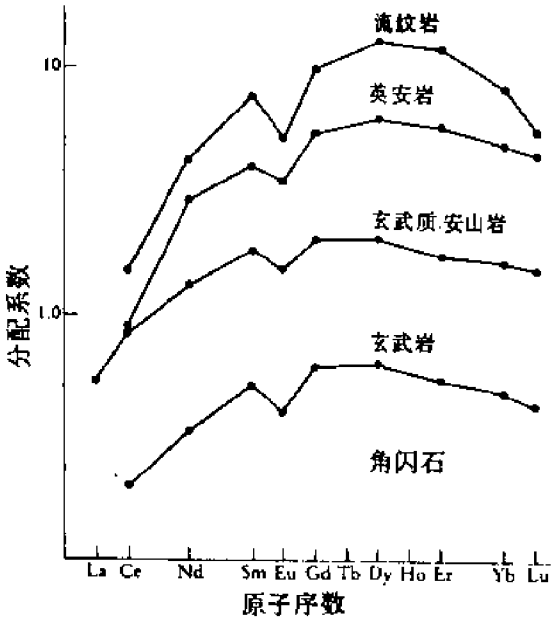


图 4.4 压力、温度和岩石成分对分配系数的综合影响效应。(a)和(b)表示 SiO_2 分别为 50 wt%和 60wt%时，REE 中的 Ho 在单斜辉石和熔体间的分配系数是温度和压力的函数（据 Green 和 Pearson，1985b)。(c)和(d)表示压力分别为 7.5 kb 和 20 kb 时，Sm 在榍石和熔体(SiO_2的含量分别为 50 wt%，60 wt% 和 70 wt%)间的分配系数是温度的函数(据 reen 和 Pearson，1986)。这些图解可用来估计实验条件范围内任何温度和压力的分配系数数值，也可推测其它 REE 的分配系数。

2) 温度

大量实验研究表明，分配系数是温度的函数(图 4.4)。例如，Dunn(1987)发现 Lu 在橄榄石和玄武质熔体间的分配系数，以及 Lu 和 Hf 在单斜辉石与玄武熔体间的分配系数，都随着温度的升高而降低。

有时要拆开温度和成分的单独效应比较困难，尤其当熔体的液相线温度是成分的函数的时候。Ni 在橄榄石和玄武岩质熔体之间的分配就属于这类问题。同时发表的两个实验结果似乎相互冲突。Leeman 和 Lindstrom(1978)研究结果表明，控制 Ni 在橄榄石和天然玄武岩熔体之间分配的主要因素是温度，而 Hart 和 Davis(1978)的研究表明熔体成分与分配系数之间存在明显的反相关关系。为了解决这个明显的矛盾，Leeman 和

Lindstrom(1978)提出了一个复杂的分配系数，其中包括成分效应。他们说明了 Ni 在橄榄石和玄武岩质熔体之间的分配受温度支配，结论是在此情况下成分对分配系数的影响不及温度重要。

3) 压力

压力对分配系数的效应最令人信服的研究结果之一，就是 Green 和 Pearson(1983，1986)关于 REE 在榍石和中酸性熔体之间分配的研究工作。在一个小的成分范围内(SiO_2 为 56wt%~61wt%)和 1000°C 时，他们的测定结果说明，随着压力从 7.5 kb 增加至 30 kb，分配系数数值也明显增大(图 4.5)。这种压力效应的重要性在于，在地表或者地壳浅部测得的斑晶/基质分配系数数值可能不适合于进行深部地壳和地幔的地球化学模拟。但是，压力增大和温度升高所引起的效应通常相反，在某种程度上可能相互抵消。

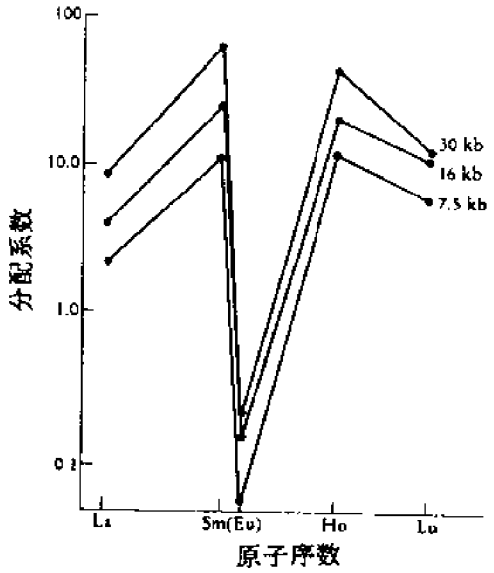


图 4.5 选择了几个 REE 在榍石/中性硅酸盐熔体间的分配系数及其和压力的关系。随着压力从 7.5 kb 增至 30kb，分配系数也明显增大(据 Green and Pearson，1983)。

4) 氧活度

被广泛引用的氧活度对分配系数控制的实例就是 Eu^{2+} 在斜长石和玄武岩熔体之间的分配(Drake and Weill，1975)。在大气条件下和相对还原条件下，Eu^{2+} 在斜长石和玄武岩熔体之间的分配系数数值相差一个数量级(图 4.6)。这是因为在氧活度低的条件下形成 Eu^{2+}，而在氧活度高的条件下形成 Eu^{3+}。Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 在斜长石与玄武岩熔体间的分配行为相差很大。Eu^{2+} 在斜长石中的相容性比 Eu^{3+} 强。所以，在低氧活度条件下，Eu 在斜长石与玄武岩熔体间的分配系数大(一般大于 1.0)，相对其它稀土元素呈现异常(图 4.6)；而高氧活度条件下 Eu 的分配系数小，其行为和其它稀土元素相似。

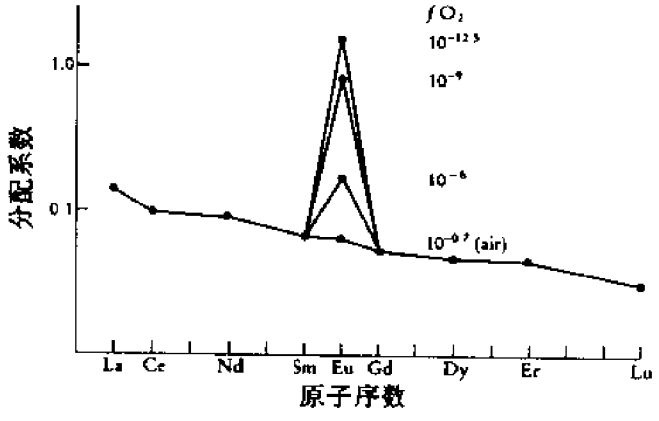


图 4.6 Eu 在斜长石/玄武岩质熔体间的分配系数是氧逸度(fO_2)的函数，并与其它 REE 的对比(根据 Drake 等，1975)。

5) 晶体化学

大量研究证实，矿物的晶体结构是控制微量元素分配的主导因素(Onuma 等，1968；Matsui 等，1977；Phipotts 等，1978)。利用分配系数对离子半径作图，可以看出电价相同的元素(如

REE)在相同的矿物/熔体体系中呈现为一条平滑的曲线(图 4.7)。对于不同电价的元素，在相同的矿物/熔体体系中则呈现为相互平行的一组曲线。这种曲线被称作 Onuma 图解。如果投影曲线偏离了预测的曲线型式，表示制约微量元素分配的因素不仅仅是阳离子的电价和半径，可能还有其它原因。如果测量了某个元素的分配系数，也可以用 Onuma 图解来估计相似元素的分配系数。

6) 熔体的水含量

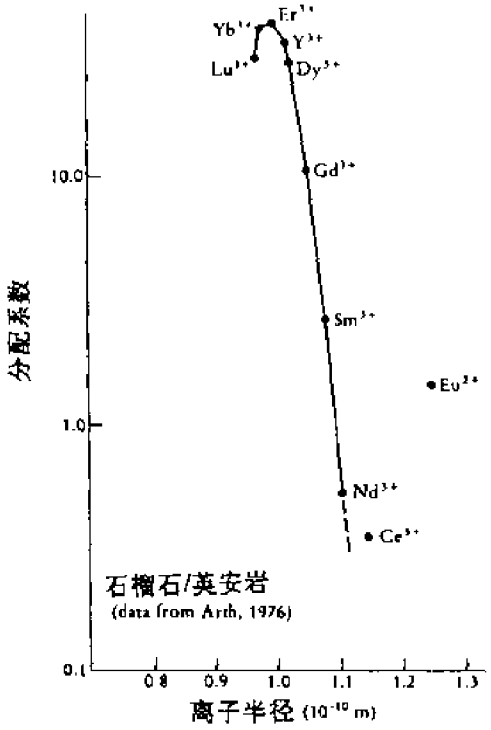


图 4.7 REE 在石榴石和方解石之间的分配系数与离子半径的关系图解(Onuma 图解)。分配系数数据取自 Arth(1976)，离子半径取自 Shannon(1976)。三价 REE(Ce 除外)构成一条平滑的曲线。

有人曾做过研究，考察了熔体的水含量对微量元素分配行为的影响效应。Green 和Pearson(1986)研究了 REE 在榍石和硅酸盐熔体间的分配，熔体的水含量在 0.9 mol%~2.0 mol%之间对测定的 REE 分配系数没有显著的影响。

7) 分配系数的选择

显然，控制微量元素在矿物和熔体间分配的最重要的参数是熔体的成分。确定了熔体成分之后，应该尽可能地选用温度和压力条件最接近于研究体系的那些分配系数。事实上，很难找到需要的分配系数，常用的办法是利用成分相近的已知分配系数，进行岩石的成因模拟计算。这只能是权宜之计了。

3. 玄武岩和玄武质安山岩的分配系数

表 4.1 列出了微量元素在矿物和与之平衡的玄武岩和玄武质安山岩熔体之间的分配系数。按照 TAS 分类，这些熔体的二氧化硅含量为 45 wt%~57 wt%。作为小结，REE 的分配系数与其原子序数的关系投影在图 4.8 中。根据多种已发表的实验和斑晶/基质资料归纳成表 4.1 的数据。平均值为算术平均值。

几组 REE 数据彼此间相互吻合。但是，REE 在普通角闪石中的分配系数 *kd* 受成分影响特别显著(Green and Pearson，1985a)，因此玄武岩(Arth，1976)和玄武质安山岩熔体(Dostal 等，1983；Fujimaki 等，1984)的分配系数数值的差异可能确确实实存在着。这同样可以解释石榴石的分配系数在不同成分的熔体中也是有差别的。

Colson 等(1988)详细地研究了微量元素在橄榄石和硅酸盐熔体以及斜方辉石和硅酸盐熔体之间的分配，表明分配系数的大小强烈依赖于温度和熔体的成分。他们展示了这些分配系数随离子半径的变化规律，模拟了分配系数与温度和熔体成分的依赖关系。根据他们提出的方程，可以预测岩浆条件下大量三价和二价阳离子在橄榄石和熔体以及斜方辉石和熔体之间的分配系数。

4. 安山岩的分配系数

表 4.2 列举了微量元素在造岩矿物和安山岩熔体之间的分配系数(在 TAS 分类中二氧化硅的含量为 57 wt%~63 wt%)。图 4.9 总结了 REE 的分配系数。许多文献把安山岩和玄武岩体系的数据放在一起处理，比较表 4.1 和表 4.2 不难看出 REE 在这两个体系中的分配系数十分相

似。然而，安山岩的石榴石、辉石和 Eu 在斜长石中的分配系数数值比玄武岩高。REE 在普通角闪石和安山岩熔体间的分配系数比玄武岩高、但是在安山岩和玄武质安山岩中却相当。在一些已发表的文献中，REE 在辉石中的分配系数数值有些差别，这可能是成分效应的结果。

5. 英安岩和流纹岩的分配系数

表 4.3 汇集了大量文献资料中的英安岩、流纹英安岩、流纹岩和高硅流纹岩的分配系数数

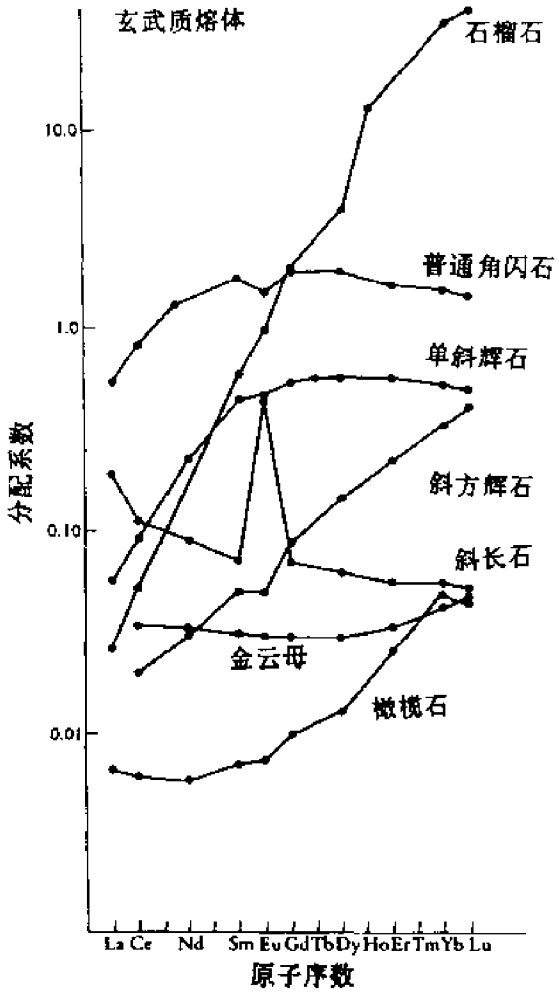


图 4.8 REE 在常见矿物和玄武岩熔体间的分配系数与其原子序数的关系图解。数据取自表 4.1(普通角闪石的数据为玄武岩质安山岩熔体体系)。

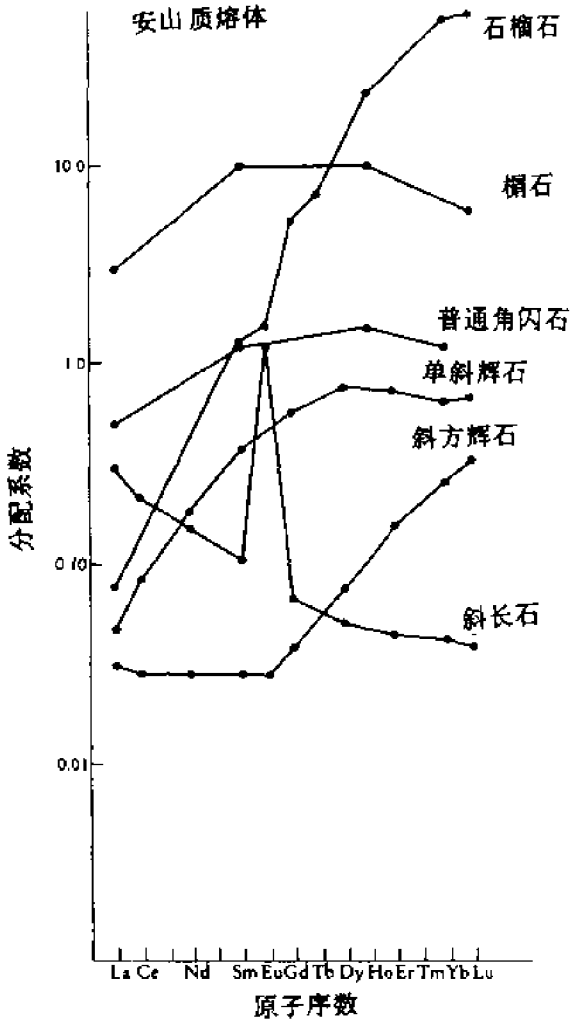


图 4.9 REE 在常见矿物和安山岩熔体间的分配系数与其原子序数的关系图解。数据取自表 4.2。

据。在 TAS 分类中，这些岩石的二氧化硅含量大于 63 wt% 。图 4.10 是 REE 的分配系数和其原子序数关系图解。

对比 REE 在流纹岩和玄武岩及安山岩熔体体系中的分配系数(图 4.8 至图 4.10)，可以看出辉石和普通角闪石的数值在流纹岩中要高一个数量级，并出现小的 Eu 负异常。石榴石的 LREE 数值也较高，斜长石中的 Eu 异常增大了许多。

REE 在不同的镁铁矿物中的分配系数变化不定。这或许和熔体成分不同有关，但还有许多其它的解释。首先，矿物包裹体的存在可能会引起二氧化硅含量很高(>75%)的流纹岩具有非常大的分配系数。这同样可以解释为什么不同岩石中黑云母的分配系数存在差异。其次，

镁铁矿物的铁/镁比值的不同也可以解释为分配系数的差别，但是目前还没有足够的证据说明这种可能性。对于辉石的 LREE 数据，Mahood 和 Hidreth(1983)的数据可能存在较大的误差，所以使用 Michael(1988)的数据比较可靠。不同文献的长石数据给出了一致的合理结果，尽管原始文献中 LIL 元素 Sr，Ba，Rb，Eu 和 Pb^{2+}的结果呈现出较大的误差和在表 4.3 中收集的平均数据仍然较为明显。这可能是温度的效应(Irving，1978； Long，1978)，但也可能受成分因素所制约，因为已经注意到 Sr 在碱性长石和花岗质熔体间的分配对熔体中 Ba 的含量十分敏感(Long，1978)。Eu 在斜长石中的分配系数随着氧逸度的减小而增大(图 4.6)。

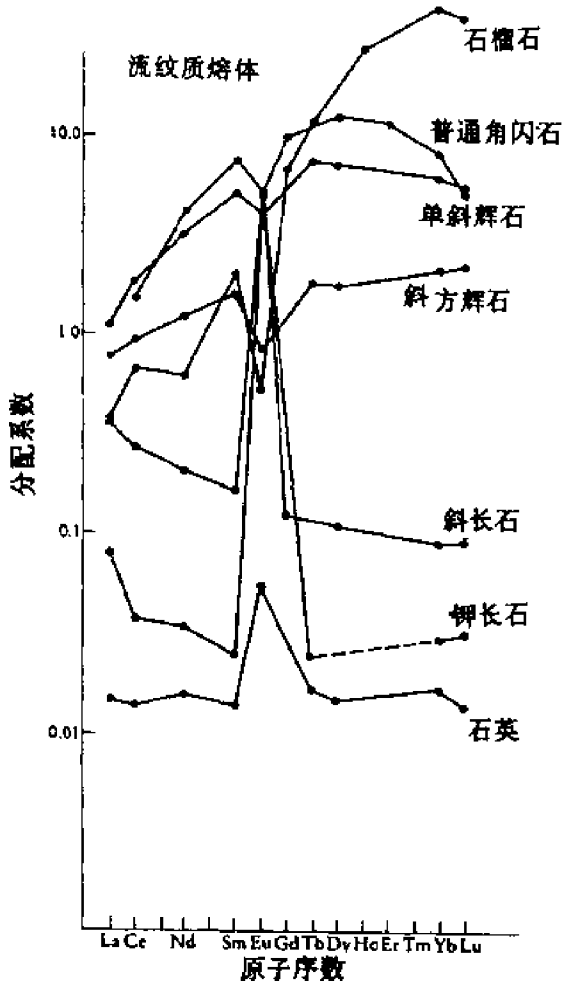


图 4.10 流纹岩熔体中常见矿物的 REE 分配系数与原子序数的关系。数据取自表 4.3。

二、控制微量元素分配的地质因素

不言而喻，只有当我们认识了地质过程对微量元素分配的控制方式的时候，微量元素地球化学研究才真正具有实际意义。目前，我们关于微量元素地球化学的知识并不完全和全面。对于某些地质过程，我们研究得非常深入，已经建立了数学模型描述这些过程。在这些研究领域，微量元素地球化学主要运用矿物/熔体平衡的原理，对我们的地质思维影响很大。另外一些领域同样重要，但是较少可以借助定量的方法来进行研究，我们只有从定性上去认识了。以下我们将讨论各种地质过程对微量元素分配的控制方式，并给出适当的数学模型进行描述。要用的术语见表 4.4 给出的定义。

1. 元素的活动性

任何一套经历了热液蚀变作用或者变质作用的岩石，难免发生元素的活化转移。因此，微量元素的研究需要首先阐明岩石未受干扰前的原始的元素浓度，这是研究岩石成因的关键性前提。微量元素的活动性受矿物学变化和流体性质的制约，在蚀变作用前后岩石的矿物学特征发生了明显的变化，蚀变作用的强烈程度

表 4.4 用于描述微量元素在矿物/熔体间分配的数学方程中的符号术语和定义

符号(术语)	定　　义
C_L	某个微量元素在熔体中的重量浓度。
C'_L	某个微量元素在混合熔体中的平均重量浓度。
C_0	在部分熔融作用中，某个微量元素在初始未熔融的源岩中的重量浓度；在分离结晶作用中，为母岩浆中的重量浓度。
C_r	在分离结晶作用中，某个微量元素在残余岩浆中的重量浓度。

续表 4.4 用于描述微量元素在矿物/熔体间分配的数学方程中的符号术语和定义

符号(术语)	定　　义
C_s	在部分熔融作用过程中，熔体抽出源区后，某个微量元素在残留固体相中的重量浓度。
$_{ss}S_B$	在大量的 RTF 循环之后，某个微量元素在一个稳定状态熔体中的重量浓度。
C_A	在 AFC 过程中，某个微量元素在被同化的围岩中的重量浓度。
D_{RS}	残留固体相的总分配系数(参见方程[4.5])。
D_0	初始固体相的总分配系数(参见方程[4.5])。
D	在分离结晶作用过程中，分离相矿物组合的总分配系数。
F	在部分熔融作用中，产生的熔体的重量分数，或者叫部分熔融程度；在分离结晶作用中，残余熔体的重量分数。
f	在结晶作用中附着到固化带的熔体的分数，固化带被返回到岩浆房。
f'	F 的函数，在 AFC 过程中残余熔体的分数。
kd	矿物/熔体分配系数。
M_L	在结晶作用中，熔体的质量。
M_c	在结晶作用中，岩浆房的总质量。
n	在带状精炼作用(zone refining)过程中，发生作用的岩石体积数。
P	组成熔体的矿物组合的总分配系数(参见方程[4.9])。
r	在 AFC 过程中，同化作用速率和分离结晶作用的比值。
x	在每一个 RTF 循环中，已结晶的熔体的质量分数。
y	在每一个 RTF 循环中，逃逸的熔体的质量分数。

又和引起蚀变的流体性质密切相关。通常的情况是，隶属 LFE 组(Cs，Sr，K，Rb，Ba，参见图 4.2)的不相容元素是活泼元素，而 HFS 元素为不活泼元素。不活泼元素包括 REE，Sc，Th，Zr，Hf，Ti，Nb，Ta 和 P (Pearce，1983)。此外，过渡金属 Mn，Zn 和 Cu 呈现为活泼元素，尤其在高温条件下(Seewaid and Seyfried， 1990)，而 Co，Ni，V 和 Cr 是不活泼元素。这只是在一般的情况下是有效的。但是也有许多例外的情况的报道。这可以用习惯上认为是比较不活泼元素的 REE 来进行说明。Humphries(1984)的研究表明，REE 的活动性与岩石类型或者变质作用程度之间不存在简单的相应关系。他们强调矿物学和流体性质是主要的控制因素。例如，在蚀变作用过程中，与成分相同的结晶质岩石相比，REE 更容易从玻璃质玄武岩中释放出来，富含卤素或者碳酸盐的成矿热液可能使岩石中的 REE 活化转移，而在水热液的作用下岩石中的 REE 却可能保持稳定。

微量元素活化转移的一个特殊情形是，发生在俯冲下插的大洋板块的脱水作用过程之中，这个过程是产生钙-碱性岩浆的主要机制。Pearce (1983)提出在这种环境中元素 Sr，K，Ba，Th，Ce，P 和 Sm 可能是活泼的元素。

2. 部分熔融作用

地球化学文献常常描述的部分熔融作用过程有两种，它们代表自然过程的极端模式。一种是批式熔融作用，又叫平衡熔融或者平衡部分熔融作用，它描述了在熔体的形成过程中，源区中的熔体不断地与残留固体相发生反应并与之保持平衡，直到由于机械条件的变化促使

熔体以整批的形式从源区抽出为止。另一种是分离熔融作用，也叫 Rayleigh 熔融作用，表示少量熔体一旦形成立即从源区抽出，与之隔绝。因此，在源区中平衡仅仅在熔体和矿物颗粒的表面得到。

对于特定的环境，到底存在哪种部分熔融作用取决于岩浆从源区迁出的能力，这又决定于源区物质的渗透性门限。Wilson(1989)详细地讨论了这个问题。分离熔融作用可能是某些玄武岩质岩浆形成的合适的模式，因为岩浆从地幔源区抽出的物理学模型研究表明非常少量的玄武岩浆能够从它们的源区抽出(McKenzie，1985；O'Nions 和 McKenzie，1988)。较粘性的长英质熔体具有较高的渗透性门限，可能以批式部分熔融作用描述其形成过程更为恰当。值得注意的是熔体抽取的物理学模型按照熔体的体积描述其分数，而化学模型则根据熔体的质量来描述熔体分数。

1) 批式部分熔融作用

某个微量元素在熔体中的浓度 C_L 和它在未熔前的源岩中的浓度 C_o 的关系可用下式表示：

$$C_L/C_o = 1/[D_{RS} + F(1 - D_{RS})] \qquad [4.6]$$

熔体抽出后，残留固体相中的微量元素浓度 C_s 和 C_o 的关系式为：

$$C_s/C_o = D_{RS}/[D_{RS} + F(1 - D_{RS}] \qquad [4.7]$$

其中，D_{RS} 是源区残留固体相的总分配系数(参见方程[4.5])，F 是产生的熔体的分数，又叫部分熔融程度。必须注意的是，残留固体相的分配系数必须以熔体抽出源区时的残留固体矿物组合进行计算。因此，源区岩石在没有部分熔融之前的矿物组合并不影响熔体中的微量元素含量(Hanson，1978)。批式熔融作用方程用起来十分方便直观。然而，如果考虑源区岩石的矿物学特征和每一种矿物对熔体形成的相对贡献，那么批式熔融作用方程就会变得复杂得多了：

$$C_L/C_o = 1[D_o + F(1 - P)] \qquad [4.8]$$

其中，D_o 是源岩的总分配系数；P 是源岩熔融掉的矿物组合的总分配系数；这个矿物组合组成了熔体。P 按照下式计算：

$$P = p_1kd_1 + p_2kd_2 + p_3kd_3 + \ldots \qquad [4.9]$$

其中 p_1 是熔体中矿物 1 的标准重量分数，kd_1 是给定的某个微量元素在矿物 1 和熔体之间的分配系数，其它的以此类推。

若部分熔融作用按照源岩的实际矿物比例进行熔融，方程[4.8]可以简化为：

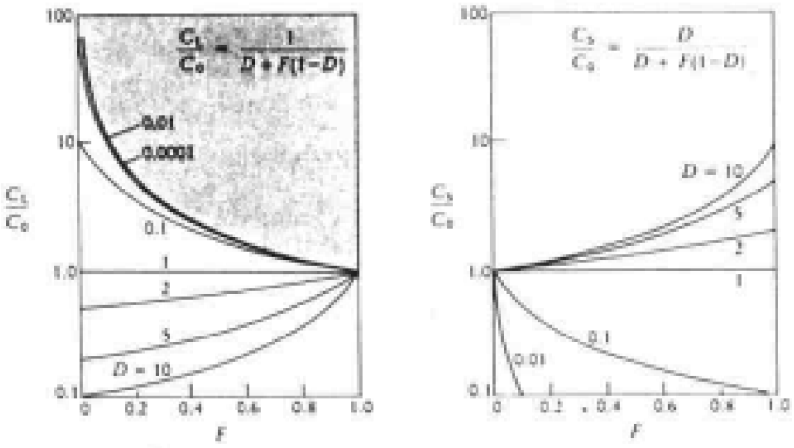
$$C_L/C_o = 1[D_o + F(1 - D_o)] \qquad [4.10]$$

更为复杂的熔融作用的方程也提出来了，如描述在熔融作用过程中，一个固体矿物相的消失和熔体的比例和分配系数随着部分熔融作用的进行不断地变化着的方程(Hertogen 和 Gijbels，1976；Apted 和 Roy，1981)。

以简单的批式熔融方程[4.6]计算为例，考虑了 7 个不同的总分配系数 D，计算不同部分熔融程度 F 的初始熔体相对源岩的微量元素 C_L/C_o 的富集或者亏损情况(图 4.11(a))。对于很小的 D 值，方程[4.6]可以简化为 $1/F$，若给定批式熔融作用的程度，则限定了微量元素富集的范围极限(如图 4.11(a)的阴影区)。若 F 值很小，方程[4.6]可以简化为 $1/D$，标志着熔体中的不相容元素相对于源岩富集的最大极限和相容元素亏损的最大极限。部分熔融程度小的批式熔融作用能够引起两个不相容元素(如一个的总分配系数为 0.1 和另一个为 0.01)的比值发生显著的

变化，但是对更小的 D 值(0.01~0.0001)的两个微量元素，则区别不太显著。

对于不同的 F 和 D 值，与熔体平衡的残留固体中的微量元素的富集和亏损([方程 4.7])的情形如图 4.11(b)所示。从图中可以看出，即使熔融程度很小的批式熔融作用也可导致残余固体相中的不相容元素发生显著的亏损。然而，对于相容元素，小程度的部分熔融产生的熔体的微量元素浓度和源岩相差不大。Cox 等(1979)利用这个关系式，对超镁铁质包体(假定熔体已从其中抽出)作了研究，估算了上地幔中相容元素 Ni 和 Cr 的平均含量。



(a)批式熔融作用 — 熔体　　(b)批式熔融作用—残留体

图 4.11 (a)在批式熔融作用过程中，对于不同的熔融程度F，熔体中的微量元素相对于源岩的富集程度 C_L/C_0。曲线上的数字是不同的总分配系数 D 数值，当熔融程度很小时，相对于源岩，熔体中的相容元素极大的亏损，而不相容元素则富集至最大值 $1/F$。阴影区是不相容元素的富集区。(b)随着熔融程度F的变化，对于不同的分配系数 D 的微量元素在残留固体相中的富集和亏损 C_s/C_0 情况。

2) 分离部分熔融作用

业已提出两种分离部分熔融作用方程，一种只考虑少量单一熔体的形成，另一种考虑通过若干个单一熔体的聚集而形成了的熔体。如果假设在分离部分熔融作用过程中，熔体进入熔体相的矿物比例是按照它们在源岩中的比例，那么对于给定一个熔体增量中的微量元素浓度相对于源岩的比值可用下式表示：

$$C_L/C_0 = (1/D_0)(1 - F)^{(1/D_0 - 1)} \qquad [4.11]$$

其中 F 是已经从源岩中抽出的熔体分数，D_0 是熔融刚刚开始时源岩的总分配系数。残留固体相的方程是：

$$C_s/C_0 = (1 - F)^{(1/D_0 - 1)} \qquad [4.12]$$

熔融进入熔体的矿物相不按照它们在源岩的实际比例，这种熔融作用更为接近天然情况，其方程是：

$$C_L/C_0 = (1/D_0)(1 - PF/D_0)^{(1/P - 1)} \qquad [4.13]$$

以及

$$C_s/C_0 = [1/(1 - F)](1 - PF/D_0)^{1/P} \qquad [4.14]$$

其中 P 是熔融进入熔体中的矿物的总分配系数，按[4.9]式计算。

图 4.12(a)表示，对于不同的 D 值和不同的熔融程度，按照源岩实际矿物比例进行的分离熔融作用(方程[4.11])产生的单一熔体增量中的微量元素浓度相对于源岩的变化。图 4.12(c)给出了放大的兴趣区域(F = 0~0.1)。在熔融程度为 0~10%的范围内，微量元素在熔体中的浓度相对于源岩的变化比批式熔融作用更极端，尽管极限值 $1/D$ 是相同的。

对于熔融程度很小时的分离熔融作用，与熔体瞬时平衡的固体相中的微量元素浓度相对于源岩的变化如图 4.12(d)所示。与批式熔融作用相比，不相容元素的亏损更强烈。

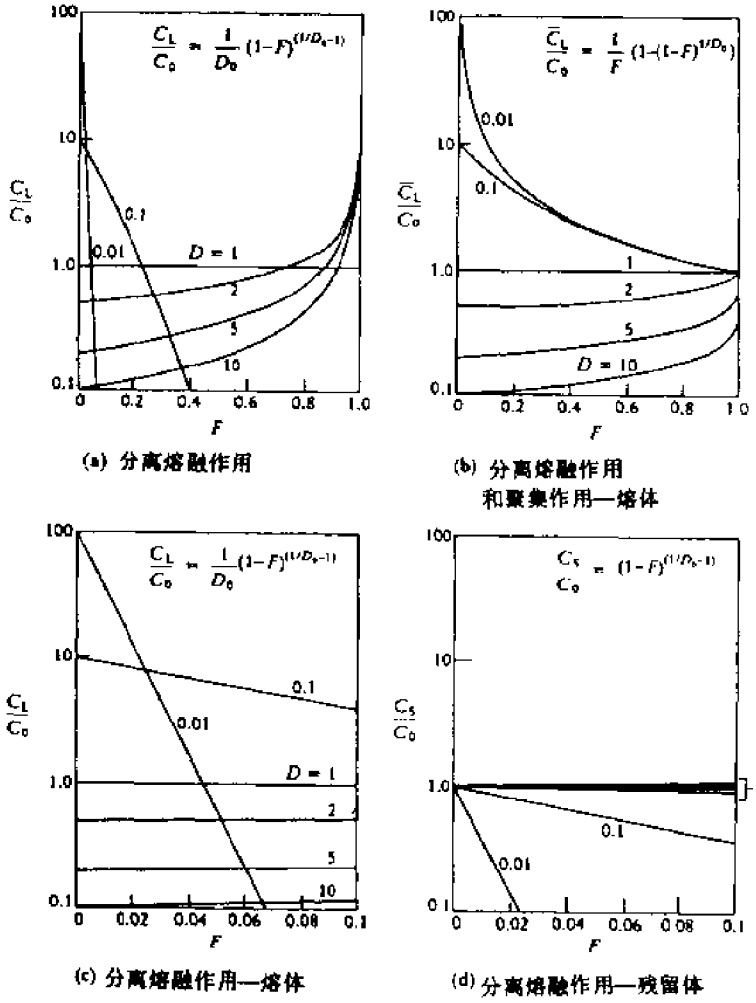


图 4.12 (a)在分离熔融作用过程中，对于不同的总分配系数，微量元素在熔体中的浓度相对于源岩的富集和亏损情况 C_L/C_o 和熔融程度 F 的关系。(b)在分离熔融作用过程中，对于不同的总分配系数，微量元素在熔体中的浓度相对于源岩的富集和亏损情况 C'_L/C_o 和熔融程度 F 的关系。(c)把(a)放大的 F 值为 0 至 0.1 的情况。(d) 对于熔融程度(F=0-0.1)很小时的分离熔融作用，与熔体瞬时平衡的固体相中的微量元素浓度相对于源岩的变化 Cs/Co。

描述若干熔体增量聚集一起形成的熔体的通用方程是：

$$C'_L/C_o = (1/F)[1 - (1 - PF/D_o)^{(1/P)}] \qquad [4.15]$$

其中 C'_L 是某个微量元素在混合熔体中的浓度。如果按源岩的实际矿物比例极限熔融，那么方程[4.15]可以简化为：

$$C'_L/C_o = (1/F)[1 - (1 - F)^{(1/Do)}] \qquad [4.16]$$

分离熔融作用形成的若干个单一熔体增量聚集在一个共同的岩浆房内，其数字模拟结果如图 4.12(b)所示。这种分离熔融作用和批式熔融作用的结果除了相容元素在熔融程度大的时候存在差别外，很难进行区分(与图 4.11(a)比较)。

3. 晶体分离作用

以下我们将考虑三种方式的分离结晶作用：平衡结晶作用、分离结晶作用或 Rayleigh 分离结晶作用和原地结晶作用。

1) 平衡结晶作用

平衡结晶作用过程描述了在结晶作用中所有固体相与熔体之间完全保持平衡。这并不是常见的过程，但是某些镁铁质岩石存在均匀的矿物晶体，说明在某些镁铁质岩浆中的局部范围可能出现平衡结晶作用。微量元素在平衡结晶作用中的分布与平衡熔融作用相反，其方程为：

$$C_L/C_0 = 1/[D + F(1 - D)] \quad [4.17]$$

在这里 C_0 表示母岩浆中的某个微量元素的初始含量，F 是剩余岩浆的分数，D 是分离结晶相的总分配系数。从图 4.11(a)(批式熔融)可以推断微量元素在平衡结晶作用过程中相对初始岩浆的富集和亏损程度，但是在这种情况下读图应该从右往左读。

2) 分离结晶作用或 Rayleigh 分离作用

更常见的情况是矿物晶体结晶之后便和熔体分离开来，微量元素的分布不是平衡的过程。最多仅仅在矿物的表面微量元素或许得到了平衡。所以，分离结晶作用可用 Rayleigh 定律描述。Rayleigh 分离作用描述了矿物形成后立即完全地从熔体中移出这种极端的情况。Rayleigh 分离作用方程是：

$$C_L/C_0 = F^{(D-1)} \quad [4.18]$$

某个微量元素在分离结晶相中的含量相对于初始熔体的富集或者亏损的程度是：

$$C_R/C_0 = DF^{(D-1)} \quad [4.19]$$

相对于初始熔体，某个微量元素在堆积岩的平均富集程度的方程按下式来描述：

$$C_R/C_0 = (1 - F)^{(D-1)} \quad [4.20]$$

Rayleigh 分离作用可用图 4.13(a)表示，说明在不同的 F 值(残余熔体分数)和不同的分配系数 D 值，微量元素在熔体的浓度相对于初始熔体的富集或者亏损情况。对于不相容元素，Rayleigh 分离作用和平衡结晶作用的差别很小，其差异直到岩浆结晶了 75%时才显示出来，此时从物理学角度看，矿物晶体与熔体的充分分离就非常困难了。不相容元素的极限情形是 $D = 0$，这

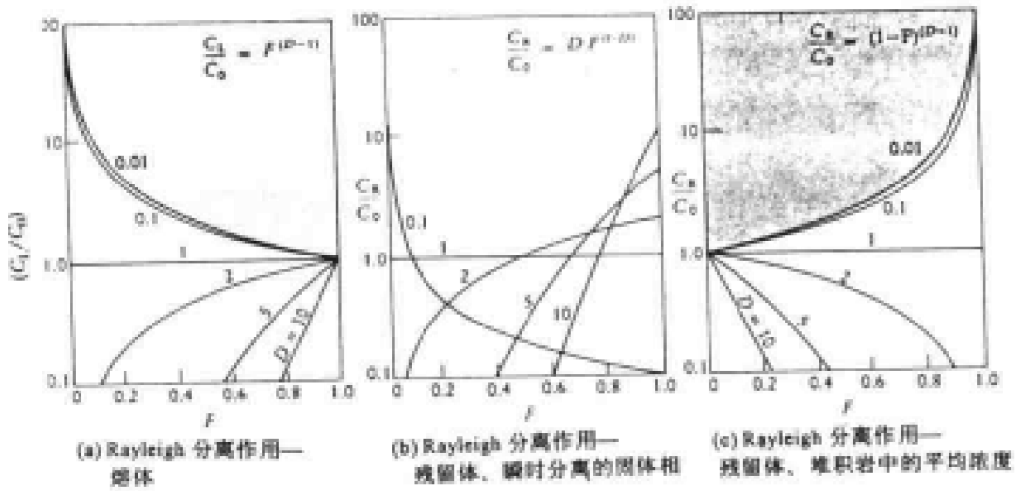


图 4.13 (a)在 Rayleigh 分离作用过程中，对于不同分配系数的微量元素在残余熔体中的浓度相对于初始熔体的变化 C_L/C_0 和残余熔体分数 F 之间的关系。C_L/C_0 的极限值为 $1/F$，阴影区是不可能的数值。(b)微量元素在瞬时分离的固体相中的浓度相对初始熔体的浓度变化 C_R/C_0 和残余熔体分数 F 及总分配系数的关系。(c)微量元素在堆积岩中的平均浓度相对初始熔体的变化 C_R/C_0 和残余熔体分数 F 及总分配系数的关系。图(a)至(c)应该从右往左读，这是因为随着分离结晶作用的进行，F 值不断地减小。

时 $C_L/C_0 = 1/F$，这对平衡结晶作用也是一样的。因此，分离结晶作用不可能使得不相容元素在残余熔体中的富集程度超过这一点。Rayleigh 分离作用在改变两个不相容元素的比值方面不如批式熔融作用那么见效，因为 $D = 0.1$ 和 0.01 的曲线非常接近(图 4.13(a))。但是，分离结晶作用使相容元素从熔体的分离却比平衡结晶作用要快得多。

在分离结晶作用过程中，微量元素在瞬时的分离矿物相的浓度相对于初始熔体的变化如图 4.13(b)所示。由方程[4.20]给出的微量元素在堆积岩中的平均浓度相对于初始熔体的变化如图 4.13(c)所示。随着分离结晶作用的进行，相对于初始熔体，分离矿物相的不相容元素的浓度不断减小，而相容元素增加。

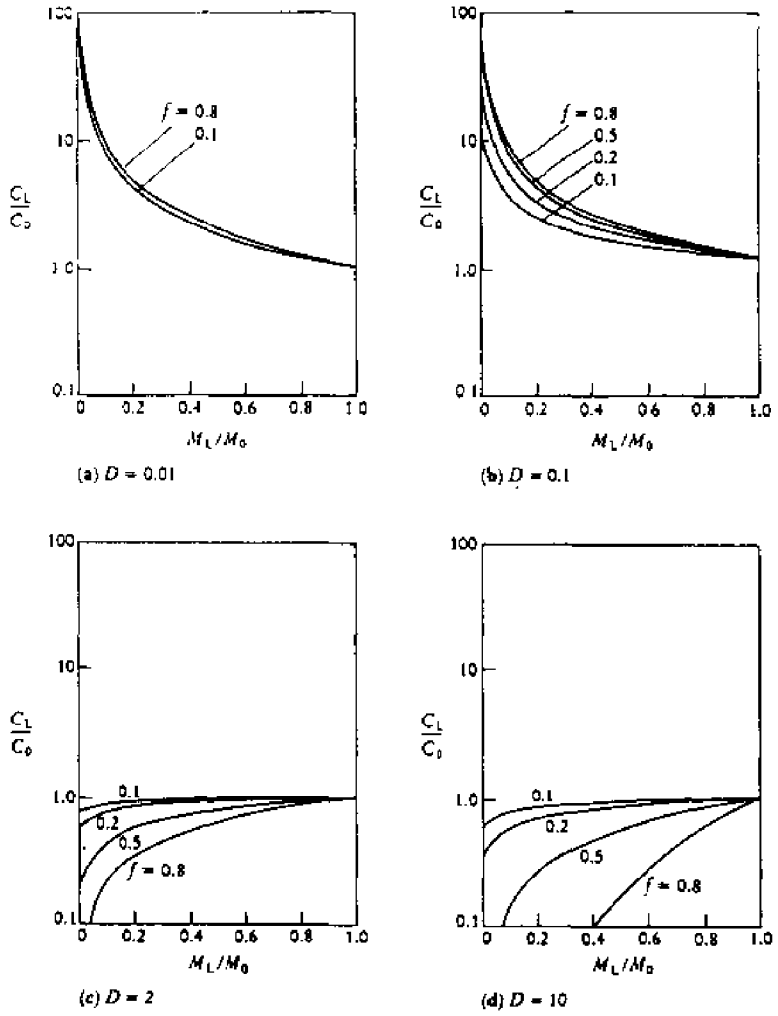


图 4.14(a)-(d)表示在原地结晶作用过程中，微量元素在熔体中的浓度相对于熔体的变化(C_L/C_0)作为残余熔体分数(M_L/M_0是熔体的质量和岩浆房的质量的比值)、总分配系数(D=0.01，0.1，2，10)和附着在固结带中岩浆的分数(f=0.1，0.2，0.5，0.8)的函数。

当然，岩浆的实际结晶作用的情况可能介于平衡结晶作用和分离结晶作用之间，这两种作用可视为极限的情形。

3) 原地结晶作用

在过去的十多年，出现了许多关于发生在岩浆房内的结晶作用和晶体与熔体分离的新概念。矿物晶体通过重力作用和熔体发生分离的观点遭到了强烈批评，这种重力分离作用可能只发生在超镁铁质熔体中。现在人们一般认为结晶作用发生在岩浆房的围壁附近，分离结晶

作用被认为是原地过程，残余熔体从熔体糊中移出，而不是相反；固结带从岩浆房边缘开始，不断向岩浆房内部迁移，直到结晶作用结束为止。

Languir(1989)推导了描述原地结晶作用过程中微量元素分配方程。为了便于与分离结晶作用和破坏结晶作用的效应进行对比，下面给出的方程是个特殊情况，即在固结带中没有被捕获的熔体：

$$C_L/C_0 = (M_L/M_0)^{f(D-1)/[D(1-f)+f]} \qquad [4.21]$$

其中 M_0 是岩浆房的初始岩浆质量； M_L 是熔体的质量。所以，M_L/M_0 比值相当于 F，即平衡和分离结晶作用中的残余熔体分数。f 是附着到固结带上的熔体分数，它又可返回岩浆房。方程[4.21]在形式上与 Rayleigh 分离结晶作用方程相似，只是指数相更复杂一些罢了。

对于不同的返回岩浆房的熔体分数(f = 0.1~0.8)和四个不同的分配系数，原地结晶作用对微量元素在熔体中的浓度相对于母熔体浓度的变化(C_L/C_0)的影响如图 4.14(a)~4.14(d)所示。原地结晶作用和 Rayleigh 分离结晶作用之间的主要差别可以通过比较图 4.14 和 4.13(a)看出来。f = 1.0 的极限情况，就是 Rayleigh 分离结晶作用。在低的 f 值情况下，不相容元素的富集和相容元素的亏损对于原地结晶作用来说，远远不及 Rayleigh 分离结晶作用那么剧烈。

4. 混染作用

围岩对岩浆的混染作用引起岩浆的化学成分的变化已被许多地质现象所证实，尤其对于侵入岩更为显著，例如在侵入岩的边缘相中常见有斑杂状构造和围岩的捕虏体。其中最为重要的混染作用机制有 AFC 过程和带状精炼作用(zone refining)。

1) AFC 过程

Bowen(1928)首先提出了岩浆同化围岩作用起因于岩浆分离结晶作用过程中释放的潜热致使围岩发生熔融(参考第三章的第三节)。DePaolo(1981b)和 Powell(1984)推导出描述 AFC 过

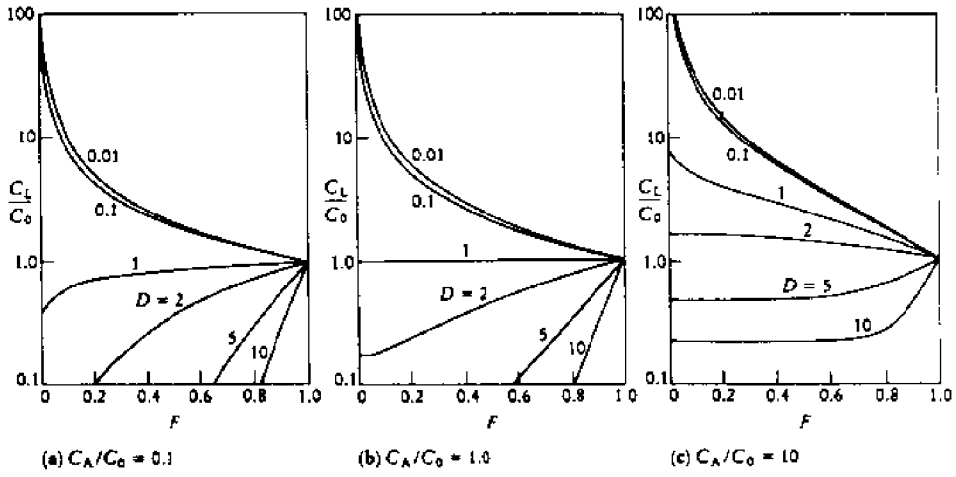


图 4.15(a)~(c)在同化作用和分离结晶作用(AFC)过程中，微量元素在熔体中的浓度相对于母岩浆的浓度变化(C_L/C_0)是残余熔体分数(F)和该元素在被同化的围岩中的浓度和母岩浆中的浓度比值(C_A/C_0 = 0.1、1.0、10)和总分配系数(D=0.01，0.1，1，2，5，10)的函数。同化作用速率和分离结晶作用速率之比是 0.2。

程中微量元素在熔体的浓度相对于其母熔体的浓度变化方程。然而，值得注意的是，很难识别 AFC 过程，要求岩浆和围岩之间的微量元素含量存在显著差异(Powell，1984)。若 r 和 D 为常数，那么存在下面的方程：

$$C_L/C_0 = f^{-1} + r/(r-1+D)(C_A/C_0)(1-f^{-1}) \qquad [4.22]$$

其中 r 是同化作用速率和分离结晶作用速率之比，C_A 是微量元素在被同化的围岩中的浓度。f 可用以下关系式描述：

$$f = F^{-(r+1+D)/(r-1)}$$

其中 F 是残余岩浆的分数，D 是总分配系数。

图 4.15 和 4.16 表示两种不同的同化作用相对于分离结晶作用速率($r = 0.2$ 和 $r = 0.8$)和三种不同的微量元素在围岩中的浓度相对于母岩浆的浓度比值(C_A/C_o)和不同的 D 值情况下，微量元素在熔体中的浓度相对于母岩浆的浓度变化。

当同化作用相对分离结晶作用的速率不大时($r = 0.2$)，不相容元素的行为与 Rayleigh 分离结晶作用相似。相容元素的亏损不显著，尤其是当微量元素在被同化的围岩中的浓度比初始岩浆高的时候(4.15(c))，尽管对于在小程度的分离结晶作用之后，对于非常相容元素浓度水平变化不大。

当同化作用速率高($r = 0.8$)和微量元素相对母岩浆的浓度小的时候(图 4.16(a))，不相容元素得到富集，不相容元素和强不相容元素之间发生了明显的分离，相容元素强烈亏损。由于微量元素在被同化的围岩中的浓度比母岩浆高时，富集程度增加，甚至相容元素也得到富集(图 4.16(c))。

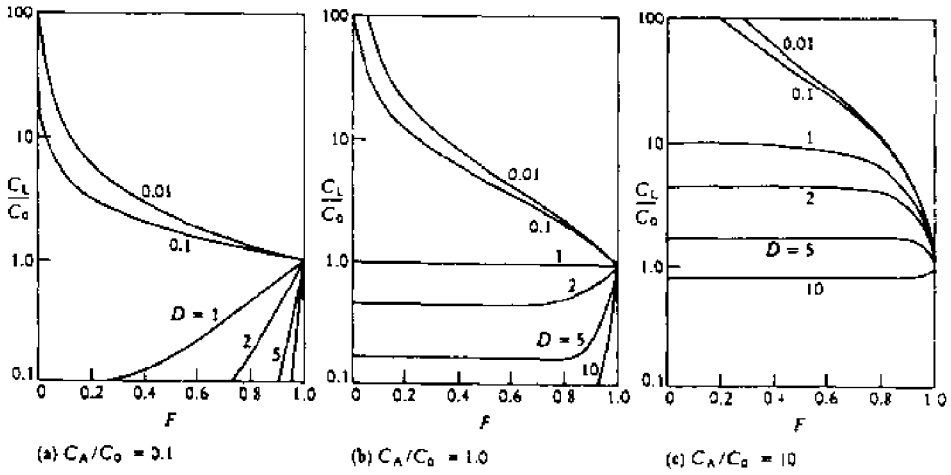


图 4.16(a)–(c)在同化作用和分离结晶作用(AFC)过程中，微量元素在熔体中的浓度相对于母岩浆的浓度变化(C_L/C_o)是残余熔体分数(F)和该元素在被同化的围岩中的浓度和母岩浆中的浓度比值($C_A/C_o = 0.1$，1.0，10)和总分配系数(D=0.01，0.1，2，5，10)的函数。同化作用速率和分离结晶作用速率之比是 0.8

2) 带状精炼作用(Zone refining)

在上节谈到的部分熔融作用，业已指出批式熔融作用和 Rayleigh 熔融作用代表了天然熔融过程的极端模式。真实的情况可能是：熔体既不是立即从源区迁出，也不是完全不活动地保留在源区，而是介于两种端元模式之间。熔体按照一定速度迁移，不断地与所通过的介质发生反应(Richter，1989)。在熔体沿着一定路径穿过未熔融的介质的过程中，熔体中的微量元素可能得到进一步富集，尤其是不相容元素。

这一过程的可能机制是带状精炼作用(Harris，1974)。这和冶金工业过程相似，在这个过程中过热岩浆在其运移过程能够消耗几倍于其体积的固态物质，因而更加富集了不相容元素。带状精炼作用致使某个微量元素富集的作用方程是：

$$C_L/C_o = 1/D - [1/D - 1]e^{-nD} \qquad [4.23]$$

其中 n 是已与熔体反应的相当岩石体积倍数。当 n 非常大时，方程右边可简化为 $1/D$。然而，

在自然界中，带状精炼作用进行到什么样的程度还是有争论的课题，因为大规模地连续提供过热的熔体的可能性不大。

图4.17描述了带状精炼作用促使某个微量元素在熔体中的浓度相对于它的初始浓度的变化和消耗的岩石体积数之间的关系。当 n 约为 200 时，$D = 2.0$ 的相容元素的最大富集可达 $1/D$；但是对于不相容元素($D \approx 0.01$–0.1)，甚至在 1000 倍于岩石体积之后仍然不能达到最大的富集。

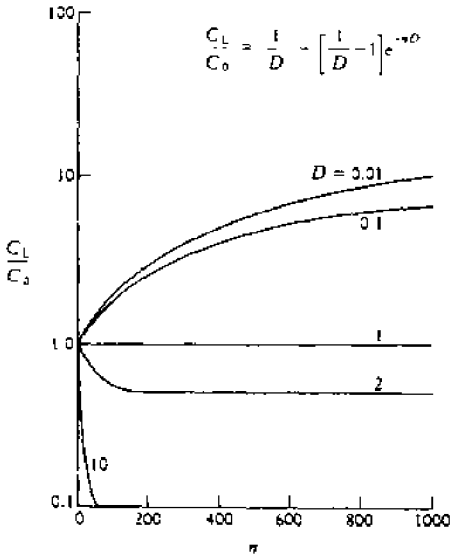


图 4.17 在带状精炼作用过程中，相对于母熔体，某个微量元素在熔体中的富集(C_L/C_o)作为岩石体积数(n)和总分配系数的函数。

5. 动力学模型

1) 动力学熔融作用

为了改进早期的部分熔融作用的“静态”模式，Languir 等(1977)提出了一个包括若干个连续发生的部分熔融作用的过程模式。这个模式的主要特征是熔体从源区的抽取不完全，源区总是包含着熔体和残留相的混合体。他们建议用这种模式解释大西洋洋中脊的 Famous 区域的 REE 型式的变化。

2) RTF 岩浆房

O'Hara(1977)以及 O'Hara 和 Matthews(1981)试图利用动力学方法评价岩浆房过程，提出了一个模式，描述微量元素周期性被补充(Replenished)，又周期性被迁出(Trapped)，连续地发生分离结晶作用的岩浆房(Fractionated)(简称为 RTF)。他们提出了一个岩浆房的寿命周期是由一系列的循环所组成，每个循环包括四个阶段：分离结晶作用、岩浆喷发作用、围岩混染作用和岩浆再补充。经过了若干个循环之后形成的稳定态的熔体中的微量元素浓度和它在补充岩浆的浓度之比(ssC_B/C_o)可用下式来表示：

$$ssC_B/C_o = [(x+y)(1-x)^{D-1}]/[1-(1-x-y)(1-x)] \qquad [4.24]$$

其中 x 是每个循环中已结晶的熔体的质量分数，y 是每个循环中逃逸的熔体的质量分数，D 是总分配系数，并且 x，y，D 在岩浆房的寿命内保持不变。图 4.18 表示不同的几个 D 值情况下，ssC_B/C_o 和 x 的关系。

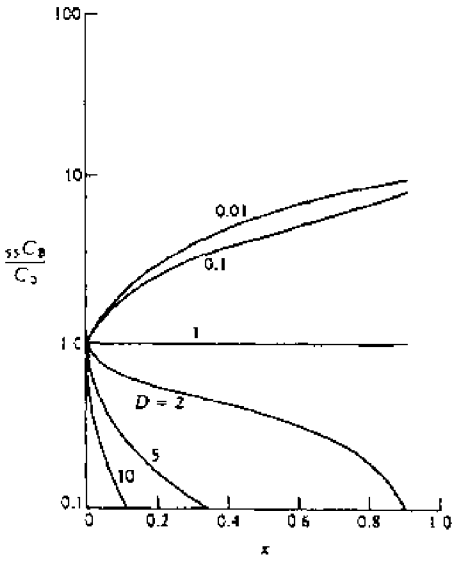


图 4.18 在 RTF 岩浆房中，经历了几个循环之后，每个微量元素在稳定态熔体中的浓度和它在补充岩浆中的浓度之比 ssC_B/C_o 是每个周期中已结晶的熔体分数(x)和总分配系数(D)的函数。这里的曲线表示当 y=0.1 时，每个循环中逃逸的熔体质量分数是 0.1。在较高的 y 数值处，不相容元素的富集作用将减小。

在 $x+y=1$ 的特殊情况下，即岩浆房被抽空，那么：

$$ssC_B/C_o = (1-x)^{D-1} \qquad [4.25]$$

这就是 Rayleigh 分离结晶作用方程。当 $D = 0$ 时，即对于一个完全不相容元素，存在：

$$ssC_B/C_o = 1 + x/y \qquad [4.26]$$

方程[4.26]表示该元素所能获得的最大富集程度。

Hagen 等(1990)提出 RFT 过程是连续的，而不像 O'Hara 等(1981)认为的一系列循环，他们的文章包括了一个描述这两个模式的 FORTRAN 77 源程序。

6. 沉积过程

沉积岩的微量元素浓度受物源区岩石类型、风化作用、成岩作用、沉积分选和元素的溶液地球化学性质等多种因素控制。微量元素的最高浓度存在于富含粘土的沉积岩之中，已经有许多研究集中到这些岩石上。选择微量元素研究可以用于识别特殊的地球化学过程和沉积岩的物源区。在这方面，最主要的元素是 REE，Th，Sc 以及 Cr 和 Co。这些元素在海水和河水中的浓度非常低，在海洋中存留时间短，元素比值不受成岩作用和变质作用影响。因此，它们可以代表被搬运来的沉积岩的陆源组分，反映了物源区的地球化学特征。

其它元素的溶解度较大，例如，Fe，Mn，Pb 和 Cr 在成岩作用过程中是活泼的。Cs，Rb 和 Ba 在风化作用中被固定住了，但 Sr 却被淋滤掉了。像 Zr，Hf 和 Sn 这样的不活泼的元素可能是按照颗粒的大小机械性地分布，受沉积岩中重矿物的含量控制。

第三节 稀土元素(REE)

稀土元素是最有用的微量元素，在火成岩、沉积岩和变质岩石学研究中具有重要的作用。REE 是指原子序数为 57 号 La 至 71 号 Lu 的镧系元素(表 4.5)。另外，有时也包括 39 号 Y，它的离子半径与 Ho 相似。通常把原子序数较小的稀土元素(La~Eu)叫轻稀土元素(LREE)，而

表 4.5 稀土元素(REE)

原子序数	元素	元素符号		八次配位的离子半径*
57	镧	La	La^{3+}	1.160
58	铈	Ce	Ce^{3+}	1.143
			Ce^{4+}	0.970
59	镨	Pr	Pr^{3+}	1.126
60	钕	Nd	Nd^{3+}	1.109
61	钷	Pm		自然界不存在
62	钐	Sm	Sm^{3+}	1.079
63	铕	Eu	Eu^{3+}	1.066
			Eu^{2+}	1.250
64	钆	Gd	Gd^{3+}	1.053
65	铽	Tb	Tb^{3+}	1.040
66	镝	Dy	Dy^{3+}	1.027
67	钬	Ho	Ho^{3+}	1.015
68	铒	Er	Er^{3+}	1.004
69	铥	Tm	Tm^{3+}	0.994
70	镱	Yb	Yb^{3+}	0.985
71	镥	Lu	Lu^{3+}	0.977
39	钇	Y	Y^{3+}	1.019

*注：引自 Shannon(1976)，单位是埃(10^{-10}m)。

将原子序数较大的稀土元素(Gd~Lu)叫重稀土元素(HREE)。也有些学者把镧系元素分成三组：轻稀土元素 LREE(La~Nd)、中稀土元素 MREE(Sm~Ho)和重稀土元素 HREE (Er~Lu)。

一、REE 的化学特征

REE 具有十分相似的化学和物理性质。在自然界，REE 常呈稳定的+3 价离子，其离子半径也非常相似。尽管如此，随着原子序数的增大，REE 的离子半径呈现逐渐减小的趋势(镧系收缩现象)，致使它们的化学行为存在某些差异。表 4.5 列出了八次配位的稀土元素离子半径数值，从中可以看出其系统性的变化。稀土元素离子半径和化学行为的这些细微的差别是造成许多成岩作用过程中轻重稀土元素发生分馏的内在原因。在地球化学中，正是利用了稀土元素的分馏特征来讨论一套岩石的成因，研究成因过程。

少数稀土元素除了+3 价外，还有其它氧化价态，但是具有地球化学意义的只有 Ce^{4+}和 Eu^{2+}。与相应的+3 价离子相比， Ce^{4+}的半径变小，Eu^{2+}却增大(表 4.5)。

二、REE 数据的处理

为了消除元素的奇偶效应(Oddo-Harskin 法则)，通常利用一个共同的参照标准 REE 数据对岩石(或者矿物)样品的 REE 含量数据进行标准化。最常用的参照标准是球粒陨石。选择球粒陨石作为参照标准的原因是，一般认为它可以代表太阳系的相对没有分异的样品，可以作为初始核合成的定年的样品。然而，太阳系的 REE 丰度变化非常大，因为原子核的稳定性存在差异。具有偶数原子序数的稀土元素比原子序数为奇数的要稳定，因此前者的丰度也较高。这样在成分-丰度图解上就展现出锯齿状图形型式(图 4.19)。天然岩石样品同样也具有这种型

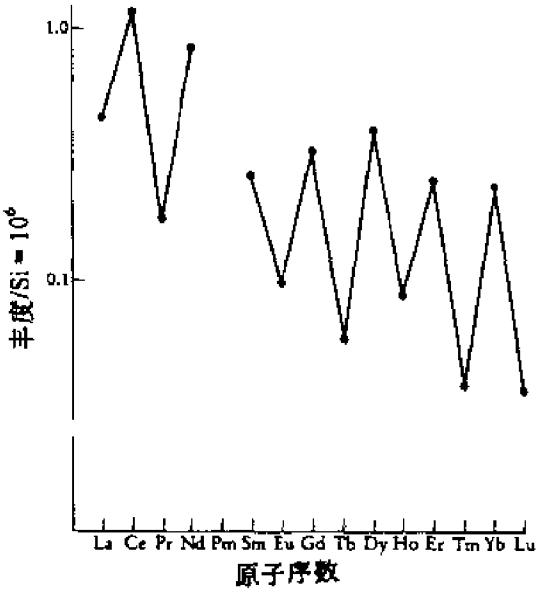


图 4.19 太阳系的 REE 丰度(对数尺度)对原子序数的关系图解。数据取自 Anders and Ebihara (1982)，对 $Si=10^6$ 个原子进行了标准化。原子序数为偶数的元素的丰度比奇数的元素高。

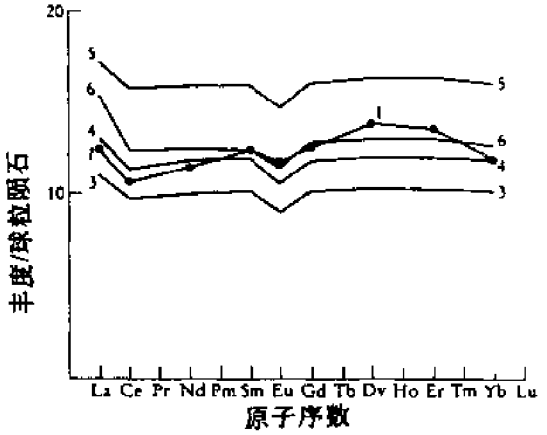


图 4.20 球粒陨石标准化的太古界拉斑玄武岩的 REE 型式。样品数据 Rollinson (1983，11)。用五个不同的标准化数据对样品进行标准化。图中的数字表示表 4.5 中相应的标准化数据。

式的 REE 特征。因此，球粒陨石标准化具有两个重要作用。首先，可以消除原子序数为奇数和偶数的 REE 间的丰度变化，使成分-丰度曲线得到平滑；其次，可以识别岩石样品相对球粒

陨石的 REE 分馏情况。标准化后的 REE 数据和比值常用下标 N 表示，如 Ce_N 和$(La/Yb)_N$等。

利用球粒陨石对天然样品进行标准化(样品的 REE 丰度除以球粒陨石相应的 REE 丰度数值)，得到的比值再以 10 为底取对数；以此对数值为纵坐标以及对原子序数为横坐标作图，连接每个投影点，便得到样品的 REE 型式图解。有时称这种图解为 Masuda-Coryell 图解，因为他们最先提出 REE 的这种表示方法(Masuda，1962；Coryell 等，1963)。大量研究表明，岩石的 REE 型式具有重要的岩石学意义，可以从 REE 型式的形状探索岩石的成因和演化的信息。

Eu 的投影位置经常偏离由相邻元素所确定的曲线趋势(图 4.20)，出现了铕的异常。若 Eu 的投影点位于曲线趋势之上，叫正铕异常；反之，叫负铕异常。Eu 异常可按照下面公式进行计算：

$$\delta Eu = 2Eu_N / (Sm_N + Gd_N)$$

若δEu 大于 1，表示 Eu 具有正异常；δEu 小于 1，说明 Eu 具有负异常。Taylor 和 McLenan (1985) 建议用几何平均值计算 Eu 异常，即：

$$\delta Eu = \frac{Eu_N}{\sqrt{Sm_N \cdot Gd_N}}$$

表 4.6 用来进行标准化的球粒陨石的 REE 丰度(ppm)

分析方法	NAA	NAA	IDMS	IDMS	IDMS	IDMS	IDMS	原始地幔值
被分析的球粒陨石	复合的	复合的	Leedey	复合的	平均CI	平均CI	平均CI	
资料来源*	1	2	3	4	5	6	7	8
La	0.340	0.330	0.3780	0.3290	0.24460	0.3100	0.3670	0.7080
Ce	0.910	0.880	0.9760	0.8650	0.63790	0.8080	0.9570	1.8330
Pr	0.121	0.112			0.09637	0.1220	0.1370	0.2780
Nd	0.640	0.600	0.7160	0.6300	0.47380	0.6000	0.7110	1.3660
Sm	0.195	0.181	0.2300	0.2030	0.15400	0.1950	0.2310	0.4440
Eu	0.073	0.069	0.0866	0.0770	0.05802	0.0735	0.0870	0.1680
Gd	0.260	0.249	0.3110	0.2760	0.20430	0.2590	0.3060	0.5950
Tb	0.047	0.047			0.03745	0.0474	0.0580	0.1080
Dy	0.300		0.3900	0.3430	0.25410	0.3220	0.3810	0.7370
Ho	0.078	0.070			0.05670	0.0718	0.0851	0.1630
Er	0.020	0.200	0.2550	0.2250	0.16600	0.2100	0.2490	0.4790
Tm	0.032	0.030			0.02561	0.0324	0.0356	0.0740
Yb	0.220	0.200	0.2490	0.2200	0.01651	0.2090	0.2480	0.0480
Lu	0.034	0.034	0.0387	0.0339	0.02539	0.0322	0.0381	0.0737
Y							2.1000	

*注：1-Wakita 等(1971)；2-Haskin 等 (1968)；3-Masua 等 (1973)；4-Nakamura (1974)；5-Evensen 等(1978)；6-Boynton(1984)；7-Taylor 等 (1985)；8-McDonough 等(1991)。

1. 球粒陨石标准化及其问题

不幸的是球粒陨石的成分变化很大，其 REE 丰度同样存在明显的变化(Boynton，1984)这样就出现了许多不同的球粒陨石 REE 标准化数值(表 4.6)，到目前为止也没有一个完全被公认的标准化数据。影响这些数据的质量的因素有两个，即：分析方法和球粒陨石类型。一些学者用“平均的球粒陨石”数据，而另一些作者选择 C1 球粒陨石代表初始太阳系核的成分。

我们建议利用 Boynton(1984)推荐的球粒陨石 REE 数据作为标准化数值，以便于 REE 型式的对比。如果读者有自己的偏爱，不妨注明所采用的标准化数据的来源。

2. 选用一套标准化数值

图 4.20 展现了太古界拉斑玄武岩典型的平缓的 REE 型式。由于采用的标准化数据的不同(表 4.6)，REE 型式的位置，甚至形状都有差别。可见选择一个合适的标准化数据的重要性了。从图 4.20 可以看出，Boynton(1984)和 Nakamura(1974)的标准化数据较为合适，用他们的数据进行标准化所获得的 REE 型式也十分接近。

3. REE 比值图解

REE 型式的分馏程度可以用一个轻稀土元素(如 La 或者 Ce)的浓度和一个重稀土元素(Yb 或者Y)的比值来表示，求比值前这两种元素均进行了球粒陨石标准化。通常用比值$(La/Yb)_N$对Ce_N或Yb_N作双变量协变图解，从而说明随着 REE 含量的变化，轻重 REE 分馏的程度。对于每一个 REE 型式，都可以构筑类似的图解，例如说明轻稀土元素分馏程度的$(La/Sm)_N$对Sm_N图解，了解重稀土元素分馏程度的$(Gd/Yb)_N$对Yb_N图解，和认识 Eu 异常的$(La/Sm)_N$对δEu 的图解。

4. 沉积岩的 NASC 标准化

大量观察表明，全球范围内大陆地台区细粒沉积岩的许多元素丰度十分相似。这一"平均沉积岩"通常用来进行沉积岩 REE 含量的标准化。一般利用北美页岩成分(NASC)作为标准化数据。Gromet 等推荐的数值列于表 4.7 的第五栏。目前，常用欧洲页岩(Haskin 和 Haskin，1966)和太古界后平均澳大利亚沉积岩(McLennen，1989)代替 NASC，作为沉积岩 REE 丰度的

表 4.7 用于沉积岩 REE 标准化的标准沉积岩成分(ppm)

	NASC	NASC	NASC	NASC	NASC	ES	PAAS	上部地壳	典型海水 (10^{-12} mol kg^{-1})	河水 (10^{-12} mol kg^{-1})
资料来源*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
La	39.000	32.000	32.000	31.100	31.100	41.100	38.200	30.000	20.800	425.0
Ce	76.000	70.000	73.000	66.700	67.033	81.300	79.600	64.000	9.640	601.0
Pr	10.300	7.900	7.900			10.400	8.830	7.100		
Nd	37.000	31.000	33.000	27.400	30.400	40.100	33.900	26.000	21.100	365.0
Sm	7.000	5.700	5.700	5.590	5.980	7.300	5.550	4.500	4.320	80.4
Eu	2.000	1.240	1.240	1.180	1.253	1.520	1.080	0.880	0.823	20.7
Gd	6.100	5.210	5.200		5.500	6.030	4.660	3.800	5.200	83.5
Tb	1.300	0.850	0.850	0.850	0.850	1.050	0.774	0.640		
Dy					5.540		4.680	3.500	5.610	97.9
Ho	1.400	1.040	1.040			1.200	0.991	0.800		
Er	4.000	3.400	3.400		3.275	3.550	2.850	2.300	4.940	64.6
Tm	0.580	0.500	0.500			0.560	0.405	0.330		
Yb	3.400	3.100	3.100	3.060	3.113	3.290	2.820	2.200	4.660	51.7
Lu	0.600	0.480	0.480	0.456	0.456	0.580	0.433	0.320		
Y		27.000				31.800	27.000	22.000		

*注：1-Haskin 等(1966)；2-Haskin 等(1966)；3- Haskin 等(1968)；4-Gromet 等(1984)；5- Gromet 等(1984)；6- Haskin 等(1966)；7-McLenenan(1989)；8-Taylor 等(1981)；9-Elderfield 等(1982)；10-Hoyle 等(1984)。

标准化数值。一些作者把沉积岩 REE 的平均丰度作为大陆上地壳的 REE 含量。这假设了沉积过程促使已在火成岩的形成过程中发生分馏的 REE 再一次均一化。因此，可以用平均大陆上地壳的数值代替页岩作为标准化数值(表 4.7，第 8 栏)。

相对于球粒陨石，NASC 的 LREE 高约 100 倍，HREE 高近 10 倍，并具有小的负 Eu 异常(图 4.21) 。利用 NASC 进行标准化，可以了解沉积岩的特征，认识特定元素的微小的富集和亏损情况。

5. 岩石的标准化

有些作者偶尔利用一个岩套中某个样品对其它岩石样品进行标准化，以期了解它们的相对变化。若测得岩石中矿物的 REE 含量，便可以将它们对全岩进行标准化，这是十分有用的。对于火山岩来说，用斑晶矿物对基质成分进行标准化，便可获得矿物/熔体的分配系数(参见本章第四节)。

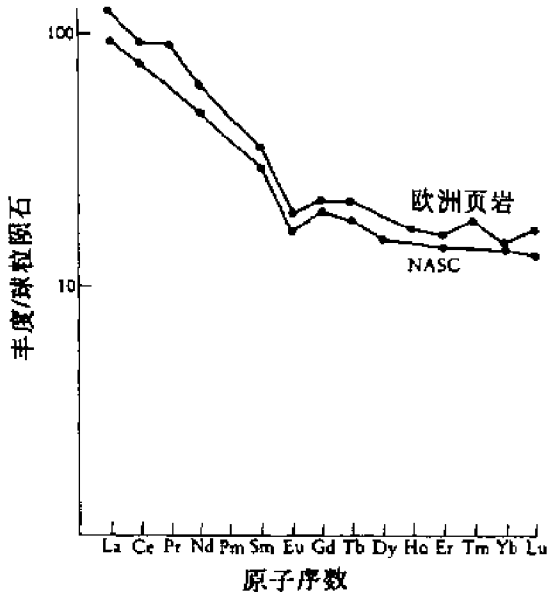


图 4.21 北美页岩(NASC)和欧洲页岩的球粒陨石标准化型式。数据取自表 4.7 的第 5 和第 6 栏，球粒陨石标准化数据取自表 4.6 的第 4 栏。

三、REE 型式的解释

通常认为 REE 为最不易溶解的微量元素，它们在低级变质作用、风化作用和热液蚀变作用中保持相对的不活泼性。例如，Michard (1989)的研究表明，通过岩石的热液流体中的 REE 含量比岩石的 REF 含量要低 500 万倍到 100 万倍。因此，热液活动对岩石的 REE 地球化学不会造成重大的影响，除非水/岩比值非常高。然而，正如 Humphries(1984)的评论强调的那样，REE 并非完全不活泼的，所以在解释强烈蚀变的岩石或者高级变质岩石的 REE 型式时，应该特别谨慎。不过，那些蚀变轻微的岩石的 REE 型式可以代表未蚀变的原岩的 REE 特征，可信度的大小可以从 REE 型式的峰的意义、波谷变化和斜率的大小进行判断。

1. 火成岩的 REE 型式

火成岩的 REE 型式受控于源岩的 REE 地球化学和岩浆演化过程中矿物-熔体的平衡。在这里我们用定性的方法描述了岩浆演化过程中单个矿物对 REE 分馏所起的作用，包括在部分熔融作用或者随后的分离结晶作用。在第四节，我们讨论了这种方法的定量化及其在一般微量元素中的应用。根据 REE 在主要造岩矿物中的分配系数(表 4.1 到表 4.3)和图 4.8 至图 4.10，可以进行一些合理的推测。

铕异常主要受控于长石，尤其在长英质岩浆中，因为二价的 Eu 可以被斜长石和钾长石所容纳，而三价的 REE 却是不相容的。因此，在分馏结晶作用中长石从长英质岩浆分离出来或者在部分熔融作用中长石残留在源区，必然引起熔浆中 Eu 的负异常。另外，普通角闪石、榍石、单斜辉石、斜方辉石和石榴石等在某种程度上也会引起长英质熔体的 Eu 异常，但是它们的作用与长石相反，造成正铕异常。

相对于 LREE 和 HREE，MREE 的相对富集主要受控于普通角闪石。这也可以从图 4.4 的分配系数投影图中得到证实。在长英质和中性熔浆体系中，普通角闪石对 REE 是相容的，并在 Dy 和 Er 之间具有最高的分配系数值。如此之大的分配系数值意味着甚至中等含量的普通角闪石(20%~30%)可能也占据了这个范围元素总分配系数的主导地位，对 REE 型式的形状起决定性的影响。单斜辉石同样拥有这种效应，但是它的分配系数值没有角闪石那么大。同样，榍石对岩石的 REE 型式也有相似的影响，只不过它在岩石中的含量太低，对 REE 型式的影响常被其它主要矿物所掩盖。

LREE 相对于 HREE 的分馏可能是由于橄榄石、斜方辉石和单斜辉石的存在所引起的，因为这些矿物的分配系数从 La 到 Lu 增大了 1 个数量级。然而，在玄武质和安山质熔体中，REE 对这些矿物都是不相容的，所以只发生了轻度的分馏。

HREE 相对于 LREE 的极度亏损可能因为源岩存在石榴石之故，因为 REE 在石榴石中的分配系数变化很大。在玄武岩质熔体中，Lu 在石榴石中的分配系数比 La 高 1000 倍。长英质熔体中，这种效应虽然仍很明显，但不及玄武岩质熔体那么极端。在长英质熔体中普通角闪石也可造成 LREE 相对于 HREE 有显著的富集，但是在程度上没有石榴石那么大。

在长英质熔体中，榍石、锆石、褐帘石、磷灰石和独居石等副矿物对 REE 型式影响较大，虽然副矿物在岩石中的含量很低(常小于 1%)，但是它们的分配系数数值非常大，必然对岩石的 REE 型式起很大的控制作用。锆石的效应和石榴石相似，将造成 HREE 亏损；榍石和磷灰石将引起 MREE 亏损，而独居石和褐帘石引起 LREE 亏损。

2. 海水及河水的 REE 型式

REE 溶液地球化学是 REE 络合物类型、REE 滞留在海洋中的时间和水的氧化势能的函数。Brookins(1989)较好地评述了这个问题。REE 在河水和海水中的含量极其低(表 4.6)，因为它们主要以颗粒物质形式搬运的。当用页岩进行标准化时可以看出，海水的 REE 浓度比页岩低 6 个~7 个数量级，河水较海水高约 1 个数量级。

大洋水的 REE 含量资料提供了关于河水、热液喷气和风化物源输入大洋的信息(Elderfield，1988)。在页岩标准化 REE 型式图中(图 4.22)，海水的 REE 浓度趋向于从 LREE 到 HREE 逐渐增大的趋势，经常有较大的负 Ce 异常(Elderfield and Greeves，1982)。这个异常可表示为 Ce/Ce*，其中 Ce*是基于 La 和 Pr 或者 La 和 Nd 内插的 Ce 数值，即：

$$Ce/Ce^* = 2Ce_N/(La_N + Pr_N) = 3Ce_N/(2La_N + Nd_N)$$

Ce 异常的出现与 Ce^{3+}氧化成 Ce^{4+}有关，Ce^{4+}以 CeO_2形式从溶液中沉淀下来。海水的 Eu 异常反映了风成物或者热液的输入。河水同样显示小的负 Ce 异常，并从 LREE 到 HREE 的浓度逐渐增大(Hoyle 等，1984)。这和海水的观测结果十分相似(图 4.22)。

3. 沉积岩的 REE 型式

沉积岩的 REE 浓度通常用沉积岩标准(如 NASC)进行标准化，但是这么做也并不通用，有些作者依然用球粒陨石进行标准化。

1) 碎屑岩的 REE 型式

碎屑岩的 REE 含量主要受控于它的物源区岩石成分(Fleet，1984；McLennan，1989)。这是因为 REE 是不可溶的，它们在海水和河水中的含量极低。因此，存在于沉积岩中的 REE 主要是呈颗粒物质搬运的，反映了它们的物源区的地球化学特征。比较而言，风化和成岩作用的效应是次要的。Nesbitt(1979)的研究表明，尽管在风化作用过程中 REE 可能被活化出来，

但是它们又在风化壳中再沉淀下来。然而，最近的研究表明在极度风化的条件下，物源区的风化作用程度可以从其衍生的沉积岩的REE地球化学特征得到反映(Nesbitt，1990 等)，成岩作用对 REE 的再分配影响不大，因为改变沉积岩的地球化学需要巨大的水/岩比值。

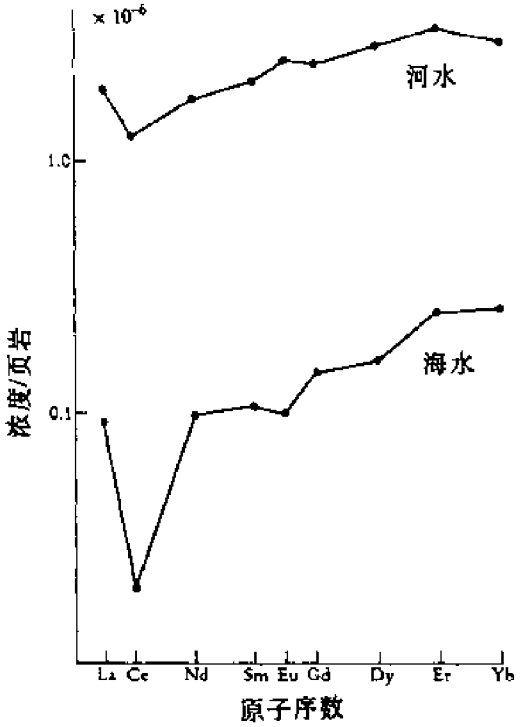


图 4.22 NASC 标准化的平均海水和河水的 REE 型式。数据取自表 4.6 的第 9 和第 10 栏，注意海水和河水的 REE 浓度 mol/kg 为单位，在投影作图之前必须乘以它们的原子量。

Cullers 等(1987)关于沉积分选作用对 REE 浓度的影响效应的重要研究，发现了物源区的 REE 型式可以完全由沉积岩中的粘土部分来代表。含粘土的岩石比其他沉积岩具有更高的 REE 含量。正是这个原因使得许多作者利用沉积岩的粘土部分的REE含量或者富含粘土的沉积岩来确定沉积过程，识别物源区。石英的存在对 REE 浓度起稀释作用，碳酸盐也起同样的作用。重矿物，尤其是锆石、独居石和褐帘石的存在，也许对一个单一样品的 REE 型式有重要的影响，但是往往也会引起错误的见解。

2) 化学沉积岩的 REE 型式

化学沉积岩最能够反映它们从中沉淀的海水的成分。这一点可以从铁锰结核得到很好地说明，它们具有与典型海水相反的 REE 型式：相对于 HREE，LREE 富集，并呈现正的 Ce 异常。然而，这并不是铁锰结核的一个普遍的特征，因为化学沉积岩的成分也反映了局部的氧化-还原条件，并受沉积后的变化强烈影响(Elderfield 等，1981)。

第四节 多元素标准化图解或不相容元素图解(蜘蛛图解)

标准化多元素图解是基于一组对于典型地幔矿物呈不相容元素为基础。它们实际上就是大家所熟悉的球粒陨石标准化 REE 图解的扩展，把其它微量元素加到传统的 REE 图解上。这种图解对于描述玄武岩的地球化学特征特别有用。当然，几乎所有的火成岩类和某些沉积岩的地球化学特征也可以用这样的图解来描述。利用原始地幔的数值或者球粒陨石的数值作为标准化数值，可以测量岩石样品对原始地幔的偏离情况。在英文文献里，术语“原始地幔(或者球粒陨石)标准化多元素图解”常常被更容易上口的“蜘蛛图解”(spider diagram 或者 spidergram)所代替；在学术报告中，大家常用“spider diagram”这种术语。

一、火成岩的多元素标准化图解

目前，有三种流行的方法来进行岩石样品的微量元素数据的标准化，从而制作其蜘蛛图

解。这些包括一个估算的原始地幔成分和球粒陨石——原始未分异地球的两种观点。另一些作者利用原始 MORB 对其数据进行标准化。各种版本的蜘蛛图解在微量元素的选用及其排列次序方面可能有所差别。若详细地考察已发表的蜘蛛图解，可以看到确实存在许多作图的方案，通常受到微量元素的数量及其分析方法的质量所支配。这当然不能令人满意，大家可能都希望有一些公认的蜘蛛图解。首先，我们来讨论目前常用的一些构筑蜘蛛图解的方案。

1. 原始地幔标准化蜘蛛图解

原始地幔是指在地壳形成之前的地幔。最常用的估算原始地幔成分的方法是 Wood 等(1979)的研究结果，他们利用原始地幔作为比较基性熔岩成分变化的手段。19 个元素的排列按照它们在地幔的低程度部分熔融熔体的相容性增加的顺序进行，并作为横坐标。纵坐标为岩石样品的元素含量除以原始地幔数值所得的商进行的投影，通常用对数尺度表示。表 4.8 第一栏给出了原始地幔数值。图 4.23 为 N 型 MORB 的蜘蛛图解，为一条光滑的曲线，在最不相容元素的一端均呈亏损(图 4.23b)。进行投影的元素排列有许多变化。最常用的是 13 个元

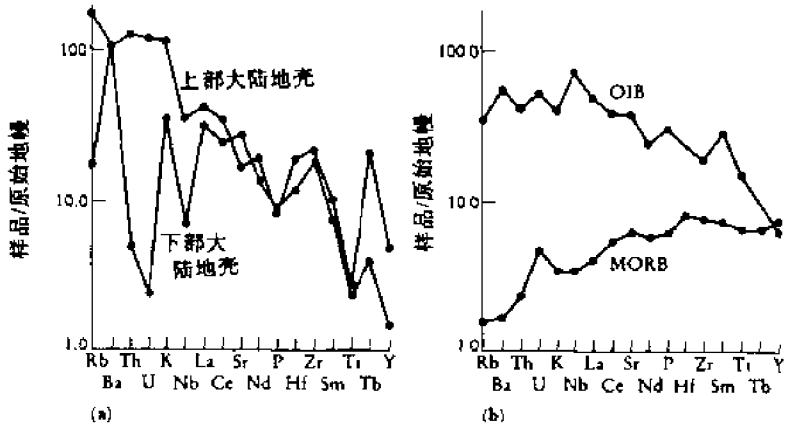


图 4.23 原始地幔标准化的微量元素蜘蛛图解。元素从左到右的排列顺序按照它们在地幔的小程度熔体中的相容性增加的次序。标准化数据引自 McDonough 等(1992)的数据(表 4.8 第四栏)；(a)上地壳和下地壳数据引自 Weaver 等(1984)，见表 4.8；(b)平均 N 型 MORB 取自 Saunders (b)等(1984)，OIB 据 Sun(1980)，见表 4.8。

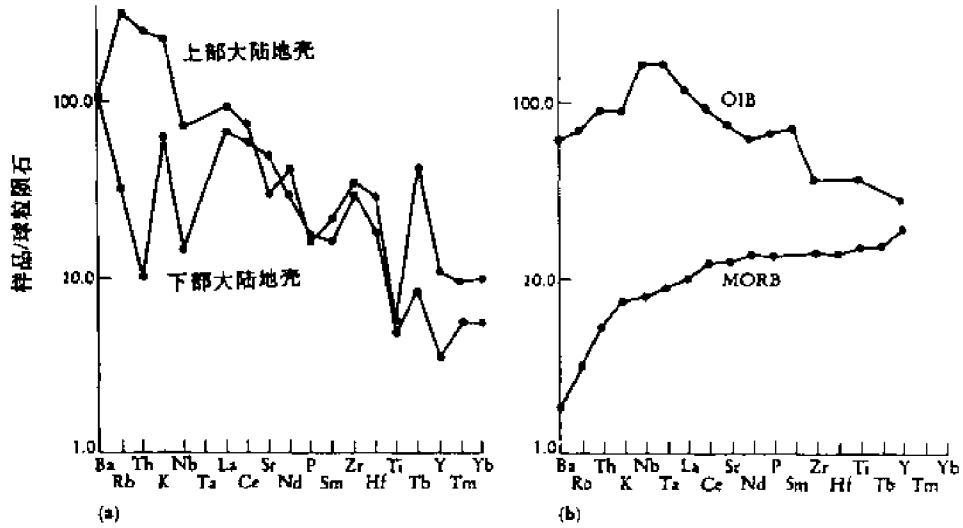


图 4.24 球粒陨石标准化的微量元素蜘蛛图解。元素从左到右的排列顺序按照它们在地幔的小程度熔体中的相容性增加的次序。标准化数据引自 Thompson (1982)，见表 4.8 第六栏。(a)上地壳和下地壳数据引自 Weaver 等(1984)，见表 4.8；(b)平均 N 型 MORB 取自 Saunders 等(1984)。

素的投影，反映这些元素在基性火成岩中的含量相对较高，并且可用 X 射线荧光光谱进行分析。表 4.8 第一到第五栏给出了目前常用的标准化数值。在这五组数据中，McDonough 等(1992)的数据(表 4.8 第四栏)越来越被广泛的采用。

2. **球粒陨石标准化蜘蛛图解**

Thompson (1982)提出利用球粒陨石标准化或许比原始地幔成分更具有优越性，因为球粒陨石的成分数值是直接测定的，而非估算的。元素的排列顺序(图 4.24)与 Wood 等(1979a)的略有不同。这种排列从某种程度上看有任意性，但是却可以给出低铝安山质(Icelandic)熔岩和北大西洋洋底玄武岩数据的最圆滑拟合，也近似于从左到右相容性逐渐增大的顺序。作为拇指法则，低于约 10 倍球粒陨石的含量接近于大多数测试技术的检测限，因此应该谨慎处理(Thompson 等，1983)。Thompson 等(1983)指出当在蜘蛛图上比较 MgO 含量不同的玄武岩时，

表 4.8 用于计算‘蜘蛛图解’的标准化数值(ppm)及其投影作图顺序

	原始地幔					球粒陨石							MORB			
资料来源*	1	2	3	4	5		6		7		8	9	10		11	
Cs	0.019	0.017		0.023	0.018					Cs	0.012	0.188				
Rb	0.860	0.660	0.810	0.635	0.550	Ba	6.900	Rb	1.880	Pb	0.120	2.470	Sr	120	Rb	1.00
Ba	7.560		6.900	6.990	5.100	Rb	0.350	K	850	Rb	0.350	2.320	K_2O(%)	0 15	Ba	12 00
Th	0.096		0.094	0.084	0.064	Th	0.042	Th	0.040	Ba	3.800	2.410	Rb	2 00	K_2O(%)	0 15
U	0.027		0.026	0.021	0.018	K	120	Ta	0.022	Th	0.050	0.029	Ba	20.00	Th	0 20
K	252.0	230.0	260.0	240.0	180	Nb	0.350	Nb	0.560	U	0.013	0.008	Th	0 20	Ta	0 17
Ta	0.043		0.040	0.041	0.040	Ta	0.020	Ba	3.600	Ta	0.020	0.014	Ta	0 18	Sr	136
Nb	0.620		0.900	0.713	0.560	La	0 329	La	0.328	Nb	0.350	0.246	Nb	3.50	La	3 00
La	0.710		0.630	0.708	0.551	Ce	0.865	Ce	0.865	K	120	545	Ce	10.00	Ce	10 00
Ce	1.900			1.833	1.436	Sr	11.800	Sr	10.500	La	0.315	0.237	P_2O_5(%)	0.12	Nb	2 50
Sr	23.00		28.000	21.100	17.800	Nd	0 630	Hf	0.190	Ce	0.813	0.612	Zr	90.00	Nd	8.00
Nd	1.290			1.366	1.067	P	46.000	Zr	9.000	Sr	11.000	7.260	Hf	2.40	P_2O_5(%)	0 12
P	90.400	92.00				Sm	0.203	P	500	Nb	0.597	0.467	Sm	3.30	Hf	2 50
Hf	0.350		0.350	0.309	0.270	Zr	6.840	Ti	610	P	46.000	1220	TiO_2(%)	1.50	Zr	88.00
Zr	11.000		11.000	11.200	8.300	Hf	0.200	Sm	0.203	Sm	0.192	0.153	Y	30.00	Eu	1.20
Sm	0.385		0.380	0.444	0.347	Ti	620	Y	2.000	Zr	5.600	3.870	Yb	3.40	TiO_2(%)	1.50
Ti	1200	1300	1300	1280	960	Tb	0.052	Lu	0.034	Ti	620	445	Sc	40.00	Tb	0.71
Tb	0.099			0.108	0.087	Y	2.000	Sc	5.210	Y	2.000	1.570	Cr	250.0	Y	35.00
Y	4.870		4 600	4.550	3.400	Tm	0.034	V	49.000						Yb	3.50
Pb				0.071		Yb	0.220	Mn	1720						Ni	138
								Fe	265000						Cr	290
								Cr	2300							
								Co	470							
								Ni	9500							

*注：1-Wood等(1979a，1981)，Ti Wood (1981)；2-Sun(1980)；3-Jagoutz等(1979)；4-McDonough等(1992)；5-Taylor等(1985)；6-Thompson(1982)；7-Wood等(1979b)；8-Sun (1980)；9-Sun等(1989)；10-Pearce(1983，1982)；11-Bevins等(1984)。

可能出现一套不规则的型式，这是由于分离结晶作用的效应所致。为了避免这种混乱，他们建议重新计算被标准化的数据，使$(Yb)_N$=10.0。这种数据的简单化将被调整，因为具有相同MgO值的熔体的Yb数值只变化大约两个数量级，调整后的净结果则呈现为一套更为明确的型式。表4.8的第6到第9栏给出了标准化数据。在所列的数值之间存在明显的偏差，这是由于有些作者使用了球粒陨石和原始地幔数值的混合物的结果。

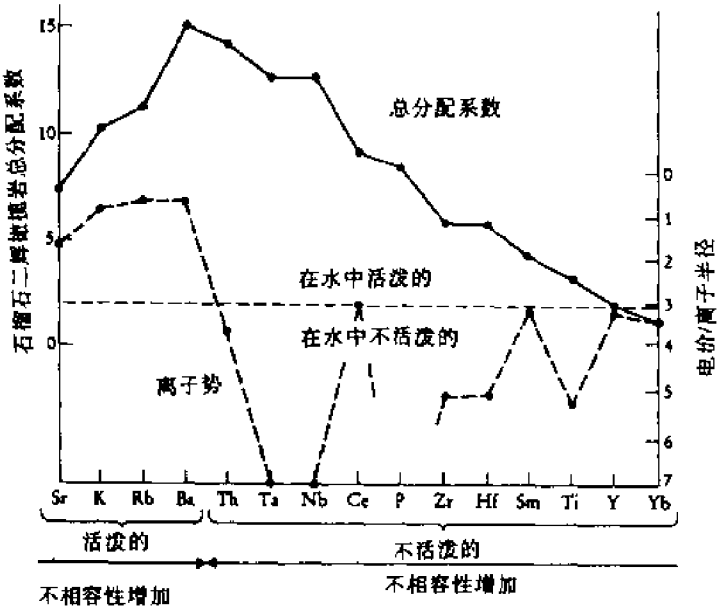


图4.25 在Pearce (1983)的MORB标准化蜘蛛图中确定元素排列顺序的岩石成因变量。离子势(断线和尺度为右边)是离子电价与其半径的比值，是元素在水溶液中活动性的度量。具有低离子势(<3，即细虚线之上)的元素一般在水中是活泼的，而具有较高的离子势的元素通常是不活泼的(注意P的离子势超过坐标范围)。元素在石榴石二辉橄榄岩和小百分比熔体之间的总分配系数说明其不相容性(左边坐标)。不活泼元素按照不相容性的顺序进行投影(从左向右，元素的不相容性增大)。活泼元素的排列顺序也按照其不相容性排列，从左向右，元素的不相容性减小。

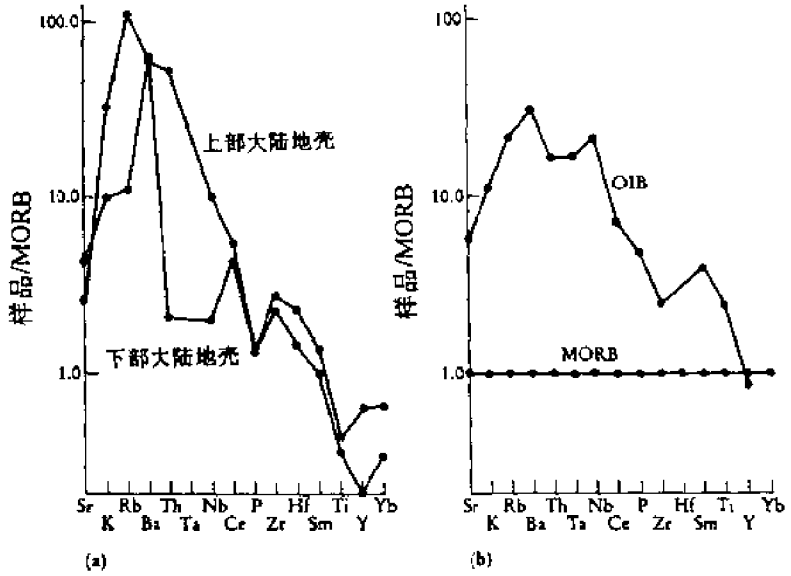


图4.26 平均MOORB标准化的微量元素图解。标准化数据取自 Saunders 等(1984)，见表4.7的第11栏。(a)上地壳和下地壳数据引自 Weaver 等(1984)，见表4.9；(b)平均N型MORB取自 Saunders 等(1984)，(b)OIB 据 Sun(1980)，见表4.9。

3. MORB 标准化蜘蛛图解

MORB 标准化微量元素蜘蛛图解最适用于研究分异的玄武岩、安山岩和地壳岩石。这些岩石的母源可能是 MORB，而非原始地幔。Pearce (1983)提出这种形式的蜘蛛图解，它的基础是两个参数(图 4.25)。首先，利用离子势(离子电价除以其半径)作为度量该元素在溶液中的活动性。具有低(<3)和(>12)离子势的元素是活泼的，而具有中等离子势的元素一般是不活泼的。

其次利用元素在石榴石二辉橄榄岩和熔体间的总分配系数作为度量它在小程度部分熔融作用所形成的熔体中的不相容性。把最活泼的元素(Sr， K， Rb 和 Ba)放在图解的左边，其不相容性从左到右逐渐增加。不活泼元素按照不相容性增加的顺序从左到右排列(图 4.25 和图 4.26)。Saunders 等(1984)使用的这种图解稍稍有所不同，他们把元素按照 LIL 组(Rb，Ba，K，Th，Sr，La，Ce)、HFS 组(Nb，Ta，Nb，P，HF，Zr，Eu，Ti，Tb，Y，Yb)和过渡金属 Ni 及 Cr 的顺序进行排列。他们还提出应该将岩石样品数据标准化为 Zr=10.0，这样做可以排除由于低压结晶分异作用所引起的元素浓度变化。

Pearce (1983)的标准化数据采用了 Pearce 等(1981)的平均 MORB 数值。表 4.8 的第 10 栏

表 4.9 用于蜘蛛图解(图 4.23，4.24，4.26)的微量元素数据

	上部地壳	下部地壳	平均地壳	MORB	OIB
资料来源*	1	2	3	4	5
Rb	110	11.00	61.00	1.00	22.00
Ba	700	757.00	707.00	12.00	380.00
Th	10.50	0.42	5.70	0.20	3.40
U	2.50	0.50	1.30	0.10	1.10
K	27393	8301	17430	830	9600
Nb	25.00	5.00	13.00	2.50	53.00
Ta				0.16	3.00
La	30.00	22.00	28.00	3.00	35.00
Ce	64.00	44.00	57.00	10.00	72.00
Sr	350.00	569.00	503.00	136.00	800.00
Nd	26.00	18.50	23.00	8.00	35.00
P	742.22	785.88	829.54	570.00	2760.00
Hf	5.80	3.60	4.70	2.50	
Zr	240.00	202.00	210.00	88.00	220.00
Sm	4.50	3.30	4.10	3.30	13.00
Ti	3597.00	2997.50	3597.00	8400.00	20000.00
Tb	2.20	0.43	0.24	0.71	
Y	22.00	7.00	14.00	35.00	30.00
Tm	0.33	0.19	0.24		
Yb	2.20	1.20	1.53		

*注：1-Taylor 等(1981)； 2-Weaver 等(1984)； 3-Weaver 等(1984)； 4-Saunders 等(1984)和 Sun(1980)；5-Sun(1980)。

列出了这组数据。Bevins 等 (1984) 使用了一个更长的、顺序稍有不同的元素组，标准化数据仍取自 Pearce 等(1981)和 Saunders 等(1984)，见表 4.8 的第 11 栏。

4. 我们应该使用哪一个蜘蛛图解?

出于出版的需要，应该有蜘蛛图解的标准形式。目前的情况十分混乱。有些作者甚至不注明他们所采用的标准化数值。这势必导致很难比较不同文献中的蜘蛛图解。Rock (1987(b)) 讨论了利用一套通用的标准值进行标准化来构筑蜘蛛图解。这样的代价是有些作者可能不得不放弃他们个人偏爱的那些蜘蛛图解版本。对于火成岩来说，有两种蜘蛛图解便足够了，一种是和地幔源相比较，另一种是与最丰富的火山岩——MORB 相对比。为了保持和 REE 投影的一致性和避免原始地幔模型中的人为主观性，我们推荐球粒陨石模型，元素的排列顺序和标准化数值应采用 Thompson(1982)的作法，见表 4.8 的第 6 栏。

5．火成岩多元素标准化蜘蛛图解的解释

蜘蛛图解包括了比 REE 型式更多的微量元素。其结果，蜘蛛图解经常展现了更多的峰和谷，反映了不同微量元素的行为存在差异。例如，LIL 元素(Cs， Rb， K， Ba， Sr， Eu) 的行为显然不同于较不活泼的 HFS 元素(Y， Hf， Zr， Ti， Nb， Ta)。一方面， LIL 元素的浓度可能是流体相行为的函数，而 HFS 元素的浓度受控于源区的地球化学特征和岩石演化过程中晶体/熔体的平衡关系。表 4.1 到表 4.3 总结了一定成分范围的熔体中 HFS 元素在主要造岩矿物中的分配系数。

前面已经讨论了矿物学对较不活泼的 REE 分配的控制。其它元素经常受单个矿物的强烈制约。例如，Zr 的浓度可能受锆石支配， P 受磷灰石控制，Sr 受斜长石约束，而 Ti， Nb 和 Ta 则可能受到钛铁矿、金红石和榍石的控制。负的 Nb 异常也是大陆地壳的特征，可能指示地壳物质参与了岩浆过程。

较活泼的 LIL 元素的浓度可能受水溶液控制，但是这些元素富集于大陆地壳之中，也能够用于指示地壳岩石对岩浆的混染作用。

二、沉积岩的多元素标准化图解及其解释

控制沉积岩的微量元素成分的地质过程也可以用蜘蛛图解进行研究，尽管这种应用远远不及火成岩那么广泛。对于不同类型的沉积岩，可用不同的标准化数值。表 4.10 列举了平均显生宙沉积岩的微量元素数据。最常用的标准化数值是平均页岩数值，如以太古代后的页岩以及北美页岩(NASC)代表“平均地壳物质”，但是也可用平均大陆地壳成分进行标准化。Wronkiewicz 和 Condie (1987)在研究太古代页岩时，用 NASC 进行标准化投影了 15 个元素，包括 LIL，HFS 和过渡金属。在粘土岩中含有变化不等的碳酸盐物质，最好利用所研究的样品中最富含粘土和不含碳酸盐的那个样品作为标准化样品，对其它样品进行标准化。这样强调粘土岩和富碳酸盐的端元之间微量元素地球化学的差别(Norman 等，1990)。

Boryta 等(1990)给出了显生宙石英岩的平均微量元素含量(18 个元素)；这可以用于石英岩的标准化。大理岩和钙-硅酸盐岩石可用平均显生宙石英岩进行标准化(Condie 等，1991)。标准化数据列于表 4.10。为了使因碳酸盐含量而变化的效应最小，Condie 等(1991)用 Al_2O_3 对其元素含量数据。

表 4.10 用于沉积岩多元素图解的标准化数据(ppm)

	NASC	平均上部地壳	平均显生宙石灰岩	平均显生宙石英砂屑岩
资料来源*	1	2	3	4
Na	7479	28200		
Al	89471	84700	5294	2647
K	31546	27400		
Ca	24303	25000		
Sc	14.90	10.00		1.00
Ti	4676	3600	1199	1499
V		60.00		10.00
Cr	124.50	35.00	15.00	30.00
Mn	4646	600	651	
Fe	39565	35000	3777	3777
Co	25.70	10.00		1.50
Ni	58.00	20.00	15.00	5.00
As	28.40			
Br	0.69			
Rb	125.00	110.00	20.00	
Sr	142.00	350.00	400.00	40.00
Y		22.00	5.00	5.00
Zr	200.00	240.00	20.00	200.00
Nb		25.00	1.50	20.00
Sb	2.09			
Cs	5.16	3.70		
Ba	636.00	700.00	85.00	350.00
La	31.10	30.00	5.00	4.00
Ce	66.70	64.00	10.00	
Nd	27.40	26.00		
Sm	5.59	4.50		
Eu	1.18	0.88	0.20	
Tb	0.85	0.64		0.50
Yb	3.06	2.20		
Lu	0.46	0.32		3.50
Hf	6.30	5.80		2.00
Ta	1.12			
W	2.10			
Pb		15.00	7.00	
Th	2.30	10.50		3.00
U	2.66	2.50		

*注：1-Gromet 等(1984)； 2-Taylor 等(1981)； 3-Condie 等 (1991)； 4-Boryta 等(1990)。

第五节 铂金属组元素(PGE)图解

铂金属组元素(PGE)包括 Ru，Rh，Pd，Os，Ir 和 Pt (表 4.11)。贵金属 Au 和贱金属 Cu 及 Ni 常常也被与 PGE 放在一起进行投影作图。根据元素组合，PGE 可以分成两个亚组：Ir 亚组(IPGE：Os，Ir 和 Ru)和 Pd 亚组(PPGE：Rh，Pt 和 Pd)。Au 往往与 Pd 亚组相关。

表 4.11 铂金属组元素(PGE)*

元素	元素符号	原子序数	电荷	离子半径	熔点(°C)
钌	Ru	44	2+	0.74	2310
			3+	0.68	
			4+	0.62	
铑	Rh	45	2+	0.72	1966
			3+	0.66	
			4+	0.60	
钯	Pd	46	2+	0.86	1552
			3+	0.76	
			4+	0.615	
锇	Os	76	2+	0.74	3045
			4+	0.63	
铱	Ir	77	2+	0.74	2410
			3+	0.68	
铂	Pt	78	2+	0.80	1722
			4+	0.625	

*注：离子半径引自 Shannon(1976)，其单位是埃(1 埃=10^{-10}m)。

铂组元素(PGE)非常强烈地分配到硫化物矿物相之中，因此，可以用 PGE 来判断熔体中硫的饱和程度。它们也很有可能指示地幔的部分熔融作用程度，但是，目前还没有完全合适的分配系数数据可供使用。PGE 在基性和超基性火成岩中的含量多为 ppb 量级，可能富集于共生的铬铁矿和硫化物相之中。在纯橄榄岩中，IPGE 常与铬铁矿或硫化物相关，而 PPGE 和 Au 赋存于苏长岩、辉长岩和纯橄榄岩的硫化物相之中(Barnes 等， 1985)。

一、PGE 数据的处理

铂组元素数据的表达方法与 REE 和不相容元素相同，但是该方法的灵敏度按以下顺序递减：Ir >Au >Rh >Pd >Pt >Os >Ru。PGE 在洋底玄武岩中的含量太低，其中有些元素低于分析检测限。在这种情况下，测试分析工作可能只得局限于 Au，Pd 和 Ir。

1. 球粒陨石标准化

Naldrett 等(1979)的研究表明 PGE 和 Au 含量的球粒陨石标准化图解，若按熔点降低(表 4.11)的顺序排列进行投影作图，能够获得与 REE 型式十分相似的光滑曲线(图 4.27)。表 4.12 中第 2 栏到第 3 栏给出了标准化数据。然而，和 REE 的亲和性并不密切，因为 PGE 不是按

照它们在元素周期表中由轻到重的次序排列的。此外，PGE 的两个亚组 Ir 亚组和 Pd 亚组的地球化学行为也是不相同的。在地幔的部分熔融作用过程中，Ir 亚组倾向于相容元素，而 Pd 亚组倾向于不相容元素。在 PGE 含量极低的岩石中，只能测定 Au， Pd 和 Ir。从而致使球粒陨石标准化 PGE 型式的斜率可由 Ir/ Pd 比值来确定，但是我们必须清醒地了解 PGE 型式的详细情形仍然是个未知数。在这种情况下，Au 不能参与投影作图，因为它比 Pd 活泼，不是 PGE 型式斜率的可靠指示元素。

运用 REE 型式中建立的术语，可以把相对于球粒陨石标准化曲线的亏损和富集描述为异常。但是，在此种情况下，并没有一个优先的理由能够说明为什么这些变化构成了异常。这可以从 Barnes 等(1985)描述的超基性和基性岩石 Pd 的正异常和 Au 以后 Pt 的负异常得到说明：

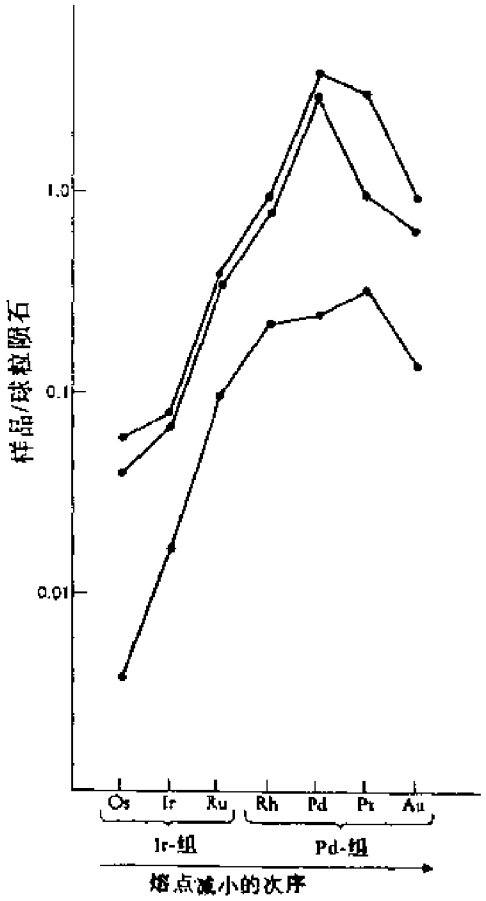


图 4.27 球粒陨石标准化铂组元素图解。样品为北安大略 Alexo 矿区科马提岩-块状硫化物矿石(据 Barnes 等，1986)。标准化数据取自 Naldrett 等(1980)，参见表 4.11 的第 2 栏。

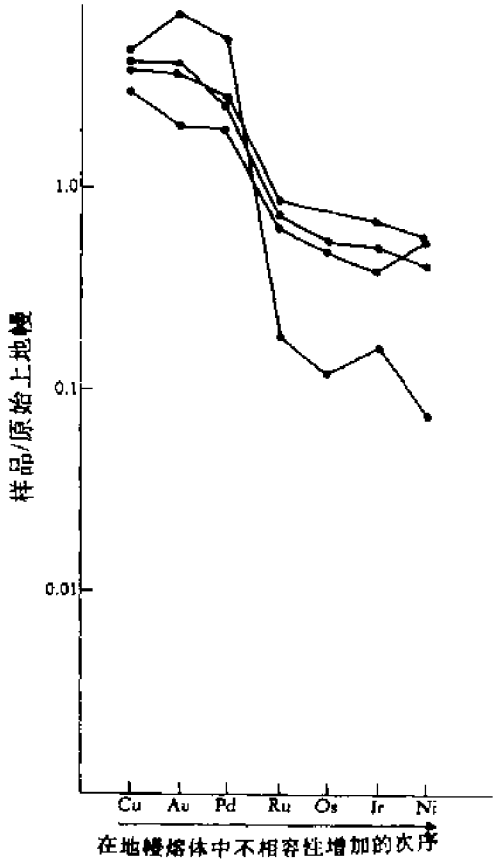


图 4.28 原始地幔标准化铂组元素(加上 Au-Cu-Ni)投影图(据 Brugmann 等，1987)。样品采自 Gorgona 岛科马提岩。标准化数据采用表 4.11 的第 4 栏。

2. 原始地幔标准化

Brugmann 等(1987)提出了一个原始地幔标准化 PGE(Pd，Ru，Os，Ir)-Au-Cu-Ni 图解(图 4.28)。元素的排列顺序大体上按它们在地幔熔体中的不相容性增大而进行。表 4.12 列出了原始地幔标准化数据，也给出了太古代地幔的估算数值(Sun， 1982)和富集地幔的数值(Sun，1991)，借以说明 Brugmann 等(1987)的观察结果，即自从晚太古代以来上地幔中的 PGE 的估

计丰度没有变化。关于地幔 PGE 丰度的意义存在一些争论，其变化范围为球粒陨石的 0.005 倍~0.01 倍，表明地幔可能从来都不具有球粒陨石的 PGE 丰度。另一方面，石榴石和尖晶石二辉橄榄岩包体呈现平的球粒陨石标准化 PGE 型式，说明地幔至少具有球粒陨石的PGE 比值。

表 4.12 PGE 和贵金属以及共生的过渡金属元素的标准化数据(ppb)

		球粒陨石			原始地幔		富集地幔	太古代地幔
资料来源*		1	2	3	4	5	6	7
IPGE	Ni				2110000	2110000		
	Cu				28000	28000	28000	
	Os	510	514	700	3.3	4.0-5.6		
	Ir	510	540	500	3.6	3.5	4	3.4
	Ru		690	1000	4.3			
PPGE	Rh		200					
	Pt	1060	1020	1500		7.0	7	7.5
	Pd	510	545	1200	4.0		4	5
	Au	160	152	170	1.0	0.5	1	0.75-1.5
	Re	35				0.1		

*注：1-Sun(1982)； 2-Naldrett 等(1980)； 3-Cochetie 等(1989)； 4-Brugmann 等(1987)； 5-Jagoutz 等(1979)； 6-Sun 等(1991)； 7-Sun(1982).

二、PGE 图解的解释

PGE 的分馏主要受控于它们在固相和熔体之间的分配。遗憾的是，许多矿物的 PGE 分配系数资料的报道还不多。硫化物液体可能起关键的支配作用。Campbell 等(1983)提出 Pt 和 Pd 在硫化物熔体与硅酸盐熔体之间的分配系数 *kd* 数值可能分别高达 160000 和 120000。Barnes 等1985)提出 PGE 在硫化物/硅酸盐熔体间的 *kd* 数值的大小顺序是 Os >Ir >Ru >Rh >Pt >Pd。因此，PGE 的分馏可能用作判断熔体中硫的饱和程度。硫不饱和的玄武质熔体的极度分馏作用可能是由于 IPGE 相容于橄榄石(Brugmann 等，1987)，说明它们富集于地幔残留体中或者分离结晶作用的分离矿物相之中。Barnes 等(1985)的研究表明，PGE 型式可能因蚀变作用而有所改变，Pt 和 Au 可能被活化，但是这不是占主导地位的过程。

第六节 过渡金属元素图解

第一过渡系列金属元素(Sc，Ti，V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu 和 Zn)的价态及地球化学行为均是变化的。4 价的 Ti 是高场强、不相容元素，而 2 价的 Mn，Co，Ni，Cu 和 Zn 以及 3 价的 V 和 Cr 则是相容元素(参看图 4.1 和 4.2)。过渡元素投影主要用于考虑它们在玄武岩中的地球化学行为。从地球化学行为来看，没有理由把它们作为一组相关的元素来考虑，也没有理由说明它们为何以球粒陨石浓度存在于原始地球之中。

大西洋 Famous 地区洋中脊玄武岩的球粒陨石标准化过渡元素型式呈现一致的变化趋势(表 4.13 和图 4.29)，从 Ti 到 Ni，型式为递进亏损型，具有 Ti 的正异常及 Cr 的负异常。图中

表 4.13 过渡金属元素的标准化数据(ppm)

	球粒陨石					原始地幔				
文献*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sc	5.8				5.21				17	17
Ti	410	720	440	660	610	1300	1300	1230		1300
V	49	94	42	50	49	82	87	59	97	77
Cr	2300	3460	2430	2700	2300	3140	3000	1020		3140
Mn	1720	2590	1700	2500	1720	1010	1100	1000		1010
Fe		219000	171000	250700	265000	61000	65000	67000		60800
Co	475	550	480	800	470	110	110	105		105
Ni	9500	12100	9900	13400	9500	2110	2000	2400		2110
Cu	115	140	110	100		28	30	26		28
Zn	350	460	300	50		50	56	53		50

*注：1-Langmuir 等(1977)；2-Kay 等(1978)；3-Sun(1982)；4-Bougault 等(1980)；Wood 等(1979b)；6-Sun(1982)；primitive mantle(nodules)；7-Sun(1982)；primitve mantle (partial melting model)；8-Kay 等(1978)；9-Sun 等(1977)；10-Jagoutz 等(1979)

略去了 Cu 和 Zn，因为它们变化多端，其浓度可能不能反映初始的火成岩数值(Langmui 等，1977)。另一个标准化方案是利用估算的原始地幔浓度(图 4.30)。这些数值列于表 4.12 的第 6 到第 10 栏。

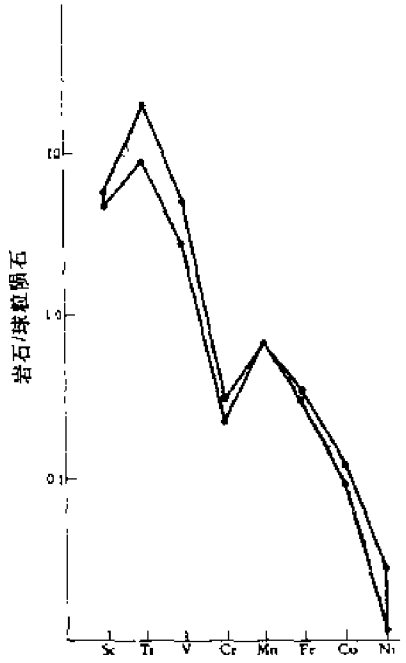


图 4.29 MORB 的球粒陨石标准化过渡金属元素型式。标准化数据取自 Langmui 等(1977)，Fe 的标准化数据引自 Wood 等(1979b)。

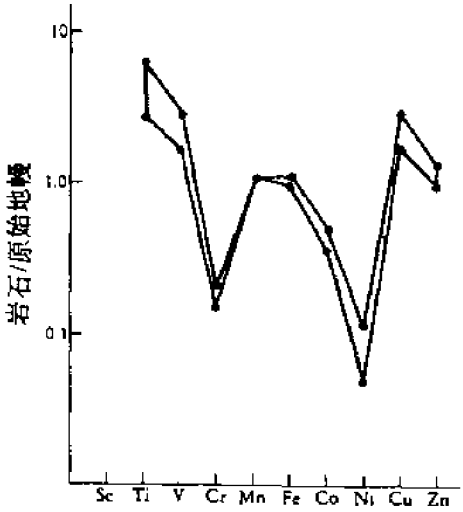


图 4.30 MORB(Langmui 等，1977)的原始地幔标准化过渡金属元素型式。标准化数据取自 Sun (1982)，见表 4.13 的第 6 栏。

总之，Cu 和 Zn 在变质作用和蚀变作用过程中可能相当活泼，其浓度可能偏离预测的光滑型式。Ni 和 Cr 的异常可能反映橄榄石(Ni)和单斜辉石或尖晶石(Cr)的作用。Ni 和 Cu 也可能富集在硫化物熔体之中。Ti 的异常表明 Fe-Ti 氧化物的作用。

第七节 双变量微量元素图解

本章到目前为此，我们集中讨论了如何进行多个微量元素的投影作图。这个方法的优点是同时利用多个元素，获取它们的地球化学行为的一般结论。然而，多元素投影图有个致命的缺点：投影的样品的数目不易太多，否则投影点叠加在一起，容易造成混乱。因此，当进行大量样品的投影作图，并希望找到样品间的变化趋势时，简单的双变量投影图比多变量投影图更具优越性。在第三章第三节，我们详细地介绍了主要元素的协变图解。其原理同样适用于微量元素。

一、火成岩的双变量微量元素图解

许多火成岩从源区侵位到定位处的过程中经历了复杂的固体-液体平衡的历史。此外，火成岩在固结作用过程中或者之后，可能与流体发生相互作用。因此，我们的任务就是要找出火成岩的哪些微量元素能够指示其形成过程。我们可以从矿物/熔体(和矿物/流体)分配系数的知识和制约火成岩微量元素浓度的物理学定律中寻找可能的研究线索。最富于成果的研究表明，具有极端的地球化学行为的微量元素，如高度不相容元素和高度相容元素，是判断岩石形成过程的最有效的微量元素。另外的线索是对多元素图解的仔细观察和分析，因为这可以识别那些可用来进行微量元素模拟和进行岩石进一步划分的元素或者比值。

1. 不相容元素图解

不相容元素的浓度对于部分熔融作用过程尤其敏感(参见图 4.11(a)和 4.12(a))。元素的不相容性越高，它对部分熔融作用的程度就越敏感。这对批式部分熔融作用和分离部分熔融作用都是如此，但是在部分熔融作用中最为极端。不相容元素的浓度在分离结晶作用过程中同样是变化的，尽管这种效应在 AFC 过程中最为突出。

1) 用不相容元素图解识别火成岩的源岩特征

分配系数十分相似的两个高度不相容元素的比值在分离结晶作用过程中没有变化，在批式部分熔融作用过程中变化也很小。因此，在两个不相容元素的双变量投影图解中，相关直线的斜率即是两者在源区岩石中的比值。在地幔熔融作用的情况下，下列各组元素的总分配系数几乎相同：Cs-Rb-Ba，U-Nb-Ta-K，Ce-Pb，Pr-Sr，P-Nd，Zr-Hf-Sm，Eu-Ti，Ho-Y。从各组中任选两个元素进行投影作图，可以给出它们在源区的比值的第一级近似(Sun 等，1989)。此外，元素对 Y-Yb，La-Ta，La-Nb，Ta-Th，Ti-Zr 和 Ti-Y 也被假设具有相似的总分配系数。可以按照类似的方法进行处理，估计源区的元素比值。元素比值的任何变化反映了源区的不均一性(Bougault 等，1986)。这是由于源区的混合作用或者混染作用的结果。

这一方法在火成岩石学的某些研究中已经获得重要的应用，但是这个方法并非是一个普适性的方法。首先，这种关系不适用于熔融程度非常低的情况，因为高度不相容元素的富集路径和中度不相容元素之间有明显的偏差(参看图 4.12(a)和(c))。如果怀疑熔融程度很小，可以从批式部分熔融作用方程导出 $C_l/C_0=1/F$(当 D 值非常小的时候)进行识别。其次，这种方法很难用于花岗质岩石。这是因为在花岗质熔体中高度不相容元素很少，主要由众多的可能的次要矿物相容纳了传统上认为是不相容的微量元素。花岗质岩石的源区特征可以通过放射性成因同位素的研究得到制约(参见第六章)。

2) 用不相容元素比值-比值图解识别火成岩的源岩特征

分馏作用效应在高度不相容元素的比值-比值图解上表现得最小，从中我们能够观察地幔源区的特征。不同的地幔源区在不同的相关直线之上(图 4.31)。这个方法是由 Saunders 等(1988)提出来的，他们利用高度不相容元素 Th，U，Pb，K，Rb，Ce 和 Nb 以及元素对 Th-Ce，K-Ce，U-Pb，Ba-Ce，对 Nb 求比值，从而讨论 MORB 的 Th/Ce，K/Ce，U/Pb 等的比值。当三元素具有相同的总分配系数，那么它们的比值在部分熔融或者分离结晶作用过程中保持不变。然而，比值-比值图解也存在一些固有的问题，我们应该注意到由于公分母效应而引起的可能的假相关现象(参看第二章的第五节)。

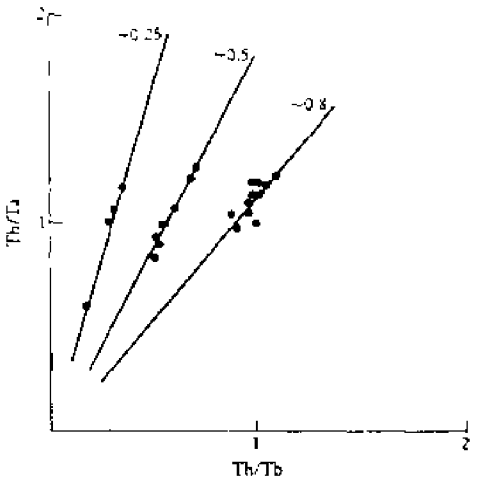


图 4.31 红海中脊玄武岩的 Th/Ta 对 Th/Tb 双变量图解(数据引自 Eissen，1989)。(Th/Ta)对(Th/Tb)的比值存在 0.25，0.5 和 0.8 等三个趋势，表明有三个不同的地幔源区。

3) 从微量元素图解得到相应的浓度计算分配系数

Minster 和 Allegre (1978)研究表明，对于批式熔融作用方程作简单的处理便能看出，从不相容元素的双变量投影图解可以获得关于熔融作用分配系数的信息。假定熔体中矿物的质量分数保持不变，图解上的线性趋势表明批式熔融作用过程，直线的斜率和截距可以提供关于这两个元素的总分配系数的差异的信息。如果首先用最富集的那个样品对其它样品进行标准化，那么具有相同的总分配系数的元素将具有斜率是 1 和截距为 0 的相关直线。如果两个元素的总分配系数在部分熔融作用过程中按照不同的速率变化着，那么将出现曲线趋势(Bender 等， 1984)。

2. 相容元素

在分离结晶作用过程中(图 4.13)，液态岩浆中的相容元素浓度变化剧烈。因此，相容元素的双变量图解(对分离结晶作用指数，如 mg 数值等)可用来判别分离结晶作用。这种效应对于原地结晶作用并不如此明显，当然这去除了大量熔体返回岩浆房的情形(图 4.14(d))。在 AFC 过程中，当同化作用速率很大和微量元素在围岩中的浓度比熔体低的时候，相容元素则强烈亏损(图 4.16(a)和 4.16(b))。

然而，在部分熔融作用过程中，因为固体-熔体平衡的缘故，高度相容元素常常被固相所缓冲(图 4.11(b)和 4.12(d))。这意味着源区中相容元素的浓度，即使经历了某些部分熔融作用，也不会有多少变化。

二、沉积岩的双变量微量元素图解

沉积岩的双变量图解主要用于检测沉积岩的混合过程。Normann 等(1990)提出在多组元素之间、在广泛浓度范围内存在的线性相关关系，可能当作两种沉积组分的混合作用。Condie 等(1990)和 McLennan 等(1991)利用元素 Th 和 La(长英质火成源区岩石的指示剂)以及 Sc 和 Cr(铁镁质源区的指示剂)地球化学行为差异的特点，绘制了 Th/Sc 对 Sc 以及 Cr/Th 对 Sc/Th 等图解，作为对比沉积岩的长英质和铁镁质物源区的指标。

第八节 富集-亏损图解

富集-亏损图解是表示微量(和主要)元素相对富集和亏损的一种简便方法。例如，这种图解可以用来比较一个火成岩套中早晚端元的化学成分，展示元素的富集和亏损的程度。Hildreth(1981)对比了 Bishop 早期和晚期阶段凝灰岩的元素浓度的相对变化(图 4.32)。该图解的 x 轴表示按原子序数排列的元素，y 轴为元素在最晚期阶段喷出物中的浓度与最早期阶段喷出物浓度之比。y 轴上的数值也可以用对数坐标 0 表示。

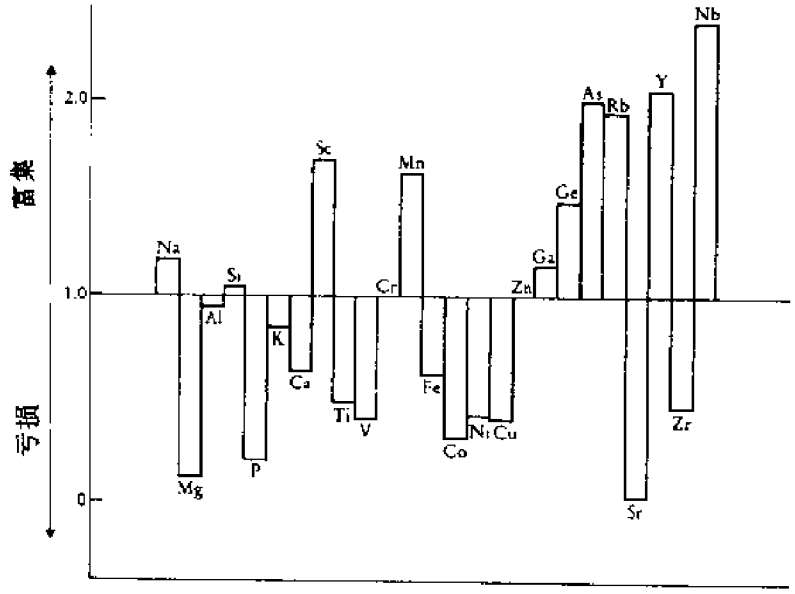


图 4.32 表示 Bishop 凝灰岩中主要元素和微量元素的富集因子的富集-亏损图解。元素按照原子序数增大的顺序排列。对比 Bishop 凝灰岩中早期和晚期阶段喷出物端元的相对浓度，以测量岩浆房的分带。数据引自 Hildreth(1981)。

富集-亏损图解在展示元素的活动性方面也是十分有用的，尤其用于讨论与热液成矿作用有关的蚀变带的元素的带入-带出情况。例如，Taylor 等(1980)研究了与斑岩铜矿有关的钾化和青盘岩化蚀变带中的微量元素和主要元素的相对活动性。在这种情况下，富集和亏损是相对于未蚀变的围岩而言的。

第九节 利用微量元素模拟火成岩的形成过程

微量元素在现代岩石学中的最重要的用途之一，就是进行地球化学过程的模拟。微量元素模拟取决于描述火成过程中微量元素在矿物与熔体间的平衡分配的数学关系(参见本章第二节)和微量元素分配系数的精确知识(见表 4.1 到表 4.3)。一个成功的地球化学模拟，必须达到三个要求。第一，必须高精度地确定微量元素的浓度，否则不可能区分其它可能的假设(Arth，1976)。第二，必须精确地知道模拟过程条件下的分配系数。第三，必须知道初始的成分。最后一个条件并不总能得到满足，有时候进行初始成分的合理假设，但是随着模拟的深入进行，则会不断地修正初始成分。

在双变量图解中，可以将计算的成分与实际观察的岩石成分进行对比；也可以对比计算的成分和实际观察的结果。例如，REE 型式的对比。下面，我们将详细地叙述这两种方法。

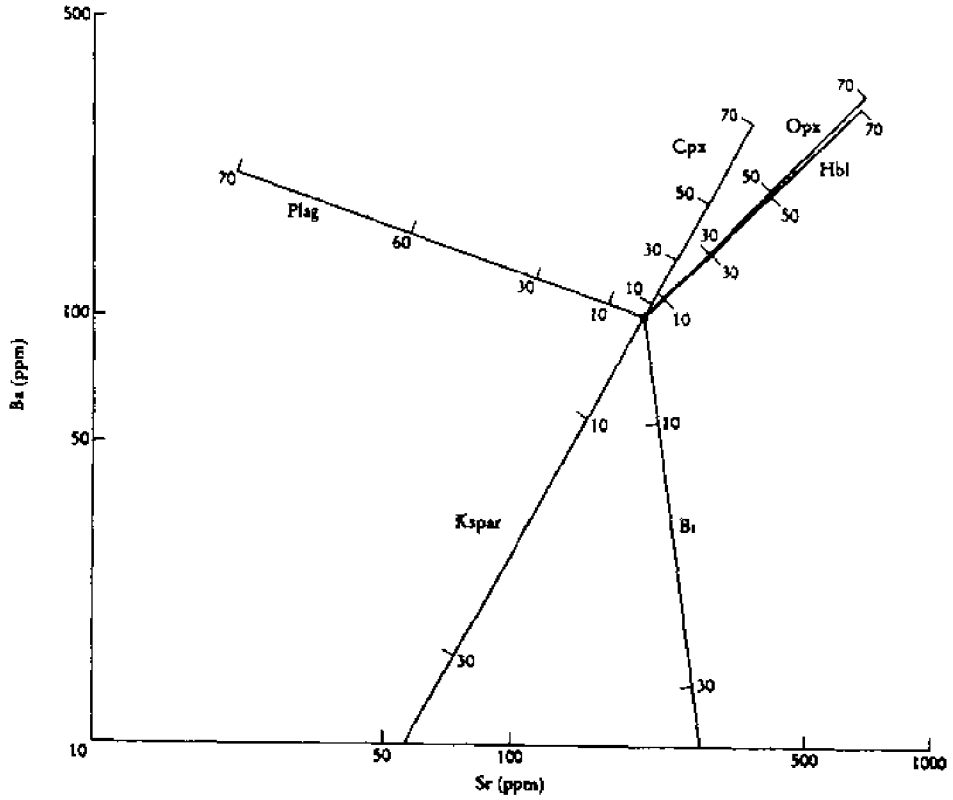


图 4.33 表示花岗质熔体(含 200ppm Sr 和 100ppm Ba)分离结晶作用的矿物矢量图解。分离结晶作用趋势以矿物单斜辉石(Cpx)、斜方辉石(Opx)、普通角闪石(Hbl)、黑云母(Bi)、正长石(Kspar)和斜长石(Pl)按 10%、30%、50%和 70%分离结晶作用来表示。直线的方向代表当某个矿物从熔体中不断结晶分离，引起残余熔体成分的变化。Ba 和 Sr 的分配系数取自表 4.3，按照 Rayleigh 分离结晶作用方程(参看方程 [4.18])计算的矢量。表 4.13 给出了详细的计算步骤。利用对数坐标以获得直线趋向。

图 4.33 采用的流纹质熔体的分配系数数值取自表 4.3，并假设初始流纹质熔体的 Ba=100ppm, Sr=200ppm。分配系数数值具体如下：

	Opx	Cpx	Hbl	Bi	Plag	Ksp
Ba	0.003	0.131	0.044	6.360	0.360	6.120
Sr	0.009	0.516	0.022	0.120	2.840	3.870

表 4.14 用于表示在图 4.33 中的矿物矢量计算的数据(由方程[4.18]计算的成分)

		Opx	Cpx	Hbl	Bi	Plag	Ksp
10%分离结晶	Ba	111.1	109.6	110.6	56.9	107.0	58.3
	Sr	222.0	210.5	221.7	219.4	164.8	147.8
30%分离结晶	Ba	142.7	136.3	140.6	14.8	125.6	16.1
	Sr	284.8	237.7	283.5	273.7	103.8	71.9
50%分离结晶	Ba	199.6	182.6	194.0	2.4	155.8	2.9
	Sr	397.5	279.7	393.9	368.1	55.9	27.4
70%分离结晶	Ba	332.1	284.7	316.1	0.2	216.1	0.2
	Sr	659.5	358.2	649.2	577.0	21.8	6.3

一、矢量图解

在双变量图解上，利用矢量表示经过一个特定过程导致元素浓度发生变化的数量和方向，从而进行微量元素模拟。矿物矢量表示分离矿物相或者矿物组合的趋势。图 4.33 表示了斜长石、单斜辉石、斜方辉石、普通角闪石、黑云母和正长石从花岗质熔体中分离结晶作用所引起的残余熔体的 Ba 和 Sr 的浓度变化。部分熔融作用矢量可用来表示给定成分和矿物学特征的源区岩石部分熔融作用过程中，熔体和源区成分变化情况。这种方法可以用于讨论不同熔融模式、源区成分和矿物学特征所引起的微量元素浓度变化效应。例如，图 4.34 表示在分离部分熔融和批式部分熔融作用过程中不同的熔融路径和不同的富集程度。虽然矢量图解只选出了许多可能元素中的两个，但是它们具有能够大量展示的优点。这意味着可以观察大量数据的变化趋势。因此，在双变量图解上，矿物矢量图解和部分熔融矢量图解都可用来和观察到的岩石成分变化趋势进行对比，以便检验特定模式的有效性。

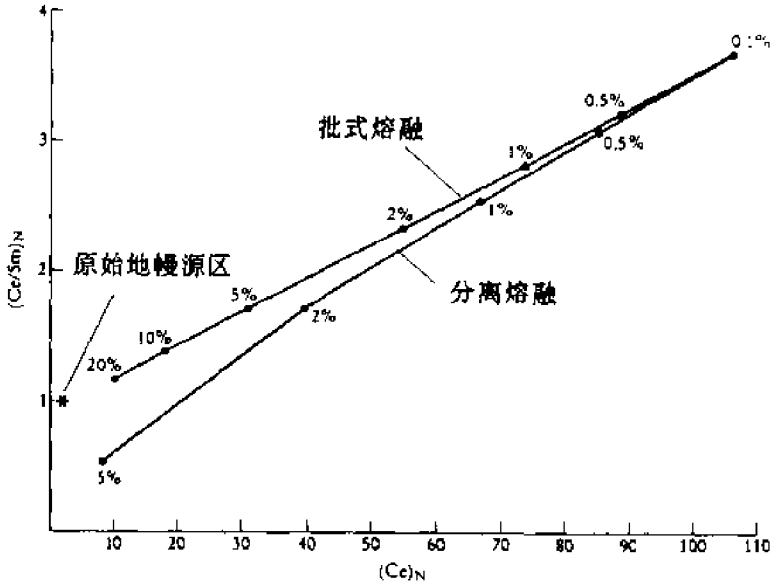


图 4.34 表示原始地幔源区(其矿物学特征为：橄榄石 55%，斜方辉石 25%，单斜辉石 11%，和石榴石 9%)的部分熔融作用过程中 $(Ce/Sm)_N$ 对 Ce_N 变化的矢量图解。原始地幔中 Ce 和 Sm 的初始的标准化浓度分别是 2.12 和 2.19。按照方程[4.10]计算的熔融程度在 0.1%到 20%之间的实比批式熔融作用所形成的熔体的成分矢量。按方程[4.11]计算的熔融程度在 0.1%到 5%之间的实比分离熔融作用所形成的单一熔体增量的成分矢量。分配系数取自表 4.1。表 4.14 给出了详细的计算数据。

二、用多变量微量元素图解模拟

多变量图解，如 REE 型式和蜘蛛图解，也可用于岩石成因模拟，虽然因为其自身的特性，不能在同一图解中表示多个样品(一般 10 个样品为低限)。在这种情况下，对每个样品进行同样的处理，最后将计算得到的数据组和岩石的实际数据进行比较。图 4.35 和图 4.36 分别表示橄榄石从科马提质熔体中分离结晶和原始地幔源区的部分熔融作用的计算过程。像这种重复的计算在计算机上进行最为方便，计算的结果最好也在计算机上成图。Holm(1990)描述了利用表格形式的计算方法。

三、岩石成因模拟——实例

下面我们将介绍用来识别火成岩过程的微量元素模拟方法。

1. 部分熔融作用

表 4.15 给出了原始地幔经部分熔融程度为 0.1%到 20%形成的熔体的 REE 浓度变化。结果表示在矢量图解(图 4.34)和多变量投影图解上(图 4.36)。这两幅图解均显示了熔体中的 LREE 相对于 HREE 有极大的富集，并且这种特征随着部分熔融程度的减小而增强。部分熔融作用的计算结果同样可表示在蜘蛛图解上。例如，Thompson 等(1984)计算了地幔二辉橄榄岩的动力学熔融作用产生的熔体的球粒陨石标准化蜘蛛图解，并与实测的大洋玄武岩成分进行了对比。

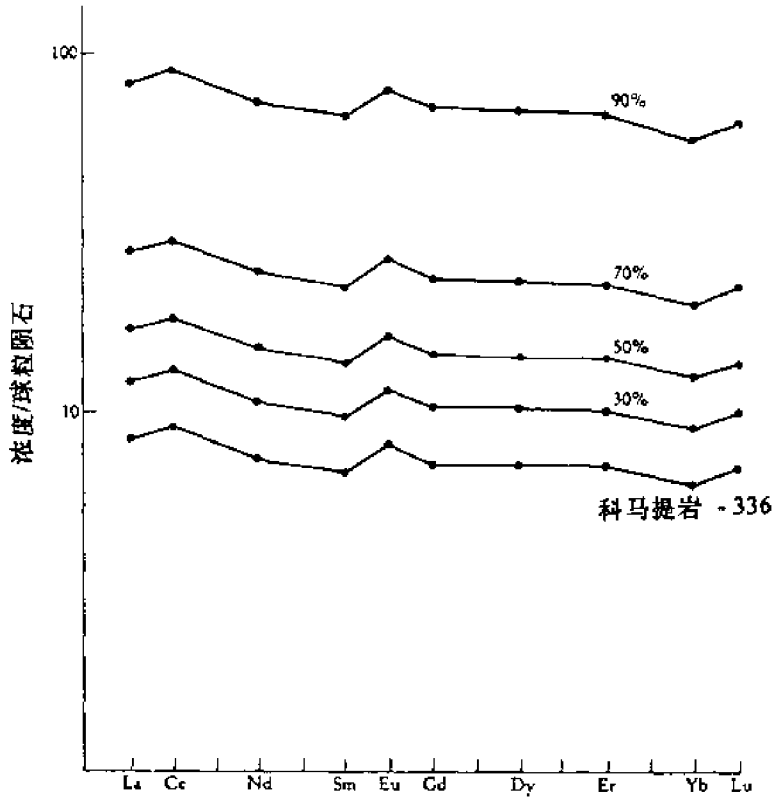


图 4.35 计算橄榄石从科马提质熔体中分离结晶出来所引起的残余岩浆的 REE 型式(分离结晶程度分别为 30%，50%，70%和 90%)。分配系数取自表 4.1，按照方程[4.18]进行计算的十个稀土元素的详细情况见表 4.15。

2. 晶体分离作用

分离结晶作用模拟的矢量图解和 REE 型式已在上面作了介绍。表 4.14 和表 4.16 给出了计算的详细结果。

从双变量投影的矢量图解可以判别分离矿物相。例如，在 Ba-Sr 投影图上，如果岩石成分确定的熔体趋势是由于晶体分离作用所产生的，那么该趋势的斜率可以与如图表 4.33 的矿物矢量图解进行比较，导致分离结晶作用趋势的分离矿物相因而可以被识别出来。此外，从两个元素的成分范围，也能估计发生分离结晶作用的程度。当出现多于一个分离矿物相时，必然计算一个复合的矢量，尽管当这种情况出现时，并不总是可能找到一个分离矿物组合的独特的成分。

多变量图解可用来比较计算和实测的岩石成分。假定已知母岩浆的成分，可以计算衍生熔体的成分，并与母岩浆演化而产生的熔体的成分进行比较。Arth(1981)利用这种方法模拟了

New Britain 地区由玄武质安山岩浆经分离结晶作用产生安山岩和英安岩的 REE 组成。他根据

表 4.15 用于表示在图 4.34 和 REE 图解(图 4.36)的部分熔融作用矢量计算的数据

	原始地幔成分			取自表4.1的玄武质熔体的Kd值				总分配系数	
	浓 度 (ppm)	Nakamura 数值	标准化的数值	Ol	Opx	Cpx	Gt	(Ol55%, Opx25%, Cpx11%, Gt9%)	
La	0.708	0.329	2.15	0.007	0.020	0.056	0.001	0.015	
Ce	1.833	0.865	2.12	0.006	0.020	0.092	0.007	0.019	
Nd	1.366	0.630	2.17	0.006	0.030	0.230	0.026	0.038	
Sm	0.444	0.203	2.19	0.007	0.050	0.445	0.102	0.074	
Eu	0.168	0.077	2.18	0.007	0.050	0.474	0.243	0.091	
Gd	0.595	0.276	2.16	0.010	0.090	0.556	0.680	0.150	
Dy	0.737	0.343	2.15	0.013	0.150	0.582	1.940	0.283	
Er	0.479	0.225	2.13	0.026	0.230	0..583	4.700	0.559	
Yb	0.481	0.220	2.19	0.049	0.340	0.542	6.167	0.727	
Lu	0.074	0.034	2.17	0.045	0.420	0.506	6.950	0.811	

假设的地幔成分(已标准化)			批式部分熔融作用方程[4.10]						
	源区	总分配系数	0.10%	0.50%	1%	2%	5%	10%	20%
La	2.15	0.015	135.17	108.36	86.82	62.13	33.53	18.97	10.15
Ce	2.12	0.019	105.79	88.46	73.43	54.80	31.12	18.09	9.85
Nd	2.17	0.038	55.11	50.20	45.17	37.63	25.08	16.12	9.40
Sm	2.19	0.074	29.01	27.65	26.12	23.52	18.11	13.09	8.43
Eu	2.18	0.091	23.85	22.94	21.89	20.06	16.04	12.02	8.01
Gd	2.16	0.150	14.26	13.94	13.57	12.88	11.18	9.16	6.73
Dy	2.15	0.283	7.57	7.49	7.40	7.22	6.73	6.05	5.04
Er	2.13	0.559	3.81	3.80	3.78	3.75	3.67	3.53	3.29
Yb	2.19	0.727	3.01	3.00	3.00	2.99	2.95	2.90	2.80
Lu	2.17	0.811	2.68	2.68	2.67	2.67	2.65	2.62	2.56
Ce	2.12		105.70	88.46	73.43	54.80	31.12	18.09	9.85
Ce/Sm	0.97		3.65	3.20	2.81	2.33	1.72	1.38	1.17

假设的地幔成分(已标准化)			根据分离熔融作用方程[4.11]计算的成分						
	源区	总分配系数	0.10%	0.50%	1%	2%	5%		
La	2.15	0.015	134.89	103.53	74.26	38.01	4.89		
Ce	2.12	0.019	105.65	85.93	66.30	39.31	7.93		
Nd	2.17	0.038	55.09	49.82	43.91	34.05	15.63		
Sm	2.19	0.074	29.00	27.59	25.92	22.85	15.52		
Eu	2.18	0.091	23.85	22.90	21.78	19.67	14.39		
Gd	2.16	0.150	14.26	13.94	13.55	12.79	10.73		
Dy	2.15	0.283	7.57	7.49	7.39	7.21	6.66		
Er	2.13	0.559	3.81	3.80	3.78	3.75	3.66		
Yb	2.19	0.727	3.01	3.00	3.00	2.99	2.95		
Lu	2.17	0.811	2.68	2.68	2.67	2.67	2.65		
Ce	2.12		105.65	85.93	66.30	39.31	7.93		
Ce/Sm	0.97		3.64	3.11	2.56	1.72	0.51		

出现在熔岩中的斑晶成分来估计分离矿物组合、计算结果表明计算的 REE 型式与观察到的岩石的 REE 型式完全一致。

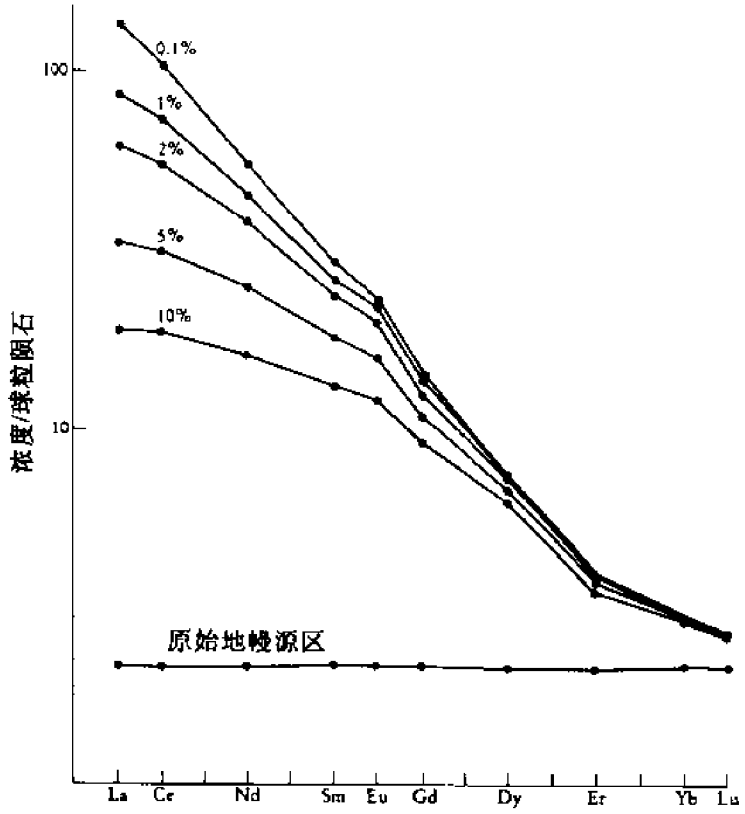


图 4.36　REE 浓度为球粒陨石的 2.15 倍和矿物成分为橄榄石(55%)、斜方辉石(25%)、单斜辉石(11%)和石榴石(9%)的原始地幔按实际矿物比例进行批式熔融作用产生的熔体的 REE 型式。部分熔融程度从 0.1%到 10%。利用方程[4.10]计算 10 个稀土元素，详细计算结果见表 4.15。

表 4.16　用于计算图 4.35 的 REE 型式的数据

Sula山科马提岩336的初始成分					给定分离结晶程度的计算成分(据方程[4.18])				
	浓　度(ppm)	Nakamura值	标准化的值	橄榄石的kd(取自表4.1)	10%	30%	50%	70%	90%
La	2.79	0.3290	8.48	0.0067	9.4	12.1	16.9	28.0	83.5
Ce	7.93	0.8650	9.17	0.0060	10.2	13.1	18.3	30.3	90.4
Nd	4.73	0.6300	7.51	0.0059	8.3	10.7	15.0	24.8	74.1
Sm	1.40	0.2030	6.90	0.0070	7.7	9.8	13.7	22.8	67.9
Eu	0.63	0.0770	8.18	0.0074	9.1	11.7	16.3	27.0	80.4
Gd	2.01	0.2760	7.28	0.0100	8.1	10.4	14.5	24.0	71.2
Dy	2.46	0.3430	7.17	0.0130	8.0	10.2	14.2	23.5	69.6
Er	1.61	0.2250	7.16	0.0256	7.9	10.1	14.1	23.1	67.5
Yb	1.41	0.2200	6.41	0.0491	7.1	9.0	12.4	20.1	57.2
Lu	0.24	0.0339	7.08	0.0454	7.8	10.0	13.7	22.3	63.8

3. 地壳混染作用和 AFC 过程

科马提岩浆具有突出的高液相线温度，经常受到大陆地壳岩石的混染。微量元素数据支持这种认识。Arndt 等(1986)对此定性地用 REE 图解作了描绘。Condie 等(1990)提出南非

Kaapvaal 克拉通中的太古代和早元古代玄武岩是科马提岩浆成因的，但是受到了大陆地壳岩石的混染。他们利用 DePaolo(1981)的方程计算了AFC矢量，其结果支持这个结论，并且和 Zr-Ni 和 Hf-Th 协变图解上的变化趋势相一致。此外，他们用 MORB 对实际岩石进行标准化所得到的蜘蛛图解与对于科马提熔体不同程度的同化作用和分离结晶作用所确定的熔体的蜘蛛图解也是吻合的。

4. 开放体系过程

O'Hara 等(1981)描述了周期性补充、周期性抽出和连续分离(RTF)岩浆房(参考第二章第二节)中 REE 的行为。利用球粒陨石标准化的$(Ce/Yb)_N$比值代表 REE 图解的斜率，Sm 的数值作为衡量 REE 浓度的尺度，他们在$(Ce/Yb)_N$ 对 Sm_N 协变图解上展示了 RTF 过程对各种地幔源区部分熔融作用产生的熔体和晶体分离作用相偶合的效应。

识别一个熔岩序列的 RTF 过程需要有一个非常详细的和完整的地球化学剖面。Norman 等(1990)在研究美国 Idaho 西南部的渐新世安山岩和玄武岩时，认识到微量元素和主要元素化学随地层剖面从下到上呈周期性变化。在双变量 Ba-Sc 和 Th-Sc 投影图解上，他们认为分散的数据点不能落在计算的分离结晶作用和 AFC 趋势之内，要求岩浆房在演化过程中有镁铁质更高的岩浆的注入。

5. 岩浆和源区混合作用

Languir 等(1978)给出一套通用的混合方程，用来识别岩浆混合作用和火成岩源区混合作用。该方程预测两个元素的混合构成一条直线，而一个元素和一个元素比值或者两个元素之间形成一条渐近线(曲线)。

利用相容元素和不相容元素之间的行为差别，可以区别岩浆混合作用和源区混合作用。例如，由于高度不相容元素比值在部分熔融作用或分离结晶作用过程中变化不大，根据不相容元素比值的混合曲线的多解性，既可能表示岩浆混合作用，也可能说明源区混合作用。因此，如果混合作用发生在源区，相容元素投影图解将展现为一个分散的趋势，而两种熔体的混合作用则给出一条简单的混合线。

6. 展示元素的活动性

利用微量元素投影图解研究其活动性的方法有两种。第一种方法是，Pearce (1983)的 MORB 标准化多元素图解(图 4.23)表明活泼元素和不活泼元素之间的行为存在差别。Brewer 和Atkin (1989)发现这个图解可以成功地区别玄武岩遭受绿片岩相变质作用过程中活泼元素(如 Sr，K，Rb 和 Ba)以及不活泼元素(Nb，Ce，P，Zr，Ti，Y)的行为。第二种方法是，运用富集亏损图解(图 4.32)来展示元素的活动性，尽管这种图解只有当已知未蚀变的岩石成分时才能使用。

四、微量元素的反演技术

微量元素的反演技术是利用一套同源火成岩石的元素浓度变化，来确定其源区的成分和矿物学特征、引起元素浓度变化的物理过程(例如，分离结晶作用、部分熔融作用或者其它作用过程)及其进行的程度(例如，分离结晶程度、部分熔融程度或者其它作用程度)等未知因素。所以，反演方法强调由微量元素数据限定模型，提供解决地球化学问题的最大可能性的答案。原则上，反演方法能够应用于所有岩石学过程，尽管我们在此只介绍分离结晶作用和部分熔融作用。我们的目的是，希望通过反演方法的简要介绍，让那些对此有兴趣的读者自己沿着