

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

地理化学

 **BOOK**
网络资源 非纸版

前言

根据多年教学和科研实践，结合科大地球化学专业特点，我们编写了地球化学这本教科书。

当代地球化学涉及领域广泛，内容十分丰富，已成为地球科学的三大支柱之一。根据少而精的原则，在选材上本书着重介绍和论述地球化学的基本原理和基本方法，不过多地描述自然现象；强调了热力学、动力学作为地球化学的基础理论和某些微观机理对地球化学作用过程的重要性。本书对当代地球化学发展中的一些重要领域，如微量元素地球化学、同位素地球化学等给予较多篇幅的论述，略去了各种地质作用地球化学及有关内容。在编写过程中注意收集 70 年代以来国内外的最新科研成果，力图使本书的内容具有时代气息，希望本书的出版是对现有各类教材的补充和深化。

本书第三章由支霞臣编写，第四章由杨海涛编写，其余各章节由陈道公编写，全书由陈道公定稿。在编写过程中得到了中国科学技术大学地球空间科学系的热情支持和帮助，在此谨表谢意。

编者
1992 年 8 月

内容简介

本书主要内容包括化学元素丰度、地球化学热力学、地球化学、动力学、微量元素地球化学、同位素地球化学及地壳上地幔演化等章节。本书力求系统地介绍地球化学的基本概念、原理和方法，不过多的描述各种地质地球化学现象。少而精，围绕学科中最基本、有希望的分支学科展开，介绍该分支学科的新进展、新成果。

本书可作为高等学校地球化学、地球物理、地质学等专业和邻近学科的本科生和研究生的教材和教学参考书，亦可供有关科研人员参考。

第一章 绪 论

1.1 地球化学的基本概念

什么是地球化学？顾名思义，地球化学就是地球的化学，它是研究地球（广义的也包括部分天体）的化学组成、化学作用及化学演化的学科。它是地学和化学的边缘学科。地球化学着重研究化学元素和其同位素在地球演化历史过程中的分布、迁移的规律，并运用这些规律来解决有关的理论和实际问题。

地球化学的定义、概念和研究范围是逐渐发展的，不是一成不变的。早在本世纪 20 年代，维尔纳茨基（В. И. Вернадский）给地球化学下的定义是：“地球化学科学地研究地壳中的化学元素，即地壳的原子，在可能范围内也研究整个地球的原子。地球化学研究原子的历史、它们在时间和空间上的分配和运动，以及它们在地球上的成因关系”。这大概是那个时代对地球化学的最完整的理解了。随着科学和技术的发展，地球化学的研究内容和领域也更为广泛。1973 年，美国全国地球化学委员会地球化学发展方向小组委员会以美国国家科学院的名义编写的《地球化学发展方向》（《Orientation in Geochemistry》）一书中给地球化学作了如下的描述：“地球化学是关于地球与太阳系的化学成分及化学演化的一门科学，它包括了与它有关的一切学科的化学方面”。“地球化学包括组成太阳系的宇宙尘埃化学；地球、月球和行星化学；地壳、地幔和地核化学；岩石循环（包括剥蚀、搬运、沉积和抬升）化学；海洋与大气的化学和岩石中有机质的化学”。这表明，不但地球化学的研究范围扩大了，而且研究的出发点和重点也从“地壳中的原子”，“元素的行为”而发展成为地球的“化学组成”、“化学演化”，乃至“地球和行星演化的所有化学方面”。

在各种自然体系中，物质的分布是不均匀的，因而组成物质的各种元素，其分布也是很不均匀的。地球化学的一个首要任务就是查明各自然体系（大至地壳、地球、太阳系，小至岩石、矿物）中化学元素的分布状态。要从其不均匀分布中了解其变化范围和其平均值，后者就是所谓的元素丰度。地球化学研究各自然体系中元素的分布和丰度的目的，是要弄清元素分布不均匀的原因，以及支配化学元素分布的规律。了解化学元素和同位素的分布和丰度规律，可以为阐明矿物岩石成因、地壳地幔演化及太阳系元素起源等理论问题提供科学依据。

发生在地球上的各种物理作用、化学作用、生物作用和地质作用都是物质的运动过程。在这些作用中，元素和由它组成的化合物依据各自的物理性质和化学性质，以及它们所处的物理化学环境（温度、压力、浓度等），遵循一定的规律，以不同的速度相对地运动着，并产生物质的化学变化。这种变化和运动所表现出来天然化学现象，可以称为地球化学作用或地球化学过程。地球化学的第二个任务就是要研究地球表面及深部和某些天体千变万化、丰富多采的化学作用。地质作用就是一种重要的地球化学作用，它包括了各类岩浆作用、风化沉积作用和变质作用等，岩浆作用中又有熔融作用、结晶作用、同化混染作用等等。这些作用各有其特殊的物理化学环境和物理化学作用。

元素在不同的地球化学作用中，由于所处物理化学条件不同，往往表现

出不同的化学特性。元素的这种特性，叫做元素的地球化学行为。因此，同一元素在不同的地球化学作用中可以表现出不同的地球化学行为。例如，铅在岩浆作用中以二价离子 (Pb^{2+}) 出现。它不形成独立矿物，常以类质同象方式替换两个钾离子 (K^+) 而进入钾长石；在热液作用中，当有二价硫离子 (S^{2-}) 存在时，铅就与之结合而形成方铅矿；在地表风化作用中，硫可被氧化。方铅矿变得不稳定，分离出来的 Pb^{2+} ，可与硫酸根结合形成铅矾 (PbSO_4)，也可以与碳酸根结合而形成白铅矿 (PbCO_3)。同样，化学性质非常相似的元素，由于它们的地球化学性质和行为的差异，在同一地球化学作用中有极不相同的行为。如钾和铷，化学性质相近，但由于它们的丰度差异大，表现出完全不同的地球化学行为。钾可以形成独立矿物，而铷总是呈分散状态存在于其它矿物中。

正是由于不同的元素具有不同的化学性质，同一元素在不同的地球化学作用中有不同的地球化学行为，导致了自然界中各种元素之间彼此结合或分离。使元素从一个空间转入另一个空间，从一种存在状态转变成另一种存在状态，或从一个发展阶段进入另一发展阶段。并引起化学元素的富集和贫化，这就是元素的迁移。元素在不同的时间和空间上的分布，是特定条件下元素迁移的结果。在地球历史中，化学元素经历了反复多次的迁移、分布过程，这个过程今天仍在继续进行之中。元素在任何一个阶段变化的最终情况，便是它下一阶段变化的起点。各个阶段元素迁移的总和，就构成了元素的地球化学演化。这是地球化学所要研究的另一个极为重要的问题。

生物是演化的，这在达尔文之后就已得到了公认。地球无机界的各个组成部分是否也是演化的呢？唯物论者认为，无机世界和有机世界一样也是演化的，不同的是无机界的演化速度很慢，或者说演化的方向不十分明朗，不像生命世界的演化那样明显，容易察觉。事实上，地球上的任何一个组成部分，如地壳、地幔、大气、海水、岩石、矿产等无一不处在演化之中。

譬如大气是演化的。今天地球表面的大气圈组成和二十几亿年前有很大差别。太古代时期，剧烈的火山喷气活动使大气中二氧化碳和甲烷的浓度很大，氧的浓度却很低。大致只有今天大气中氧浓度的千分之一左右。随着火山喷气剧烈程度的降低，生物的逐渐演化和旺盛，植物的光合作用等才使大气中二氧化碳组分降低，氧气的比例才逐渐增多，演化至今天的大气。

地壳也是演化的，只不过关于其演化模式说法还不一致。有的人提出可分为太古代绿岩带岩浆活动、元古—古生代大陆壳增生、中生代陆壳开张地幔物质上升的三个演化时期。1980年26届国际地质大会上，有人提出了包括地球在内的内行星的壳层演化模式，地壳的发展经历了四个阶段：地球初始时期的广泛熔融；40亿年前的第一次分异，形成安山质、斜长岩质和玄武质的原始地壳；25—40亿年前的第二次分异，为多次的玄武岩熔融和岩浆喷发；25亿年以来的现代地壳的逐渐形成，板块运动开始。尽管关于地壳演化的模式说法不一，但演化的总趋势是朝着 Si, K, Na 增加，而 Fe, Mg, Ca 减少的方向这一点是不变的。

矿产也是演化的，无论是矿产的种类或者单一的矿种，都是变化的。20多亿年前，形成的是大量的铁矿、锰矿、金矿及一些有色金属矿，但种类不多。而钨、锡、汞、锑等矿则很少或几乎没有。煤矿、油气矿床则是在显生宙之后特别是中生代之后才大量出现的。同样是铁矿，18亿年前大量出现的是还原的赤铁矿矿床，而在18亿年后，由于火山喷发急剧减少，大气中氧的

增加，代之而起的则是所谓的鲕状赤铁矿矿床。

总之，研究地球上各地质体的化学组成、化学反应、化学演化，了解其一切化学方面，便构成了地球化学领域的主要方面。

1.2 地球化学的发展

现代地球科学有三门基本学科：地质学、地球物理学和地球化学。大致在本世纪 40 年代末期和 50 年代初期，地球化学才成为一门独立成型的学科。这里，作为独立学科的重要标志是以学科命名的课程在一些大专院校开设，以学科命名的科研和教学单位开始出现，以及以学科命名的学术刊物问世等。当前许多重大的地学理论问题的解决，如地球的起源、全球板块构造理论、区域成矿问题分析等，都有赖于这三门基本学科的紧密配合。

地球化学的发展大致经历两个主要阶段；一是经典地球化学阶段，着重研究元素的丰度、分布和迁移，研究的手段主要是无机化学、晶体化学和分析化学的方法；二是近代地球化学阶段。随着各项技术的发展（宇航技术、高温高压实验技术、核物理探测技术等），地球化学的研究领域不断扩展，朝着地球内部和宇宙空间发展，形成了以研究地幔为对象的深部地球化学和研究陨石、月球、宇宙尘的宇宙化学。除研究元素外，还发展了同位素研究，建立了同位素地球化学。在研究手段上更加注意了物理化学、热力学和动力学的理论和方法，发展了各种地球化学的模式研究，形成了地球化学全面发展的新时期。

1.2.1 经典地球化学的三个代表人物

1. 克拉克 (F.W. Clarke, 1847—1931)

美国化学家克拉克是地球化学的奠基者。他着重研究化学元素在地壳中的分布和丰度。他和他的同事华盛顿 (H.S. Washin - gton) 多次发表的《地壳的平均化学成分》和《地球化学资料》是最早的地球化学著作。克拉克的地球化学研究主要在美国地质调查所进行的。本世纪初在美国华盛顿的卡内基研究院建立了地球物理实验室和后来的地磁系 (Department of Terrestrial Magnetis, DTM) 开辟了实验地球化学的新方向。

2. 维尔纳茨基 (. . . , 1863—1945)

俄罗斯矿物学家维尔纳茨基开创了生物地球化学和同位素地球化学研究。发表了《地球化学概论》一书。他首先提出了地球化学旋迴的概念，并用它来阐述化学元素在前后相继的地球化学作用中的演变历史。他的学生费尔斯曼开创了区域地球化学和地球化学找矿方法。费尔斯曼发表的《俄罗斯地球化学》是一本经典的区域地球化学著作。费尔斯曼为了说明元素在迁移过程中的地球化学行为，提出了共生序数和晶格能等概念，并对控制元素迁移的各种因素和元素迁移的规律进行了研究。

在莫斯科，设有维尔纳茨基地球化学和分析化学研究所，隶属于俄罗斯科学院。

3. 戈尔德斯密特 (V.M. Goldsmidt, 1887—1947)

挪威地质学家戈尔德斯密特在矿物晶体化学研究基础上，开创了微量元素地球化学的研究，提出了微量元素在矿物和岩石中的存在形成和分布规律。他提出了适合自然界矿物共生组合的戈氏相律。他用简洁的办法计算了地壳元素的丰度。他根据化学元素在陨石和地球物质中的分布，首次将元素进行地球化学分类。他赋予地球化学更广阔的研究领域和更深入的研究内容，他有远见地指出，地球化学不仅要研究元素的分布和丰度，而且要研究

同位素的分布和丰度；不仅要研究地球的物质成分，而且要研究宇宙的物质成分。他十分强调要研究那些支配元素和同位素分布的规律。戈尔德斯密特的这些观点。对现代地球化学的发展，产生了重大影响。他发表了一系列著作，他的遗著《地球化学》（1954）是一本经典的元素地球化学。戈尔德斯密特曾在德国哥廷根大学工作多年，现在该大学设有戈尔德斯密特地球化学研究所。

70年代起，美国地球化学协会为了表彰对地球化学发展做出贡献的各国科学家，设立了戈尔德斯密特奖和克拉克奖，前者奖励有重大贡献的地球化学家，后者奖励有成就的年青地球化学工作者。

1.2.2 现代地球化学及其发展

第二次世界大战结束后，特别是从60年代起，地球化学的发展有了很大的变化，进入了现代地球化学的阶段。

1. 现代地球化学的特点

同经典地球化学阶段比较，现代地球化学的发展有下列特点：

1) 研究领域不断扩大，研究内容不断深化。现代地球化学把其研究领域从地上转向天上、从地表转入地下、从大陆转向海洋。有人形象地称为上天、入地、下海。它已成为现代地球化学的前沿领域，这是当代科学技术的发展对地球化学的要求，也是地球化学发展的必然结果。在不同的领域内，现代地球化学都得到了不同程度的深入发展；建立了元素丰度体系；提出了更实用和有效的元素地球化学分类；提出了微量元素定量分配的理论模型；在同位素分馏作用中广泛应用了热力学的理论和方法；在地球化学循环中提出了箱式模型的原理和方法；各种放射成因同位素示踪体系的建立等。这些都表明地球化学作为一门独立学科，无论在理论上还是方法上都日趋成熟、完整和系统。

2) 人材、机构不断增加。经典的地球化学研究工作主要集中在美国、俄罗斯和德国等少数几个国家。现代地球化学无论是在发达国家或是发展中国家都得到了迅速的发展，各个国家相继建立地球化学研究机构、成立地球化学协会、出版地球化学专门刊物，积极培养地球化学专业人材。有许多国家合作开展的全球性研究计划促进了各国有关地球化学学科的发展和水平的提高。

3) 地球化学的分支学科不断涌现和建立。随着地球化学理论体系逐步建立及其和相邻学科的互相结合和渗透，一些专门研究领域的地球化学分支学科迅速发展起来。地球化学的分支学科有不同的划分方法。如按研究的空间范围划分，有地幔地球化学、区域地球化学、水圈地球化学等；按研究对象划分，有同位素地球化学、微量元素地球化学、有机地球化学、生物地球化学等；按照地质作用分类，有岩浆作用地球化学、变质作用地球化学、沉积作用地球化学、热液作用地球化学等；以及环境地球化学、构造地球化学、勘查地球化学、土壤地球化学、水文地球化学等各分支学科。因此，现代地球化学已成为一个枝叶繁茂的学科。另外应该说明，划分分支学科是地球化学发展的必然趋势，但也有一定的人为性。有些分支学科的界线不是截然的，它们既有联系，又有区别。有的只是研究问题的角度和出发点有所不同。

2. 现代地球化学的成果

这里不可能对地球化学的研究成果作出全面的评述，只想就有关分支学科和领域里的某些成果作一扼要的概述。

1) 同位素地质年代学和同位素示踪 同位素地质时钟的成果已被地球科学普遍承认和引用。K - Ar, U(Th) - Pb, Rb - Sr, Sm - Nd 计时已完全成熟。最近，用钨同位素地球化学在解决前寒武纪古老变质岩的演化，追踪古老地壳的演化历史，以及了解地幔的不均一性等提供了新证据。在世界上确定了几处古大陆核，以此为基础建立了各区前寒武纪地质年代表。重稳定同位素演化和示踪理论的成果使同位素年代学突破了单纯计时的界线，成为地球科学家剖析复杂的地质—地球化学历史的有力手段。

2) 稳定同位素地球化学获得了大量实验数据和精确的同位素分馏系数值。对同位素分馏的物理机制进行了理论探讨。碳、氢、氧、硫同位素分馏理论和实践对解决成岩成矿作用过程中的物质来源、流体相性质、物理化学条件以及各种混合、叠加作用的判断提供了有说服力的定量证据。

3) 微量元素地球化学 建立了微量元素定量分配理论，推导出岩浆分离结晶作用和部分熔融作用的定量公式，对判断岩浆过程性质、物源、部分熔融和结晶分异的程度提供了定量标志和准则。给出了各种微量元素在不同体系中矿物/熔体分配系数，以及矿物相分配的微量元素温度计和微量元素压力计的新资料。确定了大量的稀土元素和不相容元素分配的模式及其对各类岩石成因、火山岩产出的构造环境、成岩成矿作用的指示意义。

4) 实验地球化学 进行了大量的常温常压、高温高压各类成岩成矿实验研究，包括矿物溶解度、离子迁移、元素分配、相变及化学反应等。矿物和岩石中包裹体研究成为重要的研究成岩成矿作用的手段。最新的超高压技术可在微区内实现 150—250GPa，达到了下地幔和地核的深度。常规的高温高压溶液地球化学对超临界状态的水—岩体系和许多反应机制积累了大量的实验和相图资料，取得了明显的成果。质量迁移理论和一整套数学模拟体系的出现，为应用热力学和动力学理论综合研究热液成矿和蚀变提供了一种新途径。

5) 有机地球化学 随着能源事业的需求，有机地球化学取得了长足的进步。应用有机地化对石油的生成和演化机制研究获得了成功。对沉积盆地的成油条件、油气田勘探提出了地球化学指标。利用烃类等有机物作为生物标志化合物提供了许多重要的地球化学信息。陨石和古老岩石中有机物的研究对地球早期生物的存在形式和演化、对生命的起源提供了新的信息。

此外，地球化学在以下一些方面也取得了重要的进展：如太阳系星体早期演化历史，地幔的不均一性和地幔化学分层模型，地球上最古老的岩石和太古代陆核形成，成岩成矿作用的多阶段、多来源、多成因，微量元素与人类健康，大气臭氧层的作用，第四纪下限年代，以及海洋和海水的化学演化等等。

现代地球化学发展方向的主要特征可以概括如下：

1) 各种精密、灵敏、高效分析技术的引入，微区、微粒观察方法的建立，实验模拟技术的提高及电子计算机的普遍应用，以至宇航、深钻、深海探测技术等开阔了人们的视野，增大了信息量，使人们用地球化学方法更全面深入地观察地球、了解宇宙。

2) 基础科学成果的引入和广泛应用，提高了地球化学对事物本质的理解

力和认识深度，使地球化学向定量化、科学化、预测化的方向大大推进。

3) 地球化学广泛吸收邻近学科的成果，相互结合、渗透，不断开拓新的领域，朝着研究一切自然过程的化学机制的方向前进。

4) 在解决与人类息息相关的诸如矿产资源、能源、环境与地震等问题中地球化学将提供大量的实际成果。同时，与其他学科一起为解决自然科学的重大基础理论问题——生命起源、地球和天体的形成和演化等发挥更大的作用。

3. 主要学术机构和刊物

50年代起，有关地球化学的学术机构、刊物和研究队伍不断地出现。

国际地质科学联合会 (IUGS) 和国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 都成立了地球化学的专门组织。1965年在巴黎成立了国际地球化学和宇宙化学学会 (IUGC)。

美国的地球化学研究队伍遍及全国各地，一些著名的大学和研究所都有许多名家在工作。如加州理工学院 (Caltech)，麻省理工学院 (MIT)，加州柏克利大学，斯坦福大学，联邦政府的美国地质调查所 (USGS)，私立的加内基研究院 (Carnegie Institution of Washington)，拉蒙脱 (Lamont) 观察站等。法国巴黎第六、第七大学、堪培拉国立澳大利亚大学、英国剑桥大学、俄罗斯的莫斯科大学等是世界一流的地球化学研究中心。

刊登地球化学文献的主要国际性学术刊物有：

《*Geochimica et Cosmochimica Acta*》

《*Earth and Planetary Science Letters*》

《*Contributions to Mineralogy and Petrology*》

《*Journal of Geochemical Exploration*》

《*Journal of Geophysics Research*》

《*American Journal of Science*》等，此外，还有日本的《*Geochemical Journal*》和俄罗斯的《*Geochemistry International*》等。

出版的专著和教科书，除已提到的外尚有 B.Mason 的《*Principles of Geochemistry*》(1952—1978)，Allegre 的《*Introduction to Geochemistry*》(1973)，和 Krauskopf 的《*Introduction to Geochemistry*》(1978)，和 Faure 的《*Principles and Application of Inorganic Geochemistry*》(1991)等。

4. 我国地球化学的发展

我国的地球化学事业是在新中国成立以后才逐步发展起来的。1958年在中国科学院系统内建立了地球化学研究室，1964年扩大成为中国科学院地球化学研究所。50年代末在某些高等学校中设置了地球化学专业或系，70年代末又有一些高校建立了地球化学或勘查地球化学专业和教研室，专业研究队伍迅速扩大。我国地球化学工作者根据国民经济发展的需要，围绕国家“六五”、“七五”等建设任务和项目开展了一系列的工作，包括成矿作用地球化学、勘查地球化学、区域地球化学、同位素和微量元素地球化学、实验地球化学、环境地球化学和有机地球化学等，形成了自己的特色。使地球化学研究水平不断地提高。目前在理论研究和应用领域内都取得了丰硕的成果，其中在某些方面达到了国际领先的水平。

我国于1978年成立了中国矿物岩石地球化学学会，下辖十几个专业委员会。学会先后出版了《地球化学》、(中、英文版)、《岩石学报》、《地

质地球化学》、《矿物学报》和《矿物岩石地球化学通讯》等刊物，促进了学科的发展。

1.3 地球化学的研究方法

除了学习地球化学中所阐述的各种基础理论和知识外，了解地球化学的研究方法，研究这些理论和规律是怎样被发现的，以及对地球物质的认识怎样逐步深入，同样具有重要意义。

地球化学作为地学和化学的边缘学科，它的研究方法自然离不开地学和化学的理论、观点和方法，同时它又融进了现代技术和某些自然科学中的最新成果，因而形成了自己的特点。

1.3.1 地球化学的一般工作方法

由于地球化学的任务就大多数而言，是研究可以直接观察到的地球表面上露出的各种物质，因此就不能脱离地质科学所通常采用的方法。即在明确工作目的和任务的情况下，首先进行野外地质考察。包括系统、全面的野外地质地球化学观察，地质编录与制图，合理采集样品。要了解研究对象的地质位置、产状和特征，观察岩性及结构的变化，查明矿物的共生组合、生成顺序和原生次生的变化等。野外工作常常是解决地球化学问题很关键的一步，是不能轻视和忽略的。从野外观察所得出的初步认识，是深入研究的基础，也是采样的依据。

野外考查的一项任务是采集地球化学样品。采样首先要根据研究任务确定室内工作的项目，然后根据地质情况选择最有效、可行的采样对象，数量和样品分布。在样品的布局中特别要注意如下问题：样品的代表性，即样品代表了野外观察中所确定的某种地质产状的物质；样品的系统性，即样品在研究对象的时间、空间及产状的适当配置；样品的统计性，即样品的数量，根据研究的性质和目的，确定既能解决问题又经济可行的样品数量。

野外考查采样之后，便是室内工作。地球化学室内研究工作是多方面的。从常规的岩矿研究到复杂、精密的测试和实验，需根据任务的需要和现实条件而定。

地球化学的发展是和近代分析测试技术的提高密切相关的。各种现代分析方法，包括火焰光度分析、发射光谱分析、原子吸收光谱分析、离子选择电极分析、极谱分析、X 光荧光光谱分析、等离子体光谱分析、中子活化分析、电子探针离子探针分析和质谱同位素稀释法分析等都被广泛的应用于各类地球化学问题。分析方法的选择依据是满足一定的灵敏度和精度，避免盲目性。

室内的另一项工作是对元素的赋存状态和结合形式的鉴定和研究。如晶体光学法、X 射线分析法、物性和物相分析法、电镜分析法、以及红外、拉曼等各种波谱学研究。

此外，在实验室内模拟各种自然作用，进行高温高压、常温常压的实验研究，包裹体温度压力测定也是经常要用的。还有一些工作是在分析测试的基础上通过各类计算求得地球化学作用的有关物理化学条件。如体系的 pH，Eh、氧逸度、离子强度等。自然作用的时间参数用同位素年代学的专门方法计算。

在综合野外和室内工作的基础上，对所研究的问题进行由表及里、由浅入深、去伪存真的分析，以达到对问题的深化。对于复杂的地球化学现象和

问题，这种由野外到室内、由实践到认识的过程，不是一次能够完成的，需反复多次进行。

1.3.2 地球化学模式研究法

所谓模式研究是对地球化学作用和其产物进行模型化、阶段化，以期发现地球化学作用、演化中最本质的东西。模式研究可以使被研究的问题由定性走向定量、半定量。模式是建立定量研究的基础。模式研究是近年来在地球化学和其他学科中一种常用的研究法。

现代地球化学之所以能够得到发展，是建立在以下几个基础之上的：高精度、高灵敏度实验技术的发展，获得了一大批同位素、微量元素、矿物相变反应资料，为定量解释提供了前提；同位素示踪和微量元素分配理论的提出，为地球化学开拓了新局面；与地球动力学理论相结合，使地球化学能够从微观现象中去把握整个地壳、地幔和地球的演化；与其他学科类比，找到了信息源综合分析和比较的研究方法，使地球化学有可能从地表看到地球深部，从现代看到过去。这些重要的基础使地球化学研究能够从定性逐步迈向定量，也为地球化学的模式研究奠定了基础。

当今世界是一个知识爆炸的时代，文献资料浩瀚，不可能全部查阅，即使是任何一个小的分支。因此教和学的重点不是灌输大量的知识，而是要去学习掌握知识的工具、分析问题的方法、能力。人的大脑如一台计算机，其容量是有限的，需要有相当多的单元来存放分析问题、分析数据的程序，而不是简单的数据。每一个人都应建立自己的知识网络，模式便是人们形成知识网络的最好方法。

模式研究应该包括两个方面，一是对问题的物理构思；二是进行数学分析。具体说来，建立定量地球化学模式应考虑以下几个重要内容：

1) 确定体系 体系包括两种概念。一是指你要进行研究的体系，可将它合理地分成若干部分。如要研究一个岩浆过程，可考虑分成岩浆房、围岩、岩浆源。如要研究地壳上地幔演化，就可粗略地考虑分成地壳、上地幔、原始地幔，或者更细致地把地壳分成上、下地壳，上地幔也可分成两个部分等。第二种是示踪体系，也就是记录上面要研究体系变化的示踪物质。它可以通过某一种手段检测出来，如同位素体系、微量元素体系等。研究体系的变化引起示踪体系相应发生变化，带上烙印，但示踪体系的变化又有其自身的独立性。如岩浆过程引起体系中放射性母子体元素比值的变化，但子体同位素组成变化有其自己的规律。地球化学模式研究目的就是应用后者揭示前者。

2) 信息源和反射信息 要建立地球化学示踪研究，必需找到信息源和反射信息（或信息）。反射信息比较明确，它就是地质体系中现在观察到的岩石、矿物、元素、同位素的有关数据，是经过一系列过程最终留下的信息。而信息源不是显而易见的，要进行挑选，信息源的确定必需要有一定的思考与技巧。很多学科常常要借助于信息和信息源相比较的方法。如地球物理应用地震波作为信息源去研究地球的内部结构，记录反射回来的地震波；核物理中用一定的源，如X射线、中子、各种粒子去轰击研究的靶，然后记录从靶中反射出来的信息。要分析一个电路的工作状态，需先输入一个电信号，然后测量输出端的各种电学参数。这些物理学的方法中信息源是很清楚的，从信息源到反射信息的过程时间也很短，一般在小时，分、秒或更短的时间

内，干扰的因素相对较小。再如要测定一个大水库水体的质量，可以加入放射性强度为 a_0 ，质量为 m 的示踪剂，如 ^{22}Na 。混合后测定水的放射性强度为 a ，由于时间短，可以不考虑放射性衰变，则水体的质量 $M = m \cdot a_0/a$ 。如果水体是流动的，问题就变得复杂一些，通过校正计算，还容易解决这一问题。以上所谈，都是利用人工信息源的办法。但是如果研究的对象是整个海洋，要了解海洋的地球化学和动力学过程，那就不可能借助人工加入信息源的办法，只有靠天然信息源。人们终于找到了这一类天然信息源，如宇宙线在大气中产生、并不断地进入海洋的 ^{14}C ， ^{39}Ar 等放射性核素。通过测定海洋中不同部位的 ^{14}C 和 ^{39}Ar 强度，并运用一定的模式（如箱状模式）分析，就能了解海洋过程。地质过程由于时间长达几百万年，甚至几亿年，不能应用人工信息源，而且干扰因素很多，尤其像地壳地幔体系的研究，情况就更复杂了。但仍可以设法找出合适的信息源。如在 Nd, Sr 同位素示踪研究中，常用测量值与原始地幔值的相对偏差值来表示其特征，它更能反映岩浆在地壳地幔的演化意义，原始地幔值就是一种信息源。应用信息与信息源比较研究方法的优越性，还可从稀土元素地球化学研究中看出。60 年代之前，利用稀土元素作图，不能很好地解释地质过程。然而应用了稀土元素球粒陨石标准化这一简单数字处理后来作图，就能说明很多的地质现象。因为我们把球粒陨石中稀土元素含量作为地球物质稀土演化的起点。这样，相互之间就容易进行对比，发现问题。

3) 制约 制约也同样包含两方面的含义，即条件制约和推论制约。在作模式推论之前必须要知道某些或一系列的条件制约。所谓条件，就是已知条件，或初始条件，或中间条件。它是根据以往的研究成果、新的实验资料和其他学科的研究结果而得出的。由于研究对象的复杂性，已知条件常常是一种可能性或一个大致的范围，或上、下限，这些便构成了条件制约。如要研究地球内部温度随深度变化的曲线，观察到的信息是地表热流，信息源是放射性元素释放的热能，条件制约是放射性元素在地球各层圈中的分布状况，重要层圈界面的高温高压实验资料和地球物理证据。如岩石圈、软流圈界面在 1200—1300，670km 界面处出现方镁石的相转变温度在 1960 左右等。推论制约是根据一定的演化模式与前提条件所推断的地球化学制约。如已知大气圈的质量为 $5.1 \times 10^{21}\text{g}$ ，大气中氩的分量为 0.93%。由于原始大气中不含 ^{40}Ar ，它是由 ^{40}K 的放射性衰变而产生的，以此可根据放射性衰变定律推断地球中钾的平均含量下限应大于 55ppm。又根据地表热流的观察，可以制约地球中平均钾含量的上限应低于 440ppm。再如从元素的同位素比值可以推断元素起源的年龄。现在的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 比值是 137.88，而根据核子合成的核物理理论，元素形成时的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 比值只可能在 1—2 的范围内。由此可以得到推论制约：元素的形成年龄应在 50—60 亿年之间。

由于地球演化的过程很复杂，人们不可能简单地从一个角度建立起绝对的推论制约。如同公安人员破案，不能仅抓住单一的怀疑对象来进行，必须提出所有可能的怀疑对象，然后逐个进行筛选，以缩小怀疑对象。这种思想方法对处理任何复杂事情都是一样的，地球化学的思想方法也不例外。从一个角度给出一定条件的制约，从另一个角度给出另一种范围的制约，最后才可能把事情说得可靠一些。因此，地球化学特别强调对研究问题的多重制约。

4) 过程机制 要建立正确的模式，还必须了解发生在地球各圈层的各种演化的过程与机制。如部分熔融、结晶分异、同化混染、交代变质、再循环、

造山作用等等。研究大的问题要有地球动力学的构思，如板块俯冲、碰撞、地幔对流等等。在模式研究中要采用各种方法尽可能的判断研究对象的形成过程与机制。

5) 模式的正演与反演 正演与反演是模式研究中的两种不同方法。正演是假设一定的过程机制和模式参数，根据确定的信息源，从模式计算中得出反射信息的理论值，并与实际观察值进行比较。如果两者不符合或相差甚远，则需进一步修正过程机制的假设和（或）改变模式参数。直至两者可以进行比较，便认为过程假设有一定的合理性。对于复杂的观察值，一般先用正演的方法，如玄武岩成因过程中部分熔融程度和分离结晶程度的微量元素算法、壳幔演化的铅构造模式等。合理的正演模式应较好地解释所有观察到的资料（反射信息），即具有自身的多重制约性。模式的反演一般应用于对过程机制了解比较清楚、模式比较成熟的情况。可以根据观察到的反射信息来计算出某些模式参数，应用这些参数来说明地质地球化学过程。反演方法对过程机制和模式要求比较严格，是地球物理研究中常用的方法。在岩石地球化学研究中，因为对过程机制的非准确性，应用还不普遍，有时方法还不完全成熟。U - Pb 多阶段模式属于反演性质，一致曲线年龄也是反演的。当用各种制约同位素反演得到相同的结论，那就相当可信了。微量元素的系统反演方法由 Minster 和 Allegre 等提出，正在不断完善之中。

概括起来，地球化学模式研究方法的建立，可用下面的框图表示。

参 考 文 献

- [1] 涂光炽等。地球化学。上海：上海科学技术出版社，1984：447
- [2] 赵伦山，张本仁。地球化学。北京：地质出版社，1988：404

第二章 化学元素的丰度与分布

2.1 元素丰度的概念和表示方法

2.1.1 丰度和丰度体系

自然界一切物体，如宇宙天体、地质体、生物体等都是由化学元素组成的，一种化学元素在某个自然体中的重量占这个自然体的全部化学元素总重量（即自然体的总重量）的相对份额（如百分数），称为该元素在自然体中的丰度。因此，元素丰度就是化学元素在一定自然体中的相对平均含量。

丰度通常是指元素在较大自然体中的平均含量，如元素的地壳丰度，元素的地球丰度，元素的太阳系丰度等。如果这个自然体占据一个较小的空间位置时，习惯上称为元素的平均含量。如花岗岩中元素的平均含量，某矿区中元素的平均含量等。

无论地球化学的研究领域和对象如何发生变化，研究自然体的化学组成，化学反应和化学演化始终是地球化学的基本任务。其中化学组成又是首当其冲的。因而自然体的元素丰度研究是地球化学领域极为重要的一个组成部分。特别是地球化学发展的早期阶段，世界著名的地球化学家，如克拉克，华盛顿，维尔那茨基，费尔斯曼（A.E. ），以及戈尔德斯密特都曾致力于化学元素丰度的研究。克拉克一生从事丰度研究达 40 余年，前后共发表了五版元素丰度的资料。克拉克被公认为地球化学的最早奠基人之一。

由于条件所限，早期的元素丰度工作主要是指地壳元素丰度，确切地讲是大陆地壳丰度，而且局限在主要元素。由于当时对地壳结构模型的认识还很模糊，地壳元素丰度的计算比较粗糙。随着科学技术的发展，一方面从光谱技术探测太阳系和宇宙体的元素丰度，另一方面矿产资源勘测和地质科研实践，提高了对地球、地壳内部构造的认识，积累了大量有用的资料，使得元素丰度的工作向更大尺度和更小尺度两方面的延伸，通过众多地球化学家的共同努力，目前已建立起比较系统的丰度体系，如表 2.1 所示。

表 2.1 元素丰度体系*



* (据黎彤、倪守斌，1990，改编)

在这一领域里值得一提的是我国学者黎彤。他从 60 年代起，针对国外学者计算丰度中存在的问题，重新计算了地壳元素丰度。尔后，又求得元素地

球丰度。及陆地地壳、海洋地壳等次一级构造单元的丰度，并进一步计算中国陆壳元素丰度。

不同层次的元素丰度是互相关联的，小尺度是为大尺度服务的，是建立大尺度丰度的定量基础。反过来，大尺度丰度可以作为小尺度丰度的背景值。丰度体系的建立，有助于研究各自然体系内的化学演化规律，划分各级丰度系数，说明元素在自然体中富集和贫化的状况，使得元素丰度和演化的研究更加定量化、系统化。

关于几个名词的说明：

1. 克拉克值 是地壳中元素重量百分数的丰度值。

这是为了表彰克拉克在这方面所作的卓越贡献，由费尔斯曼提议而命名的。

2. 区域克拉克值 是指地壳以下不同构造单元中元素的丰度值。如地盾区地壳元素丰度值。

3. 丰度系数 是指某一自然体的元素丰度与另一个可作为背景的自然体的元素丰度的比值，因为丰度体系是多层次的，所以丰度系数也是多层次的，如以地球丰度为背景，则地壳中该元素的丰度系数定义为 $K_1 = \text{地壳丰度} / \text{地球丰度}$ 。

如以地壳丰度为背景，则全球陆地地壳的该元素丰度系数定义为 $K_2 = \text{陆地地壳丰度} / \text{地壳丰度}$ 。依次类推。当 $K > 1$ 时，称为富集，当 $K < 1$ 时，称为贫化。因此，丰度系数可用来指示元素的富集和贫化及其程度。

2.1.1.2 丰度表示法

元素丰度常用三种单位来表示，即重量单位、原子单位和相对原子单位。由于采用单位不同，元素丰度有下列三种名称：

1. 重量丰度，以重量单位表示的元素丰度，常用的级序有三种：重量百分数 (wt%)，用于常量元素；克/吨 (g/t) 或 ppm (parts per million)，用于微量元素；毫克/吨 (mg/t) 或 ppb (parts per billion)，常用于超微量元素。

2. 原子丰度，以原子百分数 (原子%) 表示的某元素在全部元素的原子总数中的分数。

3. 相对丰度，常以原子数/ 10^6 硅原子为单位。也有采用原子数/ 10^4 硅原子或原子数/ 10^2 硅原子为单位的。这种单位是取硅的原子数等于一百万个 (10^6) 原子，并以此为基数，求出其他元素相对原子数。所以，这种单位实际上就是各种元素的原子数与一百万个硅原子的比值。常用于宇宙元素丰度，所以又称为宇宙丰度单位，简称 C A.U. (Cosmic abundance unit)。选择硅原子作为对比标准的原因是：1) 硅元素在自然界中分布相当广泛，便于对比各种自然体系的丰度值；2) 硅是形成不挥发的稳定化合物的元素；3) 硅在化学分析和光谱分析中，都是较易精确测定的元素。取硅原子为 10^6 时，绝大部分元素的相对原子数介于 $10^6 - 10^{-4}$ 之间。

在上述三种不同单位的元素丰度中，重量丰度是基本的，最常用的，原子丰度和相对丰度都可根据重量丰度换算取得。

在岩石化学全分析中，常用氧化物的重量百分数表示。这样，该元素的重量百分数为

$$W = \frac{a \cdot X}{m} \cdot W_0$$

式中 a 是该元素的原子量, X 是氧化物中该元素的原子个数, m 是氧化物分子量, W_0 是氧化物重量百分数。

将氧化物的重量百分数或元素的重量百分数换算成原子丰度。设 a 为一元素的原子量, N 为任一元素的原子个数, 则

$$N_i = W_i / a_i$$

任一元素的原子百分数 A_i 为

$$A = \frac{N_i}{\sum N} \cdot 100 = \frac{W_i / a_i}{\sum W_i / a_i} \cdot 100 = \frac{W_{0i} \cdot X_i / m_i}{\sum W_{0i} \cdot X / m} \cdot 100$$

式中 $\sum N$ 是参与计算的全部元素的原子数总和。

将重量丰度换算为相对丰度。设 R_i 为任一元素的相对丰度, 则

$$R_i = \{ (W_i / a_i) / (W_{Si} / 28.09) \} \times 10^6$$

式中 W_{Si} 为元素硅的重量丰度, 28.09 为硅的原子量。

此外, 在讨论稀土元素或某些微量元素的地球化学问题时, 还常用到一种所谓球粒陨石标准化丰度。它实际上是一种以球粒陨石作为背景值的丰度系数值。主要用来图解处理, 可以构筑稀土元素丰度系数—原子序数曲线图解。构筑这种图解的目的是消除普遍存在于稀土元素中的奇偶效应, 以便将微小的分异变化在图上显示出来。这种丰度表示法在微量元素地球化学中还要作详细讨论。

2.2 太阳系的化学组成

太阳系由太阳、行星、行星物体（宇宙尘、彗星、小行星）和卫星所组成，其中太阳集中了整个太阳系 99.8% 的质量。

行星沿椭圆形轨道绕太阳运行。在它们中间可划分成两种类型：接近太阳的较小的内行星—水星、金星、地球、火星，也称类地行星；远离太阳的外行星—木星、土星、天王星、海王星和冥王星，也称类木行星。在火星和木星之间存在着数以兆计的小行星（小行星带）。它们的大小相差极大。最大的直径可达数百公里，最小的仅 1m。其数量在 10^{11} 个以上。

确定太阳系元素丰度的途径是：（1）对太阳及其他星体辐射的光谱进行定性、定量测定；（2）直接测定地球岩石、月球岩石和各类陨石；（3）利用宇宙飞行器对临近地球的星体进行观察和测定；（4）分析测定气体星云、星际物质和宇宙线组成。

化学元素在太阳系中的分布特点主要表现为：内行星体积小、密度大，主要元素是 Fe, Si, Mg 等挥发性元素；外行星体积大、

表 2.2 太阳系的基本资料*

	质量 (地球=1)	半径 (公里)	密度 (克/厘米 ³)	表面温度 (K)	表面压力 (巴)	大气层气体	已知 卫星
太阳	332,000	695,000	1.41	5500	—	H ₂ , He	—
水星	0.055	2440	5.44	620	—	—	—
金星	0.815	6050	5.27	741	93	CO ₂ , N ₂ , H ₂ O, Ar, SO ₂	—
地球	1.00	6371	5.52	~ 290	1	N ₂ , O ₂ , CO ₂ , H ₂ O	1
火星	0.11	3397	3.95	210 ~ 240	0.007	CO ₂ , N ₂ , Ar, O ₂	2
木星	318	71,600	1.31	170	高	H ₂ , H ₂ , CH ₄ , NH ₃	16
土星	95.2	60,000	0.70	140	高	"	21
天王星	14.6	25,900	1.21	80	高	"	5
海王星	17.2	24,750	1.66	80	高	"	3
冥王星	0.0017	1300	1 ?	80	—	—	1

*引自 Mason and Moore 1982, 及 Henderson . 1982
密度小，主要是 H, He 等挥发性元素。有关太阳系的基本资料如表 2.2 所示。

2.2.1 太阳的化学成分

太阳是一个炽热的球体。表面温度可达 5000—6000K。太阳外表的稀薄大气层，称为日冕（Corona），由等离子体构成。这种等离子体以每秒几百公里的速度向四周扩散，形成的粒子流叫做太阳风。

表 2.3 太阳表层的元素丰度* (Si = 10⁶ 原子)

1	H	2.24×10^{10}	26	Fe	7.08×10^5	59	Pr	0.102
2	He	1.41×10^9	27	CO	1.78×10^3	60	Nd	0.380
3	Li	0.22	28	Ni	4.27×10^4	62	Sm	0.12
4	Be	0.032	29	Cu	2.57×10^2	63	Eu	0.1
5	B	2.8	30	Zn	6.31×10^2	64	Gd	0.295
6	C	9.33×10^6	31	Ga	14	66	Dy	0.257
7	N	1.95×10^6	32	Ge	70.8	68	Er	0.13
8	O	1.55×10^7	37	Rb	8.91	69	Tm	0.04
9	F	8.12×10^2	38	Sr	17.8	70	Yb	0.2
10	Ne	8.32×10^5	39	Y	2.82	71	Lu	0.13
11	Na	4.27×10^4	40	Zr	12.6	72	Hf	0.14
12	Mg	8.91×10^5	41	Nb	1.8	74	W	1.1
13	Al	7.41×10^4	42	Mo	3.24	75	Re	0.01
14	Si	1.0×10^6	44	ru	1.51	76	Os	0.11
15	P	7.08×10^3	45	Rh	0.562	77	Ir	0.16
16	S	3.6×10^5	46	Pd	0.71	78	Pt	1.26
17	Cl	7.1×10^3	47	Ag	0.16	79	Au	0.13
18	Ar	2.2×10^4	48	Cd	1.59	80	Hg	2.8
19	K	3.24×10^3	49	In	1.00	81	Tl	0.18
20	Ca	50.1×10^4	50	Sn	2.2	82	Pb	1.91
21	Se	24.5	51	Sb	0.22	83	Bi	1.8
22	Ti	2.51×10^3	55	Cs	1.8	90	Th	0.035
23	V	2.34×10^2	56	Ba	2.75	92	U	0.99
24	Cr	1.15×10^4	57	La	0.302			
25	Mn	5.89×10^3	58	Ce	0.794			

太阳大气层的质量，不足太阳总质量的1%。

太阳大气层的化学成分是通过太阳光谱的分析资料获得的。由于太阳具有极高的温度，推断其物质能通过扩散而达到均一。因此，认为太阳大气层的化学成分可能和太阳内部成分无明显差别。目前从太阳光谱中测得的化学元素达85种。这些元素在太阳表面温度下，绝大多数都呈原子状态或等离子体存在。虽然发现有以分子状态存在的，但种类和数量都非常少。关于某些元素在太阳大气中未被发现的原因，多数可能和那些元素在太阳表层中的丰度过低，现有的光谱技术还不能检出有关。

太阳表层中分布的主要元素丰度如表2.3所示，其最显著的特征是氢和氦具有极大的丰度，这两种元素几乎占了太阳质量的99%以上，维持太阳表面极高温度的能源就是来自在太阳中发生的由氢合成氦的核能。

2.2.2 陨石的类型和化学组成

陨石是从外界空间降落到地球上来的固态物质。其大小可从显微颗粒到几千千克重的块体。每年降落到地球上的陨石，据估计大约有500多块，但

能看到其降落而被发现的仅约 1%。1976 年 3 月 8 日降落在我国吉林境内的大规模的陨石雨，是比较罕见的现象。

陨石可能起源于彗星，也可能来自位于火星和木星之间的小行星带。因为陨石是来自地球以外的太阳系中其他天体的样品，又能对其进行仔细的高精度分析。因此，到目前为止，陨石的化学分析资料是估定太阳系元素丰度、探索太阳系起源及元素地球化学行为、推断地球及其他行星内部化学组成的最有价值的资料，陨石的研究对地球化学和宇宙化学有着重要的理论意义。

1. 陨石类型

陨石的种类是多种多样的。有的几乎全由金属组成，有的则几乎全由硅酸盐组成。如何对陨石进行分类，还存在许多争论。比较简便的分类方法，是以陨石中金属含量为依据，将陨石分为三大类：

		金属含量
铁陨石	铁—石陨石（石—铁陨石）	大于 90%
	石陨石	约含 50%
	球粒陨石	约含 10%
	无球粒陨石	小于、等于 1%

铁陨石 (siderite) 主要由二种矿物组成，即铁纹石和镍纹石，这类陨石平均含金属 98%。主要为镍铁合金，镍含量在 4%—30% 之间。除金属矿物外，一般还有副矿物，如陨硫铁 (Fes)、磷铁镍钴矿及石墨等。这些副矿物呈小圆块散布在金属中。根据矿物晶体结构和 Ni/Fe 比值，铁陨石一般又可划分成六面体式陨铁、八面体式陨铁和富镍中陨铁陨石三个亚类。也可根据微量元素参数法划分成 13 个化学群、包括 11 个岩浆型和 2 个非岩浆型两大类。Wasson (1974) 对铁陨石按 Ni, Ga, Ge, Ir 含量进行分类，能比较灵敏地反映各类铁陨石的形成条件。

铁—石陨石 (siderolite) 由大致等体积的硅酸盐相和铁镍相组成。根据两相比比例可划分出橄榄陨铁、中陨铁、古英铁镍陨石和古铜橄榄陨铁四个亚类。铁—石陨石无论从结构构造、矿物组成、化学成分和演化历史来观察，都是兼有铁陨石和石陨石的特性，因而对探讨陨石成因具有特殊意义。铁—石陨石比较少见。

石陨石 (Aerolite) 主要由硅酸盐矿物组成。根据是否含球粒可分为球粒陨石和无球粒陨石两个亚类。

球粒陨石 (Chondrite) 是各类陨石中最常见的陨石类型。其最大特点是含有球体，具有球粒构造。球粒一般由橄榄石和斜方辉石组成，而球粒间的基质常由镍铁、陨硫铁、斜长石、橄榄石、辉石等组成。按照球粒陨石的化学和矿物组成球粒陨石可分成 E 群 (顽火辉石球粒陨石)、O 群 (普通球粒陨石) 和 C 群 (碳质球粒陨石) 等三大群。其中普通球粒陨石又可划分为 H 型 (高铁的橄榄石、古铜辉石球粒陨石)、L 型 (低铁的橄榄石、紫苏辉石球粒陨石)、LL 型 (低铁、低金属的橄榄石、紫苏辉石球粒陨石) 等三个亚群。碳质球粒陨石按化学成分可分为 CI, C 和 C 三个类型。主要特征是含有机碳化合物分子，并且主要由含水硅酸盐组成。

无球粒陨石无球粒结构，其成分多与火成岩相似。无球粒陨石根据 CaO 含量可分为贫钙型 (CaO 3%)、富钙型 (CaO 5%) 两类。无球粒陨石的硅酸盐相达 98% 以上，特别是富钙无球粒陨石几乎不含金属相。硫化物相含量

一般为 1%。

无球粒陨石、铁陨石和铁石陨石均称为分异型陨石。即它们经历过岩浆侵入或喷出、或部分熔融产生结晶分异、或岩浆残留物凝结等过程。

玻璃陨石 (tektite) 是一种黑色块状天然玻璃。是一种经过熔融很快冷却, 凝结的天然物质, 曾被认为是一类陨石。其 SiO_2 含量很高, 类似黑曜岩。但其他成分和结构与黑曜岩相差很大。人们至今未见到一个陨落的玻璃陨石。现在积累的许多资料促使人们倾向于把玻璃陨石看成是由于彗星或大型陨石冲击地球时引起物质熔化的产物。玻璃陨石的研究将提供地球历史上天体物质冲击地面所产生的各种效应, 从而推演其他天体表面冲击的演化过程的启示。

2. 陨石的化学组成

陨石的化学组成是对单个陨石直接测定结果的总结。由于陨石具有各种不同的类型, 陨石的个体不大, 数量有限, 因而其化学组成变化较大, 随着陨石样品和分析资料的不断补充、积累, 各种陨石的平均化学组成将会不断地更新。

石陨石和铁陨石的平均化学组成示于表 2.4 中, 铁石陨石的化学组成介于两者之间。从表中可知, 组成陨石的主要元素是氧、铁、硅、镁、四种元素, 它们占重量的 90% 以上。

陨石中金属相 (或 Fe-Ni 相)、硫化物相 (或陨硫铁相)、硅酸盐相的主要化学元素成分如表 2.5 所列。从表中可知, 金属相中主

表 2.4 陨石的平均化学组成* (wt %)

元素	铁陨石	石陨石	陨石平均
O	—	35.71	31.55
Fe	89.70	23.31	30.70
Si	—	18.07	15.82
Mg	—	13.67	12.17
S	0.08	1.80	2.60
Ca	—	1.73	1.52
Ni	9.10	1.53	1.44
Al	—	1.52	1.34
Na	—	0.65	0.60
Co	0.62	0.12	0.11

*摘自 Heide, 1957.

表 2.5 陨石相的主要元素组成 (wt %)

元素	金属相	硫化物相	硅酸盐相
Fe	90.78	61.10	15.60
Ni	8.59	0.10	0.14
Co	0.63	0.0	0.02
O	—	—	41.02
Si	—	—	20.57
Al	—	—	1.74
Mg	0.03	—	15.82
Ca	0.05	—	1.97
Na	—	—	0.78
K	—	—	0.20
Ti	0.01	—	0.18
Cr	0.03	0.12	0.35
P	0.18	0.30	0.07
S	微量	34.76	—
Mn	0.03	0.05	0.30

摘自 Heide, 1957.

要是 Fe, Ni, 其次是 Co, P。陨硫铁相主要是 Fe, S, P。硅酸盐相则富集 O, Si, Al, Mg, Ca, Na, K, Ti, Cr 等地球上的造岩元素。

球粒陨石是发现其陨落的数量最大的一类陨石。有人统计过在发现其陨落并收集到的陨石中, 球粒陨石占 86% 以上。因而研究资料比较丰富。由于球粒陨石是一种多相组合的集合体, 同一种元素可以不同价态和不同存在形式分别赋存在同一陨石体的不同相中, 如 Fe^{2+} 存在于金属相中; Fe^{2+} 存在于硫化物相、硅酸盐相; Fe^{2+} 存在于硅酸盐相中的氧化物等, 给精确分析带来了困难。长期以来, 不同作者对球粒陨石提出了各不相同的化学成分表。表 2.6 是最近欧阳自远根据前人资料总结的分相的球粒陨石平均组成。表 2.7 是不分相的平均组成。

一般认为, 碳质球粒陨石是比较初始的陨石, 碳质球粒陨石中的非挥发性组分如 Fe, Si, Mg, Al, Ca 等代表了太阳星云的平均化学成分, 尤其是 CI 型碳质球粒陨石。其元素丰度几乎同太阳中所观察到的非挥发性元素丰度完全一致, 如阿伦德碳质球粒陨石 (见图 2.1)。因此碳质球粒陨石的化学成分被用于估计太阳

表 2.6 球粒陨石的陨石

陨石类型	样品数	硅酸								
		SiO ₂	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃
普通球粒陨石	100	38.29	23.93	11.95	—	2.27	1.90	0.90	0.10	0.37
H	45	36.41	23.09	8.87	—	2.60	1.87	.93	.10	.33
	27	36.52	23.48	8.87	—	2 (43	1.82	.85	.14	.362 (431.82
L	55	39.70	24.58	14.33	—	2.81	1.92	.94	.11	.41
	30	39.88	24.98	13.12	—	2.31	1.90	.88	.14	.44
LL	7	39.38	25.40	17.70	—	2.21	1.96	.87	.21	.30
HL	4	33.88	32.68	24.00	—	2.67	2.25	.59	.049	.50
顽火辉石球粒陨石	8	38.62	21.01	1.69	—	1.87	1.97	1.00	.11	.35
EH	5	35.81	17.90	—	—	1.95	1.43	.93	.13	.Cr=0.24
EL	6	41.15	22.89	—	—	1.98	1.24	.85	14	Cr=0.29
碳质球粒陨石										
C1	3	23.08	15.56	10.32	—	1.77	1.55	.76	.07	.28
C2	8	27.31	19.00	20.06	—	2.31	2.03	.54	.05	.39
C3	5	33.75	23.86	24.32	—	2.65	2.32	.55	.05	.51

*包括 L 及 LL ; Keil (1969) 及 Gomes 和 Keil (1980) 将普通球粒陨石 Fe₂O₃ 均以 FeO 表示 ; (据欧阳自远 , 1988) 平均化学成分

盐相						金属相					FeS ₂ C 其他		
MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O	NiO	总计	Fe	Ni	Co	P	总计	FeS ₂	其他	
.26	0.11	0.20	0.27	—	81.00	11.65	1.34	0.08	0.05	13.11	5.89		
.26	0.11	0.18	.30	—	75.05	17.45	1.68	.10	.05	19.28	5.67		
.25	0.13	0.23	.33	—	75.42	17.23	1.58	.085	—	18.90	5.35	.10 ⁷⁾	
.26	0.11	0.22	.24	—	85.63	7.13	1.07	.07	.04	7.31	6.06		
.27	0.15	0.26	.34	—	84.67	7.7	1.12	.59	—	8.88	6.17	.09 ⁷⁾	
.32	0.19	0.22	.37	—	89.58	3.39	.95	.052	—	4.39	5.87		
.20	0.13	0.30	.53	—	88.78	3.64	1.43	.007	—	5.15	5.90	.33	
.14.	.06	.20	.62	.00	66.29	19.82	1.66	.12	—	21.60	10.70	.29	.77
Ti=0.07 , Mn=0.18						32	1.77	.09	.17		S=5.57	.43	
Ti=0.05 , Mn=0.10						85	1.53	.11	.12		S=3.31	.34	
						24.88							
.19	.08	.27	.20	1.17	75.60	.11	.02	.00	—	0.13	16.88	3.62	3.77
.17	.10	.27	13.23	1.56	87.02	.00	.16	.00	—	0.16	8.58	2.44	1.80
.20	.12	.32	1.00	.33	89.98	2.34	1.08	.06	—	3.48	6.08	0.46	—

分出 H , L , LL 和 HL , HL 即高铁低金属群普通球粒陨石 ; 为铁和总含量 ;
表 2.7 球粒陨石的平均化学成分* (不包括 S , H , C , O)

重量%	顽火辉石球粒陨石		普通球粒陨石		碳质球粒陨石			
	(E)		(O)		(O)			
			H	L(LL)	I(I)	M()	O ()	V ()
Si	25.15	33.49	26.40	30.76	24.31	25.33	25.46	26.01
Ti	0.05	0.07	0.09	0.12	0.09	0.12	0.16	0.15
Al	1.18	1.73	1.89	2.09	1.96	2.29	2.28	2.42
Cr	0.37	0.38	0.45	0.51	0.54	0.57	0.58	0.59
Fe	50.62	36.26	43.00	35.65	43.64	42.14	41.75	40.85
Mn	0.29	0.20	0.40	0.44	0.40	0.31	0.26	0.27
Mg	15.88	22.63	21.80	24.73	22.44	22.91	23.48	23.78
Ca	1.82	1.57	1.95	2.24	2.36	2.58	2.54	2.64
Na	1.15	1.10	0.99	1.15	1.29	0.82	0.74	0.64
K	0.14	0.08	0.12	0.15	0.12	0.12	0.16	0.05
P	0.46	0.25	0.23	0.25	0.33	0.25	0.18	0.22
Ni	2.79	2.11	2.54	1.81	2.41	2.44	2.28	2.24
Co	0.12	0.15	0.14	0.10	0.12	0.12	0.13	0.13
Fe/Si	2.01	1.08	1.63	1.16	1.80	1.66	1.64	1.57
Mg/Si	0.631	0.676	0.826	0.804	0.923	0.904	0.922	0.914
Al/Si	0.047	0.052	0.072	0.068	0.081	0.090	0.090	0.093

据 Dodd, 1981 ; 由 Mason, 1965, 1966 资料换算。

系中非挥发性元素的丰度。碳质球粒陨石目前已发现各类有机化合物如氨基酸、卟啉、烷烃、芳香烃等 60 多种，这对研究生命前期有机质的合成和化学演化，探索地球生命物质的起源提供了重要的证据。

3. 陨石化学组成的意义

陨石的三种基本类型的明显存在，曾使得人们推测陨石来自某个行星(陨石母体)。这个母体已经分异为硅酸盐外壳和富含金属的内核。当这样一个行星破碎后，就产生不同类型的陨石。譬如铁陨石来自母体内核，铁石陨石来自内核和外壳的交界处，各种不同的石陨石则来自富硅酸盐外壳的不同地区。这就是所谓的陨石单一母体假说。这种假说在本世纪上半叶很流行。

但是，越来越多的陨石化学和同位素资料与这种假说不符。陨石的放射性同位素和稳定同位素研究可以提供陨石事件的许多时间信息，如陨石母体破坏年龄(宇宙线暴露年龄)，陨石冷却年龄(气体保存年龄)，元素形成年龄(核合成年龄)，陨石形成年龄及陨石降落年龄等。测定表明，各主要类型陨石之间存在年龄差异，同一基本类型陨石中各组陨石之间，也存在年龄差异。三种基本类型陨石中化学组份的不连续性，不同陨石中的次要元素和某些微量元素成分上的明显差异，以及氧同位素组成上的差别等等。这些资料都支持陨石成因的多母体假说。现在比较倾向的意见则是位于火星和木星之间的小行星带的各种类型小行星，是提供陨石母体的最可能来源。而且那里的某些小行星的轨道与地球轨道斜交，所以，很有可能进入地球的引力场作为陨石而被捕获。

2.2.3 月球化学

1. 月球概况

月球距地球的平均距离为 284,402km, 半径为 1738k. m 体积为 $22 \times 10^9 \text{km}^3$, 质量为 $7.353 \times 10^9 \text{g}$ 。平均密度为 3.34g/cm^3 。

根据月面上的地震探测资料判断, 月球内部是分层的。可分为月壳、月幔和月核三个基本层壳。各层壳的平均厚度是: 月壳 60km, 月幔 980km, 月核 700km。

月壳的地形分为月海和高地两部分。月海地势低洼, 无水; 高地为山地地势。月面大部分被一层疏松岩石、矿物颗粒和玻璃碎块以及少量陨石碎屑所复盖。月壳岩石富斜长石和辉石, 岩石的角砾化作用估计可达 10km 的深度。岩石破碎的原因, 可能是与陨石的冲击作用、月面日夜温差大(150)、岩石导热性低有关。月球大气圈非常薄, 缺少水蒸气, 并具有还原性质, 在这样的化学环境下, 即使是月球上非常古老的岩石也能保持新鲜状态。月球表面岩石密度为 $3.1\text{—}3.2 \text{g/cm}^3$, 和月球平均密度相差不大, 说明月球物质的分异是相当微弱的。

2. 月岩和月球的化学组成

由于美国的宇宙登月仓 Apollo—11, 12, 14, 15, 16 和 17 及原苏联的宇宙自动站 Luna—16, 20, 24 的飞行, 人类已成功地从月球表面采回 380kg 以上的月球表面物质样品, 包括结晶岩石、未胶结的微粒物质(月壤)及角砾岩等, 使得人们对月球的认识和月球的物质成分有了深入的理解。

月岩是月壳上结晶的岩石, 主要有三种类型:

(1) 月海玄武岩。是一种富铁玄武岩, 主要分布在月球表面相对低洼的广阔的月海地区。它们主要由钙质斜长石、单斜辉石和钛铁矿等组成, 常含有橄榄石。在化学成分上和地球上的大洋拉斑玄武岩相似, 但 TiO_2 和 FeO 含量较高。

(2) 高地斜长岩。它是组成月球高地的主要岩石。化学成分上以富铝为特征。其 TiO_2 和 FeO 含量偏低。主要岩石类型是斜长岩、橄长岩、苏长岩和富斜长石的辉长岩。

表 2.8 典型月岩的主要化学成分 (wt%)

元素	样品编号	月海玄武岩	高地玄武岩	克里普岩	斜长岩
		A—12	A—14	A—16	L—20
SiO ₂		45.00	48.00	47.18	44.20
TiO ₂		2.97	1.50	1.04	0.32
Al ₂ O ₃		9.76	12.00	19.98	19.10
FeO		19.70	16.00	7.58	6.91
MnO		0.27	0.29	0.12	0.12
MgO		10.90	8.40	10.34	13.37
CaO		9.97	12.00	12.03	13.30
Na ₂ O		0.33	0.58	0.44	0.48
K ₂ O		0.05	0.14	0.32	0.47
P ₂ O ₅		0.09	—	0.40	0.17
Cr ₂ O ₃		0.05	0.44	—	0.18

, 1975。

(3) 高地玄武岩。由钙质斜长石、单斜辉石和钛铁矿三种矿物组成。同月海玄武岩相比，铁镁矿物和不透明矿物含量偏低，斜长石含量偏高，富铝。在高地玄武岩中，有一种富钾(K)、稀土(REE)和磷(P)的岩石，称为克里普(KREEP)岩。这种岩石地球上未曾发现，是岩浆分异或残余熔浆结晶形成的富挥发份的岩石，有时被称为“月球花岗岩”。

上述主要类型月岩的某些典型样品的主要化学成分如表 2.8 所示。其微量元素组成如表 2.9 所示。

表 2.9 月岩的微量元素成分 (ppm)

	平均厚度 (km)	平均密度 (gcm ⁻³)	体积 (10 ²³ kg)	质量 (10 ²³ kg)	质量百分数 (%)	层圈	界线深度 (km)	层圈特征
大气圈	—	—	—	0.000051	~0.00008		—	
水圈	3.75	1.02	0.0138	0.0141	0.024		—	
地壳	~17	2.8	0.1021	0.286	0.48	A	0—33	不均一
地幔	2883	4.5	9.00	40.16	67.1	{ B C D	(大陆的)	不均一
							413	过渡带
							984	可能均一
							2898	
地核	3473 半径	11.0	1.76	19.36	32.4	E F G	4982	均匀液体
							5121	过渡层
							6371	固态内核?
整个地球	6371	5.52	10.8759	59.820	100.00			

据 , 1975。

月球表面岩石的年龄测定表明，月亮形成于 4.5×10^9 a (年) 前，并于 3.0×10^9 a 前就遭受角砾岩化和变质作用。高地玄武岩年龄在 3.9×10^9 — 4.0×10^9 a，月海玄武岩稍年青些，但也在 3.1×10^9 — 3.9×10^9 a。因此，月球表层均由十分古老的岩石构成，而且由于月球上缺少水和大气，不存在地球上那种风化作用，月球表层很少受到后期作用的干扰，基本上保留了其原来的

面貌，使得月球表层的研究为了解地球早期历史提供有用的线索。

曾提出多种方法来估计整个月球的化学组成，但是由于对月球的成因有不同的假说（俘获说，分裂说，双星说），不同方法所依据的资料不同。所得结果差异较大。总的讲，月球的总体成分和地球平均成分有较大差别，也不符合球粒陨石平均成分和太阳系的平均成分。月球比地球和球粒陨石富含难熔元素，亏损挥发性元素和亲铁元素。月球挥发性元素比地球贫 50—100 倍。

2.2.4 行星和行星间物质的化学成分

1. 行星的化学成分

由于行星表层温度较低，缺乏原子光谱的激发条件，无法用光谱测定其成分。过去只能通过一些间接方式获取某些粗浅的认识，近年来由于宇宙探测器对行星大气进行探测，使人们对行星大气化学成分有了了解。类地行星与外部行星大气层成分有明显差异，内行星缺乏原始星云中气体组份（ H_2 ， He ），外行星则富这种组份。

对于行星内部结构和化学成分，仍只能用间接方式获取的资料进行理论推断。如根据行星的体积和密度资料，估算各行星内镍—铁相与硅酸盐相的比例。按这一原则算出的内行星金属内核半径占整个半径的比值：水星 0.8，金星 0.53，地球 0.55，火星 0.4，即愈靠近太阳，金属镍铁含量愈高。这还有待于从理论上阐明。

外行星的密度（大约在 $0.7 \sim 2.47g/cm^3$ ）要比内行星小得多。推测在这些巨大行星中气体应占较大比例，可能主要是氢及其化合物，如甲烷、氨等。

2. 行星间物质组成

星间物质为散布于星际空间中极稀薄的气体和极少量的尘埃，它们被视为形成新星的物质，它代表了宇宙间最少遭受分馏的物质。

在地球轨道附近的行星空间中，主要成分是正离子（绝大部分是质子）、电子以及 He ， C ， N ， O 和某些重元素的核。行星际空间还充斥着来自银河系空间、行星及太阳风等的电磁波。

宇宙射线是来自宇宙空间的高强粒子流，主要由质子、 α 粒子、其他较重元素的原子核以及电子、中微子和高能光子（ X 射线和 γ 射线）所组成。其中质子约占 87%， α 粒子占 12%，其余为 Li ， Be ， B ， C ， N ， O 的原子核等。宇宙线粒子的平均能量为 $10^{10}eV$ ，已探测到的最高能量为 $10^{20}eV$ 。地球大气层边缘处宇宙射线的强度为每平方米 1 个粒子。

2.3 地球的化学组成

2.3.1 地球的结构模型

地球是地球化学研究的主要对象或体系。了解地球内部物质的成分与状态是理解发生在地球内部和地壳中各类地球化学过程的基本前提。目前关于地球内部结构和成分的观点主要是依据地球物理学的资料建立起来的。

地球表面有水圈、大气圈和生物圈，这些是人们可以直接观察到的地圈。通过地震波传播速度在地球内部的变化和其显示的间断面，以及地球内部物质密度的不均匀分布，得出地球内部同样具有层圈结构的认识。即地球内部是由地壳、地幔和地核等层圈组成，各层圈内部还可划分出次一级的界面。因此，整个地球可以看成是大气圈、生物圈、水圈、地壳、地幔和地核等六个地圈组成的。这就是地球的层壳结构模型。常将前三个称为外部地圈，后三个称为内部地圈或称固体地球部分。各层圈的特征如表 2.10 所示。本节只涉及固体地球部分的结构和组成。

表 2.10 地球层圈的特征

	平均厚度 (km)	平均密度 (gcm ⁻³)	体积 (10 ²³ kg)	质量 (10 ²³ kg)	质量百分数 (%)	层圈	界线深度 (km)	层圈特征
大气圈	—	—	—	0.000051	~0.00008		—	
水圈	3.75	1.02	0.0138	0.0141	0.024		—	
地壳	~17	2.8	0.1021	0.286	0.48	A	0—33	不均一
地幔	2883	4.5	9.00	40.16	67.1	{ B C D }	(大陆的)	不均一
								过渡带
								可能均一
							2898	
地核	3473 半径	11.0	1.76	19.36	32.4	E F G	4982	均匀液体
							5121	过渡层
							6371	固态内核?
整个地球	6371	5.52	10.8759	59.820	100.00			

据 Henderson, 1982

1. 地壳 (A 层)

地壳为从地表到第一个分界面 (莫霍面) 的地球表层。至少其上都是可以直接观察的。关于地壳的基本特征和物质成分, 大体上有比较一致的认识, 地壳的厚度各处不同, 特别是大陆同海洋地壳之间有明显差别。莫霍面的深度各处不一, 各大洋盆地的莫霍面位于海平面之下 10—13km, 而在大陆下面它常常处于海平面之下约 35km 处, 但在造山带地区它可下降至最大深度 (65km)。

在大洋盆地中大约有 4km 深的水层, 大洋地壳上部为一层 0.5—2km 厚的未固结的沉积物, 然后是玄武质成分的岩石 (5—8km), 直至莫霍面。

根据地震波提供的证据, 曾经认为大陆地壳可以分为二层, 上层具有花岗岩或花岗岩闪长岩成分, 下层具有玄武岩成分。它们分别相当于硅铝层和硅镁层。然而, 近年来更精密的地震波研究、超深钻探以及在许多大陆区发现的地质上的不均一性, 大大地动摇了关于地壳分层的概念。现在主要认为大陆地壳是由沉积岩、变质岩、侵入岩和火山岩互相镶嵌组成, 并在平均物

质成分上大概存在一种由浅到深的渐变趋势，在近地表处接近花岗岩成分而到深处变为辉长岩成分。还有人认为上部地壳厚约 8—12km，由偏酸性的火成岩和沉积岩组成，下部地壳主要由麻粒岩、玄武岩等中酸性或中基性岩石组成，它在组成上比上地壳均一。上地壳中 K, Rb, U, Th 等元素含量比下地壳要富集得多，但 Sr, Pb 等元素在上、下地壳中含量比较接近。在正常的稳定大陆壳下，地壳底部的温度为 400—600℃，因此物质处于固态。

2. 地幔

地幔可分为 B, C 和 D 三层。B 层包括莫霍面以下的岩石圈部分和软流层（地震波的低速层），一般深度范围为 33—410km。B 层通常被称为上地幔，但也可以将过渡层（C 层，深度范围为 410—1000km）划入上地幔的。D 层（1000—2900km）则为下地幔。

作为地壳和上地幔分界的莫霍面性质还存在不同的观点。一种观点认为它是一种物理上的不连续面，是由辉长岩成分的下地壳岩石相变为榴辉岩的结果，榴辉岩具有较高的密度，但与辉长岩的化学成分基本相同。另一种观点则认为莫霍面是化学不连续面，上地幔具有超基性岩的成分（橄榄岩和纯橄榄岩）。这两种关系可能都是存在的。由于榴辉岩的密度（3.4—3.6）接近上地幔的最高值（3.6），它在上地幔中不可能占很大比例。可能仅在上地幔顶部或局部地区以析离体的形式出现。出现在玄武岩和含金刚石的金伯利岩中的地幔包体，以橄榄岩和纯橄榄岩占绝大多数，榴辉岩包体则很少，也可以说明这一点。

岩石圈是指由岩石组成的地圈。包括地壳和上地幔上部刚性岩石部分。岩石圈下界位于上地幔软流圈的顶面。岩石圈的厚度究竟有多大，很不一样。其变化范围从洋中脊地区几乎等于零，到大陆下最深可达 140km。软流圈则是根据地震波传播的低速层（LVZ）确定的。

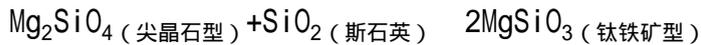
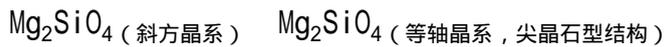
深入研究表明，多数橄榄岩和纯橄榄岩包体并不代表上地幔的真实成分。这些岩石中的钾、钙、锶、钡等元素含量太低，不能通过它们的部分熔融产生和玄武岩有相同化学成分的岩浆。所以，更多的情况下，这些岩石代表了上地幔熔融产生玄武岩岩浆后的残留体成分。

根据这一情况，Ringwood 提出了上地幔的地幔岩（Pyrolite）模型，即上地幔的化学成分是由 3 份阿尔卑斯型橄榄岩和 1 份夏威夷玄武岩的组份构成。这种地幔岩熔融产生玄武岩岩浆，并留下橄榄岩和纯橄榄岩残余。由于上地幔的地温在大陆和大洋之下相差很大，所以两种情况下地幔岩的成分也有差异。在大陆前寒武纪地盾下面，上地幔在相当深度上是由含少量榴辉岩析离体的橄

榄岩组成，而在大洋区之下，上地幔上部很薄，由方辉橄榄岩和二辉橄榄岩组成（见图 2.2）。

过渡层（C）占据了 600km 地球厚度。在该层内岩石密度和导电性明显增大，地震波速度在该层达到最大值。在过渡层的中部（约 700km）产生大量的深源地震。

关于过渡层的物性状态还没有完全一致的认识。曾经认为那里密度迅速增加是和金属（尤其是铁）含量增加有关，但金属含量增加应导致地震波速的减小。比较流行的说法是在过渡层中物质（硅酸盐矿物）发生同质多象转变，并没有成分的明显变化。林伍德设想在过渡层发生着如下变化：



这些同质多象转变已被实验研究证实，并预料它们在过渡层的温压条件下有可能发生。

下地幔(D)位于1000到2900km深度之间，比较均一。设想它是由钛铁矿型结构的 $(\text{Mg} \cdot \text{Fe})\text{SiO}_3$ 和方镁石 $(\text{Mg} \cdot \text{Fe})\text{O}$ 的混合物所组成。估计下地幔的成分近似于 $0.49\text{MgO} + 0.12\text{FeO} + 0.39\text{SiO}_2$ 。但也有别的估计。林伍德曾指出，下地幔中可能存在着物质处于更紧密堆积的状态，例如钛铁矿型结构变为钙钛矿 (CaTiO_3) 型结构，方镁石结构转变为CsCl结构等。

3. 地核

按地震波速度特征，可以把地核划分成外核、过渡层和内核，对应为E, F, G三层。外核和过渡层具有流体的特征，地震S波在其中消失。推测内核是固态的。

地球具有一个金属性质的地核，这几乎没有任何异议。但这个金属核是由什么物质组成，则有各种不同的意见。传统观点认为地核是由以铁为主的铁—镍合金组成，并常以陨硫铁作为地核的代表成分。但纯铁和铁—镍合金的密度都比推算的地核密度大10%以上，所以它应该有一定数量的轻元素。能起这种合金作用的元素有氧、碳、镁、硫和硅。最可能的则是FeS-Fe地核模型和Si-Fe地核模型。

目前的资料还不能鉴别哪一种模型更符合地核的真实情况。争论的问题涉及地核的成因过程，甚至涉及关于地球起源的热成说和冷成说。主张铁—硅模型的人提出，根据实验资料计算，地核内硅重量应为14%—20%左右，当硅含量达到11%以上时，即可获得铁—硫模型的相同结果。他们反对铁—硫模型的理由是：当地球处于炽热状态时，大部分硫早已呈挥发分从地球中逸出，不可能有大量的硫存在于地核之中。主张铁—硫模型的人认为，根据密度和原子量资料计算，地核中含硫量应为12%—14%，FeS存在于地核中可降低地核物质的熔点，这有利于解释外核的液态特性。他们反对铁—硅模型的理由是：硅进入地核形成铁硅合金时，要求有 CO_2 存在的大规模高温还原条件，现有资料不足以证明这一点。而富硫的铁核在较低温度（只要大于Fe—FeS的共结温度990）的行星条件下便可形成。同时，持铁—硫模型的人认为地球是由冷凝的质点堆积而成的，因而不存在大部分硫呈挥发分从地球物质中逸出的问题。

2.3.2 地球的化学组成

1. 地球元素丰度计算法

本世纪以来，不少学者计算过全球的化学成分，归纳起来，大体有以下几种方法：

(1) 陨石类比法 这种方法取各类陨石的平均化学成分（综合陨石法）或球粒陨石的平均化学成分（单一陨石法）来代表地球的元素丰度。综合陨石法因对铁陨石比例估计过大，致铁的丰度明显偏高。反之，单一陨石法算

得的组份，铁含量偏低。这种计算方法都是基于陨石和地球有相同的演化过程，陨石母体的内部结构和成分分布和地球相似。

(2) 地球模型和陨石类比法 Mason 根据现代地球结构模型，认为地球的总成分基本上取决于地幔和地核的成分和相对质量。关于地幔和地核的成分，他做如下假设：球粒陨石的硅酸盐相成分代表地幔和地壳的成分；球粒陨石的镍—铁相平均成分加上 5.3% 的陨硫铁相成分代表地核成分；地核和地幔的重量比例分别为 32.4% 和 67.6%。由此计算全球的元素丰度。由于这种计算方法是采用陨石相分析法，即硅酸盐 (Silicate) 相、金属 (Metal) 相和陨硫铁 (Troilite) 相的分析资料为基础，故又称 SMT 法。

(3) 地球物理类比法 这是黎彤采用的方法。这种方法在很大程度上基于地球自身的物质成分和地球物理壳层模型等的实测资料和模拟试验的成果上。他首先根据 Bullen 的地球层壳模型划分出地壳 (A)、上地幔 (B+C)、下地幔 (D) 和地核 (E+F+G)，各层的质量数分别是 0.4%、27.7%、30.4% 和 31.5%。

表 2.11 各种地球丰度值的比较 (重量%)

元素	Clarke (1924)	Washington (1925)	Ahrens (1965)	黎彤 (1976)	Mason (1982)
Fe	67.20	39.76	25.1	32.49	34.63
O	12.77	27.71	35.0	29.06	29.53
Mg	2.13	8.69	14.4	16.23	12.70
Si	6.98	14.53	17.8	13.39	15.20
S	0.96	0.64	2.3	3.79	1.93
Ni	6.04	3.16	1.35	1.63	2.39
Ca	1.12	2.52	1.40	0.92	1.13
Al	1.86	1.79	1.30	0.91	1.09
Na	0.58	0.39	0.70	0.49	0.57
Cr	0.07	0.20	0.25	0.15	0.26
Mn	0.08	0.07	0.20	0.12	0.22
P	0.16	0.11	0.05	0.10	0.10
Ti	0.15	0.02	0.05	0.084	0.05
K	0.39	0.14	0.085	0.083	0.07

其次根据地球物理的实测和模拟资料选择四个壳层的物质成分，其中地壳采用 Poldervaart 的全球地壳模型；上地幔采用 Ringwood 的地幔岩模型；下地幔采用超基性岩加 20% 的铁橄榄石综合模型；外核采用 FeS 模型，内核 (F+G) 采用金属铁模型，合称 Fe-FeS 模型。采用各层圈质量加权平均法求出整个地球的元素丰度。这种算法立足于地球本身、并首先提供了地球内部各壳层的元素丰度数据。

为便于比较各种计算方法的结果，表 2.11 列出了一些主要计算者发表的结果。从这些数据可以看出，各个计算者所给出的丰度值不尽相同，甚至有相当大的差异，但比较晚期的黎彤和 Mason 的结果彼此比较接近。这些结果还表明，组成地球 90% 的是 Fe, O, Si, Mg 四种元素。重量占 1% 以上的主

要有是 Ni , Ca ,

表 2.12 地球和太阳大气层金属元素
相对丰度比较 (原子数/ 10^6Si)

原子序数	金属元素	太阳大气层	地球
11	Na	4.3×10^4	4.6×10^4
12	Mg	8.9×10^5	1.5×10^6
13	Al	7.4×10^4	7.5×10^4
19	K	3.2×10^3	4.6×10^2
20	Ca	5.0×10^4	5.1×10^4
21	Sc	2.5×10^1	2.2×10^0
22	Ti	2.5×10^3	3.8×10^3
23	V	2.3×10^2	1.8×10^2
24	Cr	1.1×10^4	6.6×10^3
25	Mn	5.9×10^3	4.8×10^3
26	Fe	7.1×10^5	1.3×10^6
27	Co	1.8×10^3	9.7×10^2
28	Ni	4.3×10^4	6.6×10^4
29	Cu	2.6×10^2	4.8×10^2
30	Zn	6.3×10^2	6.2×10^2

太阳大气层丰度引自表 2.3, 地球丰度引自黎彤, 1976。Al, S 四种元素。
其他所有元素之和, 重量仅 1% 左右。

2. 地球元素丰度特征

把地球元素丰度和太阳大气层元素丰度对比时, 发现许多金属元素丰度有明显的相似性(表 2.12)。说明两者的金属元素丰度与各目硅原子的比值, 是保持一致的。这些比值并没有因为太阳大气层和地球中金属元素的存在状态截然不同而产生差异, 也没有因为 46 亿年来太阳和地球各自经历完全不同的演化过程而发生很大变化。这一特征充分说明, 在太阳和地球物质组成之间必然存在着某种规律性的联系。

地球元素丰度的另一个特点是惰性元素丰度大幅度的下降, 显示出元素丰度中偶数规则的破坏。惰性元素丰度在丰度对原子序数曲线上呈低谷(见图 2.3)。在太阳的元素丰度关系上没有这种现象。产生地球上亏损惰性元素的原因不很清楚, 是否和它们有很高的化学稳定性, 不易与其他元素一起进入地球原始物质、而被抛离出地球之外有关, 尚待进一步工作。

2.3.3 地球上元素的分类

按照地球形成的一种模型, 地球是由成分近似于一般球粒陨石的微行星的聚集作用演化而来。这些球粒陨石具有三种不同的相, 即金属相、硫化物相和硅酸盐相。化学元素在地球中的分布主要根据元素对三种相的亲合力关系排布的, 这种亲合力由原子的电子排布和化学键性控制。陨石中各相的成

分主要是由 Fe-Mg-Si-O-S 这些元素控制。其他元素的分布实质上就是由它们和这些元素的亲合关系所决定。

戈尔德施密特根据化学元素在陨石各相和冶金过程产物的分布情况，结合他自己提出的地球模型，将元素区分为亲铁、亲铜、亲石、亲气和亲生物五类。这就是元素的地球化学分类。这五类元素的特征是：

亲铁元素 离子最外层电子具有 8—18 个电子的过渡型结构，氧化物的生成热最小，易溶解在铁熔体中，或呈自然状态，主要集中在铁—镍相的地核中。

亲铜元素 离子最外层电子具有 18 个电子 ($s^2p^6d^{10}$) 的铜型结构，氧化物的生成热小于 FeO 的生成热，与硫的亲合力强，易熔于硫化铁熔体，故又称亲硫元素，主要分布在硫化物相中。

亲石元素 离子的最外电子层具有 8 个电子 (s^2p^6) 惰性气体型稳定结构，氧化物的生成热大于 FeO 的生成热，与氧的亲合力强，又称亲氧元素。易熔于硅酸盐熔体中，主要分布在硅酸盐相的地幔和地壳中。

亲气元素 原子最外层具有 8 个电子的稳定结构，原子容积最大，具挥发性或易形成挥发性化合物，主要集中在大气圈。

亲生物元素 这些元素主要富集在生物圈内，它们主要是 C, N, H, O, P, B 等。

以上各类元素见图 2.4。由于元素的亲合力可随体系的温度、压力和化学环境变化，所以有些元素的地球化学性质不是简单的属于某一类，可以属于二类或三类。对那些元素就有主要亲合力和次要亲合力之分。

戈尔德施密特的这一经典的元素地球化学分类及名称，直到现在仍被地球化学界广为引用。除此之外，维尔纳斯基、费尔斯曼及施奈德洪等也提出过不同的分类方案，都不及戈氏分类的简洁、实用。查瓦里茨基的元素地球化学分类反映了元素在成岩、成矿作用中的意义。他把元素分成十二族，但对某些微量元素属性仍不够准确，使用中亦有繁琐之嫌。

2.4 地壳的化学组成

确定地壳元素丰度，即元素的克拉克值，是地球化学的一项基础任务，一直受到各国地球化学家的重视。一些著名的地球化学家都在这方面有所贡献。通过对问题的不断深化和认识的提高，目前已比较可靠地获得了元素克拉克值的资料。

2.4.1 地壳元素丰度的确定

克拉克最早开始计算地壳的平均化学成分。他采用包括岩石圈、水圈和大气圈的广义地壳。它们的质量比分别是 93%、7%、0.03%。因而他得到的地壳平均化学成分，实际上是这三个地圈化学组成的综合。

克拉克的大气圈和水圈的化学组成引用前人发表的工作，自己则从事岩石圈平均化学组成计算。他采用的火成岩和沉积岩的质量比为 95% 和 5%。对于火成岩，他选择了 5159 个分析质量好的岩石化学资料。按照数据的地理分布，划分出 48 个区域，求得各地区平均，然后归纳成包括各大洲和洋岛的 9 个大区域。求得每一个区域的平均后，再计算整个地壳的平均值。每次平均的方式有所不同。对于沉积岩，他选择了 676 个沉积岩组合样化学全分析资料。同时将沉积岩分为页岩、砂岩和灰岩，它们的质量关系为 4%，0.75% 和 0.25%。按照质量加权平均求得地壳的沉积岩平均成分。最后，按照火成岩和沉积岩的质量比加权求得岩石圈地壳的平均化学成分。以三个地圈的平均化学组成为基础，算得广义地壳的元素丰度。克拉克计算地壳元素丰度的有效深度为 16km，因为当时所知的最高山峰和最深海沟的高差和这相当。克拉克计算中的一个主要问题是参与计算的岩石化学资料地理分布极不均一，面积仅占 20% 的北美、欧洲、样品数占 70% 以上。面积占 29% 的亚洲大陆，样品数仅有 2%。

自从克拉克首次发表了地壳元素丰度值后，许多学者相继进行了比较简便的计算，并将结果与克拉克计算的结果进行对比，以论证其方法的可靠性。

戈尔德施密特采用了一种很有趣的简洁办法来检验克拉克的数据。在挪威南部古老片麻岩地区，有一种分布很广的冰川泥。他认为，这种冰川粘土可作为大面积分布的结晶岩石的平均化学成分。他选取了 77 个样品进行分析，所得结果与克拉克的 5159 个样品结果除了 CaO 和 Na₂O 偏低外，其余都很接近。Na₂O 和 CaO 含量偏低是因水合作用和溶解作用导致 Na 和 Ca 的淋失。

维诺格拉多夫于 1949 年发表了地壳元素丰度数据。他是根据粘土和页岩的平均化学成分求得的。他发现，这种平均化学成分与克拉克的丰度值很相似。1962 年，维诺格拉多夫又发表了他用两份酸性岩和一份基性岩的平均化学组成算得的地壳元素丰度值。这些丰度值对他 1949 年发表的丰度数据，已作了较大的修改。从现代地壳结构模型来看，维诺格拉多夫取酸性岩和基性岩的质量比为 2 : 1，大体上相当于这两类岩石在大陆地壳内的质量比，而不包括大洋壳。

泰勒 (S.R.Taylor) 于 1964 年发表了大陆地壳的元素丰度。他采用花岗岩和玄武岩的质量比为 1 : 1 进行计算。并简单地用花岗岩和玄武岩的标样来代替。泰勒取花岗岩和玄武岩质量比为 1 : 1，大体上接近这两类岩石在包括大洋壳在内的整个地壳质量比值。因此，他的大陆地壳丰度实际上应为全球

地壳的元素丰度。

综观以上地壳元素丰度计算，可以发现存在以下几个主要问题。如地壳概念不统一，未能按现代地壳结构模型进行计算；地壳深度的确定是人为的，未考虑莫霍面在大洋和大陆的不同；大多数计算忽略了海洋地壳，而它占整个地壳质量的 1/3 以上；未考虑地壳物质成分随深度变化的因素等等。

针对上面提出的问题，波德瓦尔特 (A.Poldervaart, 1955) 和罗诺夫 (A.b.PoHob, 1957) 等在计算地壳元素丰度时，均采用了符合现代地壳结构的全球地壳模型。计算过程中，波德瓦尔特把整个地壳分成四个区域：深洋区—大洋盆地地壳；浅洋区 (近海区)—大陆坡和大陆架，以及边缘海槽地壳；台盾区—前寒武纪地盾和地台的地壳；褶皱区—显生宙褶皱带的地壳。以各自的莫霍面作为计算深度的下限。用各区质量比例加权平均，求出整个地球的平均化学成分。罗诺夫等则把地壳分成大陆型、次大陆型和大洋型三种类型，于 1957 年和 1976 年二次提出地壳元素丰度值。

黎彤在计算中国岩浆岩平均化学成分的基础上，采用波德瓦尔特的全球地壳模型，将全球划分成地盾区、褶皱区、浅洋区和深洋区四个构造单元。在计算各类岩石元素平均含量时，综合考虑了 Turekian, Wedepohl 及维诺格拉多夫的最新资料，并结合中国各类岩浆岩主要元素数据，首先计算出各构造单元的元素丰度，然后由质量加权求算全球地壳元素丰度值。为了检验丰度结果的可靠性，黎彤等还分别求出整个地壳中结晶岩和沉积岩的元素平均含量，再按结晶岩和沉积岩的质量比例 (92.1% 和 7.1%)，加权平均算出整个地壳的元素丰度。以资对照。

各主要学者所得地壳元素丰度值列入表 2.13 和表 2.14。比较表中数据可以看出，尽管采用的计算方法不同，但所得到的元素丰度互相还是比较接近的。因此，我们可以有一定根据地说，现在已经有了较可靠的有关地壳化学元素组成的估计值。特别是对主要元素。

2.4.2 地壳元素丰度特征

根据对地壳中元素丰度的分析，可以发现下列有关的规律或现象：

1) 地壳中元素分布具有明显的不均匀性。如果按元素克拉克值顺序排列，丰度最大的 O、Si、Al 占地壳的 83% 左右，前 9 种元素占 98% 以上。前 13 种元素占 99% 以上，其余 70 多个元素仅占 0.3% 左右。各微量元素间丰度差异也很大，可达 10^7 倍以上。

2) 随原子序数增大，元素丰度有大致的下降次序，和地球丰度特征一致，惰性元素发生亏损，位于丰度的下限 (见图 2.3)。这个亏损无论在重量丰度还是相对丰度上都有明显表现。

3) 与整个地球及太阳中元素丰度对比，也可发现它们有明显的差异：

表 2.13 地壳的元素丰度表 (重量%)

原子序数	元素	克拉克和华盛顿 (1924)	维诺格拉多夫 (1962)	泰勒 (1964)	黎彤 (1976)
1	H	0.88	—	—	0.14
2	He	—/	—	—	1.6×10^{-9}
3	Li	0.004	0.0032	0.0020	0.0021
4	Be	0.001	3.8×10^{-4}	2.8×10^{-4}	1.3×10^{-4}
5	B	0.001	1.2×10^{-3}	0.001	7.6×10^{-4}
6	C	0.087	0.023	0.020	0.280
7	N	0.03	1.9×10^{-3}	0.00020	0.0018
8	O	49.52	47.00	46.40	46.00
9	F	0.027	0.066	0.0625	0.045
10	Ne	—	—	—	7×10^{-9}
11	Na	2.64	2.50	2.36	2.300
12	Mg	1.94	1.87	2.33	2.800
13	Al	7.51	8.05	8.23	8.300
14	Si	25.75	29.50	28.15	27.00
15	P	0.12	0.093	0.105	0.120
16	S	0.048	0.047	0.026	0.040
17	Cl	0.19	0.17	0.13	0.028
18	Ar	—	—	—	4×10^{-6}
19	K	2.40	2.50	2.09	1.700
20	Ca	3.39	2.96	4.15	5.200
21	Sc	$n \times 10^{-5}$	1×10^{-3}	0.0022	0.0018
22	Ti	0.58	0.45	0.57	0.64
23	V	0.016	0.009	0.0135	0.014
24	Cr	0.03	0.0083	0.010	0.011
25	Mn	0.08	0.10	0.095	0.013
26	Fe	4.70	4.65	5.596	5.80
27	Co	0.01	0.0018	0.0025	0.0025
28	Ni	0.018	0.0058	0.0075	0.0089
29	Cu	0.01	0.0047	0.0055	0.0063
30	Zn	0.004	0.0083	0.007	0.0094
31	Ga	$n \times 10^{-9}$	0.0019	0.0015	0.0018
32	Ge	$n \times 10^{-9}$	1.4×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.4×10^{-4}
33	As	$n \times 10^{-4}$	1.7×10^{-4}	1.8×10^{-4}	2.2×10^{-4}
34	Se	$n \times 10^{-6}$	5×10^{-6}	5×10^{-6}	8×10^{-6}

续表 (2.13)

原子序数	元素	克拉克和华盛顿 (1924)	维诺格拉多夫 (1962)	泰勒 (1964)	黎彤 (1976)
35	Br	$n \times 10^{-4}$	2.1×10^{-4}	2.5×10^{-4}	4.4×10^{-4}
36	Kr	—	—	—	—
37	Rb	$n \times 10^{-3}$	0.015	0.009	0.0078
38	Sr	0.017	0.034	0.0375	0.048
39	Y	—	0.0029	0.0033	0.0024
40	Zr	0.023	0.017	0.0165	0.013
41	Nb	0.002	0.002	0.002	0.0019
42	Mo	$n \times 10^{-4}$	1.1×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.3×10^{-4}
43	Tc	—	—	—	—
44	Ru	$n \times 10^{-9}$	—	—	1×10^{-7}
45	Rh	$n \times 10^{-9}$	—	—	1×10^{-7}
46	Pd	$n \times 10^{-9}$	1.3×10^{-6}	—	1×10^{-6}
47	Ag	$n \times 10^{-6}$	7×10^{-6}	7×10^{-6}	8×10^{-6}
48	Cd	$n \times 10^{-5}$	1.3×10^{-5}	2×10^{-5}	2×10^{-5}
49	In	$n \times 10^{-9}$	2.5×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-5}
50	Sn	$n \times 10^{-4}$	2.5×10^{-4}	2×10^{-4}	1.7×10^{-4}
51	Sb	$n \times 10^{-5}$	5×10^{-5}	2×10^{-5}	6×10^{-3}
52	Te	$n \times 10^{-7}$	1×10^{-7}	—	1×10^{-7}
53	I	$n \times 10^{-5}$	4×10^{-5}	5×10^{-4}	6×10^{-3}
54	Xe	—	—	—	—
55	Cs	$n \times 10^{-7}$	3.7×10^{-4}	3×10^{-4}	1.4×10^{-4}
56	Ba	0.047	0.065	0.0425	0.039
57	La	—	0.0029	3×10^{-3}	0.0039
58	Ce	—	0.007	6×10^{-3}	0.0043
59	Pr	—	9×10^{-4}	8.2×10^{-4}	5.7×10^{-4}
60	Nd	—	0.0037	2.8×10^{-3}	0.0026
61	Pm	—	—	—	—
62	Sm	—	8×10^{-4}	6×10^{-4}	6.7×10^{-4}
63	Eu	—	1.3×10^{-4}	1.2×10^{-4}	1.2×10^{-4}
64	Gd	—	8×10^{-4}	5.4×10^{-4}	6.7×10^{-4}
65	Tb	—	4.3×10^{-4}	9×10^{-5}	1.1×10^{-4}
66	Dy	—	5×10^{-4}	3×10^{-4}	4.1×10^{-4}
67	Ho	—	1.7×10^{-4}	1.2×10^{-4}	1.4×10^{-4}
68	Er	—	3.3×10^{-4}	2.8×10^{-4}	2.7×10^{-4}

续表 (2.13)

原子序数	元素	克拉克与华盛顿 (1962)	维诺格拉多夫 (1924)	泰勒 (1964)	黎彤 (1976)
69	Tm	—	2.7×10^{-5}	4.8×10^{-5}	3×10^{-5}
70	Yb	—	3.3×10^{-5}	3×10^{-5}	2.7×10^{-4}
71	Lu	—	8×10^{-5}	5×10^{-5}	8×10^{-5}
72	Hf	0.03	1×10^{-4}	3×10^{-4}	1.5×10^{-4}
73	Ta	—	2.5×10^{-4}	2×10^{-4}	1.6×10^{-4}
74	w	0.005	1.3×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.1×10^{-4}
75	Re	—	7×10^{-5}	—	1×10^{-7}
76	Os	$n \times 10^{-8}$	—	—	1×10^{-7}
77	Ir	$n \times 10^{-8}$	—	—	1×10^{-7}
78	Pt	$n \times 10^{-7}$	—	—	5×10^{-6}
79	Au	$n \times 10^{-7}$	4.3×10^{-7}	4×10^{-7}	3.5×10^{-6}
80	Hg	$n \times 10^{-5}$	1×10^{-6}	4.3×10^{-8}	9×10^{-6}
81	Tl	$n \times 10^{-8}$	1×10^{-4}	4.3×10^{-5}	5×10^{-5}
82	Pb	0.002	0.0016	1.25×10^{-3}	0.0012
83	Bi	$n \times 10^{-6}$	9×10^{-7}	1.7×10^{-5}	4×10^{-7}
84	Po	—	—	—	1×10^{-7}
85	At	—	—	—	—
86	Rn	—	—	—	—
87	Fr	—	—	—	—
88	Ra	$n \times 10^{-10}$	—	—	—
89	Ac	—	—	—	—
90	Th	0.002	0.0013	9.6×10^{-4}	5.8×10^{-4}
91	Pa	—	—	—	—
92	U	0.008	2.5×10^{-4}	2.7×10^{-4}	1.7×10^{-4}

表 2.14 地壳的平均化学成分 (重量 %)

氧化物	波德瓦尔特 (1955)	罗诺夫等 (1976)	黎彤 (1976)
SiO ₂	55.2	57.1	57.8
TiO ₂	1.6	0.9	1.1
Al ₂ O ₃	15.3	15.0	15.7
Fe ₂ O ₃	2.8	2.5	} 7.5
FeO	5.8	6.0	
MnO	0.2	0.2	0.2
MgO	5.2	5.5	4.6
CaO	8.8	8.4	7.3
Na ₂ O	2.9	2.5	3.1
K ₂ O	1.9	1.7	2.0
P ₂ O ₅	0.2	0.2	0.27

为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ 含量。

太阳： $\text{H} > \text{He} > \text{O} > \text{C} > \text{N} > \text{Si} > \text{Ne} > \text{Mg} > \text{Fe}$

地球： $\text{Fe} > \text{O} > \text{Mg} > \text{Si} > \text{S} > \text{Ni} > \text{Ca} > \text{Al}$

地壳： $\text{O} > \text{Si} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{K} > \text{Mg}$ 同太阳或宇宙相比，地壳和地球明显贫 H, He, Ne, N 等气体元素；而同整个地球相比，地壳贫 Fe, Mg 而富 Al, K, Na。这一事实表明，由宇宙物质形成地球的过程伴随有气体元素的散失，而地球的原始化学演化则表现为较轻、易熔的碱金属铝硅酸盐在地球表层富集，较重难熔的铁镁硅酸盐和金属铁的下沉。

4) 偶数规则。地壳中偶数元素的丰度（占 86%）比奇数元素丰度（占 14%）高，而且对某个具体偶数元素来说，其丰度总是高于与它相邻的奇数元素，这一规则对稀土元素未说符合得最好，无一例外。

5) 四倍规则和壳层规则。当把某一元素或其同位素的原子量除以 4 时，可以分成 $4n$, $4n+1$, $4n+2$ 和 $4n+3$ 四种类型。其中 $4n$ 型原子（如 C, O, Mg, Si）的质量占地壳总量的 87%， $4n+3$ 型原子（如 Li, B, F, Na）等占约 13%，而 $4n+2$ 和 $4n+1$ 原子两者加起来还不到千分之几。它们多属于稀有和贵金属元素及其同位素。这就是四倍规则。

元素原子核内质子与中子的排列构造与核外电子相似，具有壳层构造，也有周期性变化，其周期是 2, 8, 20, 50, 82 等。地壳元素的核中符合这些壳层周期的元素相应地也有较高的丰度。

根据上述元素丰度的规律性可以看出，地壳中元素的丰度一方面取决于元素原子核的结构和其稳定性（这种结构及其稳定性决定了元素在宇宙中的丰度特征），另一方面还要受地球形成前、地球形成时及地球存在期间物质的分异演化的影响。也就是说，现在地壳元素丰度特征是由元素形成直至现在这一漫长元素演化历史的体现，但也只是一定阶段演化的结果，而非最终结果。

2.4.3 元素地壳丰度的意义

元素克拉克值是元素一项重要的地球化学参数，作为背景，它能提供元素在地壳某区段富集和分散及其程度的信息。元素的克拉克值也是影响元素地球化学行为的重要因素。

元素的丰度在某种程度上制约了元素参与地球化学过程的浓度，从而支配着元素的地球化学行为。例如，化学性质相当近似的碱金属元素 Na, K, Rb, Cs，由于它们的丰度不同，在地壳地球化学过程中有很不相同的行为。对于丰度高的 K 和 Na，它们在各种体系中都可有较大的浓度，可以形成独立矿物。在某些特殊的环境下发生过饱和而沉淀出自己的盐类，甚至是易溶的氯化物，形成岩盐和钾盐矿床。对于丰度低的 Rb, Cs，由于其在各种体系中浓度低，终是难以达到饱和，而呈分散状态存在于其他元素的矿物中。不能形成自己的独立矿物。这就是为什么人造化合物的数量可达数万、数十万，自然界的化合物（矿物）数量非常有限的原因。迄今为止，自然界尚未发现低丰度元素的阳离子和低丰度元素阴离子所组成的化合物。因此，在考虑地壳中元素迁移、集中和分散的地球化学行为和过程时，必须注意元素克拉克值这一重要的影响因素。

根据地壳丰度值可以计算出地球化学性质相似或地球化学有关的元素对

之间的平均比值。如 V/Fe, Ni/Cr, Ni/Co, Se/S, Te/Ce, Zr/Hf, Nb/Ta, K/Rb, U/Pb, Th/U, Rb/Sr, Sm/Nd 等等。岩石、矿床中这些元素的比值比它们的绝对量要重要得多。因为它们是相关元素或化学上难以分离的共生元素。如果它们的比值偏离了按照元素克拉克值计算出来的平均比值,就常常成为一种地球化学标志,说明已经发生过某些特点的地球化学过程。在同位素和微量元素地球化学领域中就经常采用这种元素对比值的变化来追踪发生过的过程。最简单的例子是如果被测岩石的 Sm/Nd 比值偏离了 0.23~0.24,则该岩石或其物源区便可认为遭受了轻稀土的亏损或富集。又如 Th/U 比一般在 3.5 左右,如果某地区岩石普遍出现 Th/U 比小于 2,则可认为该区存在着铀的矿物。反之,若 Th/U 比大于 5 或更高,则可能存在钍的矿化(钍石,独居石等)。

在讨论元素的集中和分散(富集和贫化)时,维尔纳茨基提出了“浓度克拉克值”的概念。某元素的浓度克拉克值为其在某一地质体(矿床、岩体等)的平均含量与克拉克值之比。浓度克拉克实际上就是以地壳丰度作为背景值的丰度系数。它也是地球化学过程中元素富集和贫化的标志。在找矿实践和地球化学基础理论研究中具有一定意义。

如果以某元素在矿床中的最低可采品位作为元素在该地质体中的平均含量,可以发现,不同元素形成可供利用的矿床时,其浓度克拉克值差异很大。对丰度高的元素,如铁,浓度克拉克值为 5 时即成矿。对于丰度低的元素,如汞,浓度克拉克需达到 14000 才成矿。这说明元素在地壳中某些地段的富集能力是很不一样的。

2.5 大气圈、水圈和生物圈的化学组成

包围着地球的外部地圈包括大气圈、水圈和生物圈,它们的总质量仅占整个地球的 0.024%,但是它们对于控制地球表面的环境及物质和能量的交换起着巨大的作用。

大气圈、水圈、生物圈通过彼此间相互作用及同岩石圈的物质和能量交换,不断地改变着各自的成分和状态。在各圈之间和其内部建立起物质和能量交换的动态平衡。人类社会就是在近代地球表面的这种环境中发展起来的。人类依赖于这种环境而生存和发展,但又在通过自己日益扩大的各类生产与生活活动来影响和改变着这种自然环境,使得地球外部地圈的性质逐渐发生变化。当前,人类的已影响和改变全球及地区性自然物质的正常交换,破坏生态平衡,严重的环境污染正在威胁着生物的生存和人类的健康。

关于大气圈、水圈和生物圈的化学组成和化学作用的知识,不仅是深入理解表生作用地球化学和表生地球化学循环所必需,而且也是建立和发展环境地球化学所不可缺少的基础。

2.5.1 大气圈的性质和组成

1. 大气圈的构造

根据大气圈的物理化学性质的不同,大气圈的结构有不同的分层。现以大气圈的热状态(温度)划分各层,主要有:

(1) 对流层 这一层最贴近地面,直接与水圈、岩石圈和生物圈接触,因而它对地球化学作用最为重要。这一层中,大气是对流的。这是由于地面吸收太阳辐射的红外部分、可见光及波长大于 3000Å 的紫外光,将这些光能

转换成热能，这种热能再从地面向大气低层输送，因而发生强烈对流。由于对流作用，使对流层的气体成分相当均匀，它们与地表附近的气体成分相同。对流层的高度在赤道为 16—18km，在极地仅 8—12km。对流层的温度随高度向上递减，递减率约为 6.5K/km，其最低温度约 190K。

(2) 平流层 这一层内大气垂直对流较弱，多为平流运动。由于平流层中水、气含量少，在对流层中经常出现的气象现象不大会发生。平流层中由于臭氧集中，太阳光波的紫外部分几乎全部被臭氧吸收，因而使温度升高。平流层顶部最高约 50km，温度达 270—290K。

(3) 中层 该层温度随高度而减低，到最高度 80—85km 时，温度降至 190K。在该层大气中进行比较强烈的光化学反应。

(4) 热层 由于进入该层的所有波长小于 1750Å 的紫外辐射都被吸收，加上太阳微粒辐射和宇宙空间高能粒子，使热层大气温度迅速升高，在 700km 处温度可达 1500K。

(5) 外层 热层顶以上的大气统称外层或逃逸层。该层大气大部分处于电离状态。大气稀薄，地球引力场束缚也明显减弱，大气质点不断向星际空间逃逸。外层的边界在何处？目前尚未定论。从 1000km 开始，地球大气便逐渐向星际气体过渡。

此外，根据大气的电离程度可划分为电离层，磁层和外层等。根据大气的成分可划分为均匀层和非均匀层等。

均匀层的高度在 100km 以内，属低层大气，包括对流层、平流层和中层。均匀层内大气的成分均匀并保持不变，主要是氮和氧。在平流层内约 20—35km 高处，有一臭氧 (O_3) 层。臭氧的浓度在 23km 处最大，臭氧层大量吸收来自太阳的强烈紫外辐射，保护了地面上的生命免遭伤害。

非均匀层位于 100km 高空之上，属高层大气，包括电离层大部、磁层和外层，相当于热层以上。在非均匀层中，各种气体的混合作用停止，气体的分布依重量分层。主要有氧层，以氧原子为主，氮层，氢层。从氢层开始，就逐渐过渡到星际空间。

2. 大气的化学成分

大气的化学组成（见表 2.15）通常是指低层大气（特别是对流层）的化学成分。据估计，大气圈的总质量为 $51 \times 10^{20}g$ 。几乎全部集中在低层大气内，其中对流层约占总质量的 3/4。

表 2.15 大气的主要化学成分

气体	体积 (ppm)	重量 (ppm)
N ₂	780,840	755,220
O ₂	209,460	231,400
Ar	9,340	12,800
CO ₂	320	490
Ne	118.18	12.67
He	5.24	0.72
Kr	1.14	3.30
Xe	0.087	0.39
H ₂	0.55	0.38
N ₂ O	0.33	0.50

据 Mason and Moore, 1982。

大气在对流层内成分混合得很均匀，主要成分变化也很小。但是大气内的一些微量成分，特别是与人类活动有关的微量组份，其分布是不均匀的。臭氧的含量随高度而变化。低层大气中还有数量不定的大气微粒，呈胶体状态。它们成因各异，有自然成因，也有人类活动所致（工业烟尘等）。

3. 大气圈的形成和演化

现在多数的观点认为，地球的大气圈是由固体地球内部脱气作用而形成。产生这种看法的主要依据地球的元素丰度和太阳系元素丰度对比以及地球、火星和金星的大气圈成分对比。

地球和太阳系丰度的最大差别在于地球严重缺损各种惰性气体和氢。这一事实是很难根据地球炽热星云凝聚形成学说加以解释的，因为地球重力场的作用下，不可能使得较重的 Ar, Kr, Xe 等重元素脱离地球引力圈而变得亏损。因此，比较容易解释的则是微星尘吸积学说。在吸积过程之前，太阳星云的气态物质就已经消散。目前地球上一些低分子量的气体，如 H₂O, NH₃, CH₄, CO₂, H₂S, SO₂ 等并未象惰性气体那样严重亏损，这也说明原始的地球处于低温状态，这些分子或者呈冻结质点，或者与其他组份化合，而保留在地球中，以后地球内部变热，发生部分熔融，产生壳幔等，使其中所含气体释放出来，形成大气圈与水圈。

如果接受类地行星大气圈均由原始行星物质脱气作用形成的假设，并认为金星、地球和火星都是由同种类型陨石物质吸积形成，那么这三个行星的大气圈应该具有相近的成分特征。目前所观察到的金星和火星的大气圈的组份均以 CO₂ 占主要数量为特征。因此，推测地球早期的大气圈成分也应该以 CO₂ 为主。尽管目前地球的大气圈的主要组份是 N₂ 和 O₂，但有人做过统计分析，如果将海洋和沉积物中呈碳酸盐和有机碳形式被掩埋的 CO₂ 全部计入大气圈，则 CO₂ 在地球大气圈中也曾经占过首要组份，只是后来被沉积作用自大气圈中转移出去。

一般认为，地球早期不大可能含游离氧。

游离氧是如何在大气中聚集起来，目前存在一定争议，它可能与绿色植物的光合作用有关，也可能与大气圈上部由于太阳辐射使水蒸汽发生光化学反应产生氧有关。

关于地球大气圈的主要成分究竟何时形成，又怎样发生变化，特别是在各地质历史阶段的变化，以及对地球外层圈生物进化作用的影响并不是十分清晰。目前所提出的一些看法尚不够完整和系统。如关于现存在的大气圈成分，有的认为自古生代以来就保持动态的平衡，没有发生明显的变化。有的则认为，仅仅是新生代后期才开始保持现有的状态。

大气圈成分发生变化的原因是由于自然界始终存在着组份的输入输出过程，向大气圈输入气体的过程有：(1) 火山岩浆作用所释放的气体，主要是 H_2O (蒸汽)， CO_2 ， HCl ， HF ， CO_2 ， H_2S ， N_2 ， SO_2 等。(2) 水蒸汽光化学作用产生氧。(3) 绿色植物光合作用产生氧。(4) 铀、钍放射性蜕变产生 He。(5) 钾放射性提供氩。(6) 生物呼吸和有机体腐败提供 CO_2 和少量 CH_4 。输出气体的自然过程有：(1) 各种氧化过程，使低价铁氧化成高价铁，硫化物氧化为硫酸盐，低价锰到高价锰的转变等，均消耗大气中的氧。(2) 形成钙和镁的碳酸盐沉积过程，使 CO_2 从气圈移出。(3) 从有机体到煤和石油形成过程所消耗的 CO_2 。(4) 细菌固氮过程中造成氮的输出。(5) 氢和氦自地球重力场中的逃逸。

有人已经对大气圈中主要组份通过各种途径所进行的输入输出过程进行定理估算。如霍兰德曾经给出大气圈中氧的产生与消耗的具体资料。进一步地，把这种资料和海洋、生物圈沉积岩(固体岩石圈)的输入输出过程结合起来，就构成了元素在地表或地球上的地球化学循环。

2.5.2 水圈的性质和组成

分布在地表上的海洋、湖泊、沼泽及河流内的水以及地下水组成了水圈，它是地球表面不连续的水壳。水圈又可分为地表水圈和地下水圈。地下水指的是渗透到岩石圈中的水，它除上部外，主要是热水，其温度取决于地热增温率。

表 2.16 地球上各种水的分布*

	体积 (km^3)	质量 (g)
海水	1.37×10^9	1.41×10^{24}
淡水湖	1.3×10^5	1.3×10^{20}
盐湖、内陆海	1.0×10^5	1.0×10^{20}
河流	1.3×10^3	1.3×10^{18}
地下水	8.4×10^6	8.4×10^{21}
冰盖	2.9×10^7	2.9×10^{22}
水蒸汽	1.3×10^4	1.3×10^{19}

据 Mason and Moore, 1982。

海洋是水圈的主体，它覆盖地球表面 70%。水圈的总质量占地球总量的 0.2%。约为 $1.41 \times 10^{24}g$ 。其中 97% 以上在海洋。因此海水的平均化学组成可以作为水圈的平均成分。地球上各种水的分布如表 2.16 所示。

1. 海水的化学组成

在讨论海水的组成时，常用到两个概念，即氯度和盐度。

氯度是指在 1000g 海水中，若将溴与碘以氯代替时，其所含氯、溴、碘

的总克数。含氯度一般用 Cl‰表示。其表达式为：

$$Cl‰ = [Cl^-] + \left\{ \frac{[Br^-]}{Br} + \frac{[I^-]}{I} \right\} \cdot Cl$$

其中 $[Cl^-]$ 、 $[Br^-]$ 、 $[I^-]$ 表示这些离子在海水中的含量。为 g/kg，即 ‰。Cl, Br, I 为这些元素的原子量。

盐度的定义是：在 1000g 海水中，将所有碳酸盐转换为氯化物，所有溴化物和碘化物也转换为氯化物之后的所有可溶性无机化合物的总克数，以 S‰表示。

氯度和盐度，可按下式进行换算：

$$S‰ = 1.806Cl‰$$

开阔海洋中海水的盐度平均为 35‰，从 32‰到 37‰之间变化，在蒸发量大而流入量小的地区，如红海和波斯湾，海水的盐度可升高到 41‰。

表 2.17 海水中主要溶解组份的含量

离子	Cl=19‰	含量 (%)	离子	Cl=19‰	含量 (%)
Cl ⁻	18.980	55.05	Mg ²⁺	1.272	3.69
Br ⁻	0.065	0.19	Ca ²⁺	0.400	1.16
SO ₄ ²⁻	2.649	7.68	Sr ²⁺	0.008	0.03
HCO ₃ ⁻	0.140	0.41	K ⁺	0.380	1.10
F ⁻	0.001	0.00	Na ⁺	10.556	30.61
H ₃ BO ₃	0.026	0.07	总和	34.477	99.99

据 Mason 和 Moore, 1982。

海水的化学组成中，其主要元素有 Cl, Na, Mg, Ca, K, P, Br, B, F 等，它们占 99%以上。绝大部分以离子状态溶解于海水中，海水中主要离子的含量如表 2.17 所示。

2. 箱式模型

箱式模型是 Craig 和 Broecker 在 60 年代对海洋体系进行研究时所提出的一种模型。箱式模型把整个海洋或其某些部分，或者把海洋和大气作为一个整体，看成是一个或若干个箱式容器（盒子）。每一箱中有关物理量（温度、压力、浓度等）在时间和空间上是不变的，即体系是处于相对稳定的状态。在这种前提下，箱式模型用来处理和估算各箱之间的物质交换和迁移的规律。

箱式模型可以给出一个非常有用的关于元素在箱中“居留时间”的概念。例如，当考虑箱中元素 A 的数量为 Q 时，有

单位时间内进入箱中的元素数量为 $\frac{dQ}{dt}$ ，同一时间内有 dQ/dt 数量离开该

箱。由于体系是稳定的，Q 在相当长时间内不变，同时有

$$dQ/dt = dQ/dt$$

则定义元素 A 在箱中的居留时间为

$$= Q / (dQ/dt)$$

用各种方法估算过在单位时间内进入海洋的每种元素的数量，以及这些元素在同样时间内通过沉淀作用离开海洋的数量。结果表明，它们大体上是相似的。表 2.18 列出海水中某些主要元素的总居留时间。尽管这些值可能有相当的误差，但是明显可以看出，大多数可溶性元素有比较长的总居留时间。从一级近似估计来分析，这些结果是可靠的。

表 2.18 某些元素的居留时间*

元素	总居留时间 (年)
Na	2.6×10^8
Mg	4.5×10^7
K	1.1×10^7
Sr	1.9×10^7
Ca	8×10^7
U	5×10^5
Ni	1.8×10^4
Zn	1.8×10^5
Mn	1.4×10^3
Cu	4.5×10^4
Ti	160
Si	8×10^3
Al	100
Fe	140

据 Allegre and Michard, 1972。

利用元素的居留时间概念，可以检验元素由海水进入沉积物的沉淀过程机理。如假定元素 C 是通过固溶体沉淀机制与化合物 相中元素 B 一起进入沉积物，若此过程是达到平衡的，则根据分配定律，应该有

$$\frac{dC/dt}{dB/dt} = K_C^{a/\text{海水}} \cdot \frac{C}{B}$$

其中 $K_C^{a/\text{海水}}$ 为元素 C 在固相 和海水间的复合分配系数。从上式可得

$$B = K_C^{a/\text{海水}} \cdot C$$

如果元素的居留时间之间大致有这种关系，则元素 C 是由这种过程进入海洋沉积物中。如果有 $B \gg K_C^{a/\text{海水}} \cdot C$ ，则必定存在着另一种更有效的沉淀机制，使元素 C 进入沉积物。

双箱模型可用来定量研究海洋的内循环。这种模型将海洋分成暖水库(浅层)和深水水库(深层)两部分。两库的界线依不同海域而区别，在极地附近，暖水库最浅。双箱模型假定：(1) 元素进入海洋的唯一途径是由大陆河流注入，海底火山喷发或地下水沿大陆边缘的渗入，都忽略不计。(2) 溶解盐类自海洋中迁出，也仅由生物或非生物颗粒沉降到海底，海水蒸发不带走任何盐分。(3) 海洋运动是稳态的。任何元素自海洋中的输入和输出，暖水库和深水水库之间的交换等保持恒定，输入量和迁出量平衡。

双箱模型示意如图 2.5 所示。按照稳态假定，进入暖水库的表层海域中某给定元素的量应该是河流输入和来自深层海域两者之和，如果表层海水中元素的浓度不变，则由海流下降至深层和颗粒沉降引起的元素的减少和上述两项补充应相等。设浅层中随颗粒沉降的某元素量为 P ，则有

$$P = C_1V_1 + C_3V_2 - C_2V_2$$

这里 V_1 为每年进入海洋的河水体积

V_2 为每年由深层进入浅层（或相反）的海水体积

C_1 为河水中元素的平均浓度

C_2 为浅层水中元素的平均浓度

C_3 为深层水中元素的平均浓度。

若以 g 表示元素随颗粒形式迁出的部分占进入浅层的元素总量的份数，则

$$g = \frac{P}{C_1V_1 + C_3V_2} = 1 - \frac{C_2V_2}{C_1V_1 + C_3V_2} = 1 - \frac{C_2V_2 / C_1V_1}{1 + C_3V_2 / C_1V_1}$$

由于现代海洋的平均 $V_2/V_1 \approx 20$ ，所以

$$g = 1 - \left(\frac{20 \cdot C_2 / C_1}{1 + 20 \cdot C_3 / C_1} \right)$$

以磷酸盐的元素磷为例， $C_2/C_1 \approx 0.25$ ， $C_3/C_1 \approx 5$ ，代入则有 $g = 0.95$ 。即输入浅层海水中的磷酸盐，有 95% 是以颗粒形式下沉而带走。

3. 海洋的化学反应和演化

海洋有两个宽广的界面：（1）海洋与大气的接触界面；（2）海洋与海底沉积物互相交错的界面。海洋中的化学反应，在很大的程度上受发生在界面上的各种过程制约。

海水和大气接触时，海水将释放或吸收某些气体，并同大气中气体含量达到平衡。一般说来，这种平衡符合稀溶液的亨利定律。即气体混合物中任何一种组份在液体中的溶解度，同该组份在液面上气体的分压强成正比。有

$$C = K \cdot p$$

这里 C 为气体的溶解度， p 是液面上气体分压强， K 称为饱和系数或吸收系数。

大气中 N_2 、 O_2 等气体分压强一般是恒定的，因而海水中气体的溶解度也常常是不变的。如当海水的含氯度为 20‰，温度为 0℃ 时，氧的 K 值为 38.0ml/L，所以一大气压下氧在海水中的溶解度约为 7.8ml/L。这个值称海水溶解氧的饱和值。

气体在海水中的溶解是一个缓慢过程，要达到平衡，需要相当长的时间。各种气体在海永中的溶解度除了主要由分压强控制外，还常受海水的温度和盐度、海洋中的生物作用及海流的混合作用等影响。它们在不同程度上改变着海水中气体的浓度。

海洋和固体地壳之间发生着沉积和重溶的过程。在海底，溶解在海洋中的各种物质，由于各种物理、化学和生物的原因，不断发生沉积，另一方面，海底的岩石和沉积物，在海水的作用下，某些物质会重新溶解进入海水。同时，在沉积物和海水之间不断地发生着离子交换。它构成了海洋和地壳之间的界面化学。

在海洋化学沉积岩中，主要是碳酸盐和硅酸盐。碳酸盐沉积中几乎全部

是 CaCO_3 (方解石和文石), $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ (白云石) 很少。硅酸盐矿物主要是自生的粘土矿物, 如绿泥石、伊利石、蒙脱石等。海洋蒸发岩形成于海水蒸发量超过降雨量和河水流入量的封闭海盆地。其沉积岩相从上到下主要是: 卤化物相 (岩盐、钾盐等); 硫酸盐相 (石膏、无水石膏等); 及碳酸盐相 (石灰岩、白云岩等)。

关于海洋的形成和其演化, 如原始海洋的性质, 化学成分如何变化, 海水量是否有变等, 目前存在各种争议。对这些问题认识, 都要涉及地球内部和早期的排气作用, 包括排气的组份, 速率及其变化, 这些都未被充分的认识。例如, 曾提出过淡水模型的原始海洋, 火山气体模型的强酸性原始海洋等。海洋的化学组成演化主要取决于各种来源海水中的化学组成; 海洋和大气、地壳界面所发生的各种化学反应; 海底火山喷发所带入的物种等。目前存在着海水量恒定假说和海水量渐增假说, 化学成分的恒定说 (主张海水中氯化物和海水一样, 都是从原始大气圈中凝聚生成, 同时进入海洋), 渐增说 (氯化物来源于火山喷发, 在整个地质时期逐步加入到海洋), 陆源说 (主张氯化物来自地面上金属氯化物, 在地质过程中通过风化、剥蚀、搬运而进入海洋), 及火山源说 (海水中的氯化物主要来自海底火山喷发) 等。

2.5.3 生物圈的组成和性质

生物圈是一个特殊的地圈, 它包含在地壳、水圈和大气圈之中。凡是有生物存在的地方, 都属于生物圈的范围, 由动物、植物和微生物所组成的生物圈, 其上限不超过对流层, 下限达海洋的底部, 在地壳内则可深达大地水准面下 3—4km。

1. 生物圈的化学组成

生物圈具有高度不均一性, 因而精确估计其平均化学成分是很困难的。维诺格拉多夫在综合了 6000 种以上动物和植物的化学分析资料的基础上, 计算了生物圈的平均化学组成 (见表 2.19)。有些学者考虑到动物是以植物为生, 设想以海洋植物和大陆植物的平均组成来代替生物圈的化学组成。不论用哪一种方法。生物圈都是主要由 O, H, C 等元素组成, 构成各种有机体。在各种生物体内, 都含有大量的水, 如树木含水 50%, 海洋无脊椎动物含水达 90% 以上。

表 2.19 生物圈物质的平均化学成分

元素	在有体机中的平均含量 (重量%)	元素	在有体机中的平均含量 (重量%)	元素	在有体机中的平均含量 (重量%)
O	70.0	Ba	3×10^{-3}	Ni	5×10^{-5}
C	18.0	Sr	2×10^{-3}	Pb	5×10^{-4}
H	10.5	Mn	1×10^{-3}	(Sn)	(5×10^{-5})
Ca	5×10^{-1}	B	1×10^{-3}	Ag	3×10^{-5}
K	3×10^{-1}	TR	$n \times 10^{-3}$	Co	2×10^{-5}
Si	2×10^{-1}	Ti	8×10^{-4}	Li	1×10^{-5}
Mg	4×10^{-2}	F	5×10^{-4}	Mo	1×10^{-5}
P	7×10^{-2}	Zn	5×10^{-4}	Y	1×10^{-5}
S	5×10^{-2}	Rb	5×10^{-4}	Cs	1×10^{-5}
Na	5×10^{-2}	Cu	2×10^{-4}	Se	$< 10^{-6}$
N	3×10^{-2}	V	$n \times 10^{-4}$	U	$< 10^{-6}$
Cl	2×10^{-2}	Cr	$n \times 10^{-4}$	Hg	$n \times 10^{-7}$
Fe	1×10^{-2}	Br	1.5×10^{-4}	Ra	$n \times 10^{-12}$
Al	5×10^{-3}	Ge	1×10^{-4}		

据维诺格拉多夫，1954。

按照元素在生物生理方面的功能特征，可将生物中的元素划分成必需元素和非必需元素，并可进一步再进行细分（见表 2.20）。对于许多非必需元素中的微量元素，它们的生理功能尚不很清楚，许多微量元素，不管它们是必需还是非必需，只要其含量超过一个相当低的含量水平时，就成为一种有害元素。此外，尽管不同种属的生物或个体的成分存在着各种差异，但生物成分在整体上相似性大于其差异性。

生物圈的质量和其他圈层相比，份量相当少。曾经有人提出水圈、大气圈和生物圈的质量比例约为 70000 300 1。但如果考虑地球上生物存在的时间，那么曾经在生物圈中存在过的物质总量就相当的大了。如按现今生物的繁衍速度，不需要几亿年，参与生物圈物质循环的总量就可以与地球质量相比。

表 2.20 生物中元素的分配（重量%）

必需元素			非必需元素		
主要元素 60—1	次要元素 1—0.05	微量养分 < 0.05	次要元素	微量养分	污染成分
H	Na	B	Ti	Li As Ba	He
C	Mg	Fe	V	Be Rb Ph	Ar
N	S	Si	Br	Al Sr Ra	Se
O	Cl	Mn		Cr Ag	Au
P	K	Cu		F Cd	Hg
	Ca	I		Ni Sn	Bi
		Co		Ge Cs	Tl
		Mo			
		Zn			

*据 Mason 和 Moore, 1982。

2. 有机地球化学

与生物圈组成、演化直接关联的地球化学分支学科是有机地球化学。有机地球化学研究天然含碳有机质的组成、结构、性质，以及它们在地质体中的分布、迁移和参与各种地质营力的作用等。它与能源、海洋、环境和生命科学等有着密切的联系，具有重要的国民经济意义，被视为石油勘探的三大学科支柱之一。有机地球化学的基础研究主要集中在两个方面，其一是探讨整个地质体中有机质的成因与演化模式以及有机碳的演化模式。其二是生物标志化合物的成因研究，它是有机地球化学应用研究的基础。对石油、天然气和煤的成因研究有着特殊的意义。生物标志化合物的发现和为研究沉积岩成因和海洋沉积作用开辟了新的途径，在判别沉积环境（海相、陆相）、物质来源（陆地、水生、及早期成岩作用等领域内，提出了许多新的指标。在各种生物标志化合物中，用得最多的是饱和烃，如各种正烷烃和非环类异戊二烯烷烃、和卞啉、氨基酸等。在不成熟的年轻沉积物中，研究较多的还有脂肪酸、醇和叶绿素。

有机质主要有碳、氢、氧等元素构成。构成生物的有机质一般可分成蛋白质、脂类、碳水化合物、木质素及色素等几大类。植物以碳水化合物为主，在高等植物中则有较多的木质素；动物则以各种蛋白质为主。上述各种有机质在热力学上是不稳定的，它们通过光合作用将光能转换为化学能而集中，处于高能量状态。当有机体死亡后，各类有机质便发生分解，包括各种氧化还原反应、微生物引起的各种化学反应。结果，蛋白质分解成各种氨基酸，脂类分解成脂肪酸和烃类，碳水化合物分解成各种单糖。木质素的分解，导致腐植质的形成，这是非常复杂的高分子类化合物的混合物。卞啉则是叶绿素形成的一组重要色素产物。研究这些反应的具体过程、机制、途径及反应进行的程度便构成了有机地球化学中生物标志示踪的重要内容。

3. 环境地球化学

与生物圈组成、性质相关的另一个领域是环境地球化学。环境地球化学是研究岩石（包括土壤）圈、水圈、大气圈、生物圈系统中复杂的相互作用及其对地表环境化学特征控制的一门学科。具体说来，环境地球化学更强调与人类生存环境的关系，它重点研究化学元素特别是各种微量元素或微量组份在人类赖以生存的地球表面及其附近空间的含量、分布和迁移过程及与人

类健康的关系。

环境污染已引起当今世界的高度重视，是人类面临的重大问题之一。要查明环境污染，首先需了解污染前的自然环境（第一环境），确定未受污染环境元素的含量与分布，确定环境中元素的背景含量和赋存形式，以及自然环境中元素在各地圈间的循环及其机制。其次，对环境污染源的性质和其影响范围，受污染环境（第二环境）中元素的含量及分布，以及通过与元素背景值的对比，确定污染的程度。在这个基础上，进一步估计污染对人、畜和农作物的损害程度，以便提出设计治理的方案。

环境地球化学的另一项重要内容是元素在植物、动物和人类营养方面的作用及引起地方病的环境因素的研究。同一元素在环境中的含量不同，对人体的健康可能起到完全不同的影响。实验证明，当有机体由于缺乏某种微量元素而生长不好或不能完成其生命循环时，补充少量的这种元素，对有机体来说就显得非常必要。但当供给量超过了有机体的需要量时，同一元素又可能起毒害作用（见图 2.6）。曲线的平台部分指示了对有机体生长、发育的最适宜浓度。不同的元素可能有不同宽度的平台。

环境地球化学所感兴趣的正是这种理想曲线平台两侧的异常部分。在左侧，有机体因得不到足够数量的微量元素而出现缺乏症状。这一类问题，便是所谓的第一环境问题。如缺碘与甲状腺肿大的关系，缺硒、钼与一种原因不明的地方性心肌病（克山病）之间的可能关系等。在曲线的右侧部分，因环境中存在过量的某些化学元素而导致有机体中毒。这类问题，除一部分是由于地球化学环境的不均一性引起外，经常遇到的便是所谓第二环境问题，即人类的社会生产活动所引起的环境污染。

此外，环境地球化学食物链、环境中相关化学元素对的相互作用和它们的生物效应也是环境地球化学的研究内容。

应该指出，有机地球化学、环境地球化学已超过了传统的地球化学领域，它们是跨越地学和化学的综合性新兴学科，是为适应矿产资源和环境保护而产生的。它们的研究对象和领域正在不断地扩展。

参考文献

- [1] 欧阳自远。天体化学。北京：科学出版社，1988：386
- [2] 黎彤，倪守斌。地球和地壳的化学元素丰度。北京：地质出版社 1990：136
- [3] 赵伦山，张木仁。地球化学。北京：地质出版社，1988：404 媛纾
- [4] Allegre C J and Michard G 著，支霞臣译。地球化学导论。北京：地质出版社，1980 第三章 地球化学热力学基础

热力学是研究热现象的一门科学。它从具有公理性质的几个基本定律出发，演绎物质体系的宏观性质与热、功形式的能量之间的关系。经典热力学只研究达到平衡态时物质体系的宏观性质，近代热力学的发展还可以研究非平衡态、不可逆过程和自然界的自组织现象等。热力学原理应用于研究化学反应（包括相变）形成了化学热力学分支，它要解决的主要问题是根据化学反应和相变过程中伴随的能量变化，预测化学反应和相变的方向和进程。化

学热力学与地球化学相结合形成了地球化学热力学。

热力学的基本定律是大量实验事实和生产经验的总结，它是非常可靠的。热力学的方法是演绎性的。因而，从基本定律出发，通过严密的逻辑推理而得出的结论，必然具有高度的普适性和可靠性。热力学可以广泛地用于解决不同学科领域的许多问题。热力学的研究对象是宏观体系，即由大数量分子构成的集合体，它不考虑物质的微观结构，一点也不涉及物质体系宏观性质变化的微观机理和变化速率。

地球化学是研究地球和天体物质的化学组成、化学反应和化学演化历史的一门科学。由于地球化学的研究对象具有空间上的巨大性、时间上的漫长性和演化过程的多阶段多旋迴性等特点，它们的成因和演化往往不是研究者可以直接观察的，甚至是难以在实验室里重现的。地球化学家只得采用反序的思维方法，即根据地质地球化学过程中产生的遗迹，如对岩石、矿物、岩体和矿床等地质体的研究，反演地球演化历史中发生过的各种地质地球化学作用的性质及其物理化学条件。因而热力学是地质地球化学研究中极其有用的理论工具。假定我们直接观察到的各种地质体是曾经在某种热力学平衡条件下形成的，并且自形成那时以来，一直保持着当时的平衡状态，而未被后来的作用所改造，那么依靠实验测得的矿物和岩石的热力学性质，运用热力学理论，可以合理地推测各种地质体形成的过程及其物理化学条件。事实上地质地球化学家运用热力学原理解决地质问题，有力地推动了地球化学的发展，地球化学热力学已经成为现代地球化学体系中的重要分支学科。

热力学应用于地质地球化学研究的成功例子极多，下面仅举几个实例予以说明，它们是由几位地质地球化学大师在地球化学发展初期所作的开创性研究工作。

J.H.Van t Hoff 在 1896—1909 年进行了一系列水—盐体系相平衡的实验研究，其目的是解释德国上古生代二叠纪蔡希斯坦 (Zechstein) 统海相钾盐矿床的成因，这种类型的矿床在欧洲广泛分布，具有重要的经济价值。他们的研究成果成功地说明了蒸发盐矿床中矿物的生成顺序和共生组合的规律，为阐明钾盐矿床的成因和指导钾盐矿床找矿提供了科学依据。Van t Hoff 的研究为盐类矿床，乃至沉积学研究奠定了物理化学基础，这类研究持续至今。

为了应用热力学相平衡方法定量研究火成岩成因和演化，1907 年美国在华盛顿建成了卡内基 (Carnegie) 地球物理实验室。被誉为现代岩石学之父的 N.L.Bowen 于 1912 年在该实验室完成了他的博士论文，之后在那里工作了 40 年，毕生致力于高温高压实验岩石学研究，发表了大量的火成岩相图，为阐明结晶岩的成因和演化作出了杰出贡献。著名的 Bowen 反应原理是其中的重要成果之一。

几乎与上述研究同时，在变质岩研究中也引入了热力学相平衡原理。现代地球化学创始人之一，V.M.Goldschmidt 在 1911 年完成了他的博士论文，应用 Gibbs 相律原理，研究挪威奥斯陆 (Oslo) 地区接触变质岩石中矿物共生组合的规律，将 Gibbs 相律应用于在较大温度—压力范围内变化的自然岩矿体系，提出了 Goldschmidt 矿物相律，解释了大多数岩石都是由少数几种矿物组成的缘故。还应指出，被西方誉为现代地球化学之父的 Goldschmidt 最早将 X-射线衍射结构分析方法，应用于研究矿物中元素的分布规律，提出了 Goldschmidt 类质同像规律。更为重要的是他一直主张在地球化学研究

中，将微观的原子论结晶学与宏观的热力学相平衡相结合，但是在他生前未能达到目的。直至最近二三十年，固溶体热力学研究取得了突破性进展，岩矿体系的微观原子结构与它们的宏观热力学性质联系起来。Goldschmidt的学术思想得到了实现，他的深邃卓见有力地促进了热力学与现代地球化学相结合。

现在热力学已渗透到地质地球化学的各个领域，无论是固体地球化学、热液体系地球化学、环境地球化学，还是生物地球化学，热力学的应用越来越广泛，越来越深入。地球化学热力学学科应运而生，成为地球科学的基础理论学科之一。

由于本课程的性质和教材篇幅的限制，在本章中将简略地介绍平衡态热力学的基本原理及其在地质地球化学研究中的一些应用实例。使得读者看到热力学在解决地质地球化学问题方面的潜力和前景，从而产生进一步了解、掌握和应用地球化学热力学的迫切愿望。目前在国际上已有几种新的地球化学热力学书籍出版，如：

1) Nordstrom K.D. and Munoz L. J. Geochemical Thermodynamics. The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc, 1985

2) Chatterjee D N. Applied Mineralogical Thermodynamics (Selected Topics). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991

3) Ganguly J and Saxena K S. Mixtures and Mineral Reactions. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1987

4) Carmichael E S I and Eugster P H. (eds.) Thermodynamic Modeling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts. in Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America. 1987, 17

以上这些为有兴趣深入钻研地球化学热力学的读者提供了有利条件。

3.1 基本概念

采用热力学方法研究地质地球化学问题时，总是把要研究的那部分物质世界（或地质体）与其周围的物质世界（或地质体）以确定的边界相区分，前者称为体系，后者称为环境。体系和环境之间的边界是人为确定的，它取决于研究者的目的和所研究问题的性质。体系可以大到整个地球及其层圈，也可以小到一块手标本或坩埚中的试样。研究者在确定体系和环境之间的边界时，总是希望在边界之内的物质体系曾是达到热力学平衡的，并且从达到平衡之时起至今一直保持着那时的平衡而未被破坏。体系平衡状态的“达到”和平衡状态的“冻结”是应用平衡态热力学研究地质地球化学问题的两个先决条件和基本假设。但是对于它们的判定从根本上讲没有严格科学的方法，而是由经验确定的。

体系与其邻近的环境之间可以发生相互作用。若表现为越过界面的物质交换和能量交换，这种体系为开放体系；只有能量交换而没有物质交换，称该种体系为封闭体系；其中能量交换只能以功的形式交换，而没有热量交换的封闭体系称为绝热体系；与环境既没有物质交换又没有能量交换的体系为孤立体系。

体系是由一个或几个相组成的。所谓相是指体系中的一个部分，它具有均匀的物理和化学性质，且不同于其它部分的相应性质。严格地讲，体系中

的各相可以用机械方法而相互分开。例如以尖晶石二辉橄榄岩为体系，这种地幔岩石通常有四个主要矿物相，即尖晶石、斜方辉石、单斜辉石和橄榄石。只包含一个相的体系称为单相系或均匀系，包含多个相的体系称为复相系或非均匀系。

体系和相的化学成分采用组份表示，对于一个确定的体系或相可以采用几种不同的方式规定组份。例如对于橄榄石 (Mg, Fe_2SiO_4) 而言，至少可以有如下几种方式规定其组份：1) Mg_2SiO_4 和 Fe_2SiO_4 ；2) MgO, FeO, SiO_2 ；3) $Mg^{2+}, Fe^{2+}, Si^{4+}$ 和 O^{2-} 等。组份的选择是任意的，它依赖于所研究的问题的性质。但是，在平衡态热力学中，体系的最小组份数却是受 Gibbs 相律严格制约的。它是说明体系中各相化学成分所需的最少数目的组份。在以温度、压力为变量的条件下 Gibbs 相律为：

$$F = c + 2 - p$$

其中 c 为体系的最小组份数，当 $c=1, 2, \dots, n$ 时，体系分别称为一元系、二元系、 \dots, n 元系。体系中的各相可以固体、液体和气体形式存在，不包含气相的体系称为凝聚体系。对于开放体系，因与环境之间存在物质交换，体系的总化学成分可以发生变化；封闭体系的总化学成分是不变的，而各相的化学成分是可变的，即各种组份可以在同一体系内的各相之间发生流动。应用平衡态热力学研究地质地球化学问题时，通常是处理在封闭体系里各相之间的物质流动情况，也即封闭体系里的化学反应和相变。

在热力学中采用较易测量的宏观性质描述体系的状态。这些宏观性质亦称状态变量，它们可以是温度 T 、压力 p 、体积 V 、热容 C_p 和 C_v 、粘度、折射率 R 等等，通常在一定条件下它们可以由实验方法直接测量。体系的状态也可以采用比较抽象的一些物理量描述之，例如内能 U 、焓 H 、功函 F 、自由能 G 和熵 S 、化学势 μ 等。它们与那些易于测量的状态变量之间存在一定的函数关系，即态函数。根据实测的变量可以计算和表示那些比较抽象的状态函数。与体系内物质数量无关的状态变量称为强度变量，如 T, p, μ 等。与体系内物质数量有关的称为广度变量，如 V, U, H, G 和 S 等。广度量具有加合性，强度变量无加合性。单位物质的广度量则为强度量，如摩尔体积、摩尔自由能和摩尔熵等都是强度量。体系的状态变量 (p, T, V) 之间存在的某种函数关系，称为状态方程。均匀系具有单一的状态方程，非均匀系没有统一的状态方程，各相具有自身的状态方程。理想气体的状态方程为：

$$pV = nRT$$

式中 R 为气体常数， n 为摩尔数。

体系的热力学状态一般分成平衡、不平衡和亚稳平衡等。在平衡态热力学范畴内，只讨论体系的平衡状态及其各种宏观性质。所谓平衡状态，即在没有环境干扰条件下，体系各部分的可测宏观性质在长时间内不再发生任何变化的一种状态，即体系的最大稳定态，此时体系的能量处于最低状态。化学热力学范畴内，体系的热力学平衡包含四种平衡：1) 热平衡：即体系各部分之间的热量交换达到平衡，体系各部分的温度相等；2) 力学平衡：即体系各部分间因力的作用而发生的形变达到平衡，此条件在简单情况下是体系各部分的压力 p 相等；3) 相平衡：即体系各部分之间的物质转变（相变）达到平衡；4) 化学平衡：即体系各部分间的化学反应达到平衡。在体系达到相平衡和化学平衡时，各组份在体系各相间的流动达到平衡，此时各组份在各相

的化学势 μ 值彼此相等。不符合上述条件的体系则处于热力学非平衡状态，体系处于非平衡时具有向平衡态转化的趋势。如果体系不是处于一组确定条件下最稳定的状态，但它并不明显地自发地转变为更稳定的状态，此时体系的宏观性质也可以在长时期内保持不变，这种状态叫做亚稳平衡。出现这种情形常常是由于动力学原因或者反应速率非常缓慢造成的。如果有足够的时间，那么体系的亚稳态可以转变为最稳定的平衡态。但是经典热力学不研究反应速率和反应机制的，这些内容属于动力学研究的范畴。体系可以以亚稳状态存在，这种现象为我们研究体系演化历史提供了方便。例如在高温高压条件下形成的变质岩和岩浆岩，在地表条件下可以呈亚稳态，在这些岩石中仍然保存着岩石形成当时达到的平衡条件的信息，借助于平衡态热力学方法可以从岩石、矿物的化学成分中提取这些信息，反演岩石形成时的过程及其物理化学条件，为阐明岩石、矿物的成因和演化提供热力学制约。反之，假定岩矿体系时与周围环境达到热力学平衡，那么这样的岩矿体系仅仅记录了最近一次的平衡过程，而它的演化历史则是一片空白。

3.2 基本定律

热力学是具有严谨的理论体系的少数几门学科之一，它是以带有公理性质的四个基本定律为基础，其中第一定律和第二定律尤为重要。热力学基本定律确定了描述体系性质的状态变量及其关系。热力学第 0 定律从热平衡出发引入了称为温度 T 的状态变量。第一定律引入了内能 U 状态变量，确定了内能与热和功之间的能量守恒关系。第二定律引入了熵 S 状态变量，提出了自发过程发生方向的判据。第三定律为计算熵的绝对值提供了参考状态。前面已提及的体积 V 和压力 p 也是体系的状态变量，由于它们在力学中已有明确的定义，且力学又形成于热力学之先，所以在热力学中不必用专门的定律定义它们了。另外，为了处理在不同条件下各种类型的热力学问题方便起见，在上述基本定律基础上，又引入了焓 H 、功函 F 和自由能 G 等状态变量，从而使热力学成为完整的理论体系，可以采用演绎方式解决要研究的问题。

3.2.1 热力学第 0 定律和温度

在热力学中温度的概念是最基本的，它作为测量热量的标度。由热力学第 0 定律经验地确定温度概念。

热力学第 0 定律表述为，两个物体分别与第三个物体处于热平衡，那么这两个物体也彼此处于热平衡。一切互为热平衡的物体具有相同的温度。

热力学中采用 Kelvin 温标，单位符号为 K 。它是将纯水的三相点规定为 $273.16K$ ，那么水的冰点为 $273.15K$ 。开氏温标与摄氏温标的关系为

$$t = T - 273.15$$

其中 t 为摄氏温标 ()， T 为开氏温标 (K)。

3.2.2 热力学第一定律和内能

学术界公认的能量守恒定律是自然界的基本规律之一。所谓能量守恒与转化定律即自然界的一切物质都具有能量，能量表现为各种不同形式，他们能够从一种形式转化为另一种形式，在转化中能量的总量不变。热力学第一定律是能量守恒定律在涉及热现象体系中的具体形式。热力学第一定律告诉我们，在热力学体系里存在一种叫做内能的状态函数，它只取决于体系的状态，而与状态达到的方式无关。体系中内能变化与体系和环境之间以功和热形式的能量交换具有定量关系，用数学公式表示如下：

$$dU = Q + W \text{ (无限小的变化) (3.1)}$$

$$U = Q + W \text{ (有限变化) (3.2)}$$

式中 dU 为全微分， Q ， W 为少量的热量和功，因为热和功都是与过程性质有关的量，不能用全微分表示。式中变量的数值符号含义见图(3.1)。体系对环境做功和输出热量，使体系的内能降低，则 Q 和 W 为负值；反之，环境对体系做功和输入热量，使体系的内能升高，则 Q 和 W 为正值。 Q 和 W 现在都采用 J (焦耳) 为单位。但是在不少地球化学热力学文献中，还有采用卡表示热量单位的， $1 \text{ 卡} = 4.184J$ 。体系内能的绝对值是无法得到的，一旦确定了内能的参考态后，对于特定状态的体系可以确定该状态与参考态之间

内能的差值，即内能的相对值。内能单位为 J。

3.2.3 热力学第二定律和熵

自然界里的自发过程常常具有一定的方向性。例如热量只能从高温物体传递到低温物体；溶解的盐类总是从高浓度溶液向低浓度溶液扩散；水流总是从高压向低压流动；岩块总是从高位势向低位势移动等等。假设在上述例子中，那些自发过程可以以相反方向进行的话，那么它们的能量变化并不违背热力学第一定律的。如低温物体内能变小，高温物体内能变大，使热量从低温物体自发地传递到高温物体上去。但是，实践表明，这种情况是决不会出现的。说明制约自然界中自发过程进行的方向，除了第一定律外，还存在其他的制约因素。热力学第二定律正是阐明自发过程进行的方向的。第二定律有几种不同的表述。例如，克劳修斯 (Clausius, 1850) 的说法：不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。凯尔文 (Kelvin, 1851) 的说法：不可能从单一热源取热使之完全变为有用功而不引起其他变化。此外还有一些其他的定性表述。为了定量表达第二定律，如同第一定律引入内能一样，第二定律引入了一个新的态函数——熵。

体系在无限小的可逆过程中所吸收的热量 Q_R (R 表示可逆过程)，除以传热时的温度 T 所得的商，定义为体系的微分熵变 dS ，即：

$$dS = \frac{Q_R}{T}$$

此式也是第二定律的定量表述，但是并不完整，它仅适用于封闭体系中的可逆过程，对于封闭体系的不可逆过程，则有

$$dS > \frac{Q_{IR}}{T}$$

式中 Q_{IR} 表示在不可逆过程中体系所吸收的少量热量。第二定律完整地表达为：

$$dS \geq \frac{Q}{T} \quad (3.3)$$

式中等号用于可逆过程，不等号用于不可逆过程。

热力学第二定律还表述为：

$$dS \leq 0 \quad (\text{对于一个无限小的过程})$$

$$S \leq S_0 \quad (\text{对于一个有限的过程})$$

式中等号用于可逆过程，不等号用于不可逆过程。其意义表述如下：

1) 以孤立体系为条件，孤立体系的熵永不减少，孤立体系中进行可逆过程时熵不变，进行不可逆过程时熵增大。

2) 以绝热过程为条件，体系在任何绝热过程中熵不减少，在可逆过程中熵不变，在不可逆过程中熵增加。

进而可以提出定量描述热力学平衡的熵判据，孤立体系（通常以等内能和等容为条件）抵达平衡则 $(dS)_{U,V} = 0$ ，或 $(dS)_{U,V} = 0$ ，即为平衡判据；孤立体系自发演化的方向为 $(dS)_{U,V} > 0$ ，或 $(dS)_{U,V} > 0$ ，即为演化判据。

体系熵值的实际意义可以理解为体系的有序度。体系的熵值增大表示体系的无序程序增加，或称混乱度增加。自然界自发过程通常是倾向于形成更

加无序（或更加混乱）的结构。

由式（3.1），当体系仅有压力—体积功（或称 pV 功）时，第一定律表述为：

$$dU = Q - pdV \quad (3.4)$$

将式（3.3）代入式（3.4），

$$dU = TdS - pdV \quad (3.5)$$

式（3.5）称为第一和第二定律的联合形式，它适用于封闭体系的可逆过程和不可逆过程。此式中包括了描述体系热力学性质的所有主要变量 p, V, T, U 和 S ，其他热力学变量都可以由它们推演而得。例如焓 H 、功函 F 和自由能 G 等，推演方法将在后面叙述。以熵 S 和体积 V 为变量的内能 U 的态函数称为特征函数，因为由该函数可以推演体系其他的平衡性质。

已知： $U = U(S, V)$ ，则内能的全微分为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

与式（3.5）对比，则

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (3.6)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (3.7)$$

由内能态函数得到 T 和 p ，此外还可以得出其他热力学函数 H, F, G 等。推演方法在后面叙述。

熵的单位为 J/K ，与其他热力学态函数如内能 U ，焓 H 、功函 F 和自由能 G 不同，熵具有绝对值。

3.2.4 热力学第三定律和绝对熵

热力学状态函数中，熵函数可以有绝对值，这意味着在确定体系熵值时存在零熵参考态，声称零熵参考态的存在就是热力学第三定律的内容。第三定律表明，每一种完全有序的纯结晶物质在绝对零度时都有相同的熵，即熵值为零。以零熵参考态为标准，计算所得物质在其他温度时的熵值，称为第三定律熵，又称规定熵或绝对熵。业已证明第三定律适用于许许多多固体物质，但是仍有少数例外，即少数物质在绝对零度时还存在残余熵。构成固体物质的元素在不同结晶位置上的无序排列引起的构型熵是残余熵的主要原因。通过混合过程的熵值计算可以获得构型熵值。构型熵值计算体现了物质的原子微观排列与宏观热力学性质之间的联系，它是固体溶液热力学中的重要内容之一。

3.2.5 焓 H 、功函 F 、自由能 G

经典热力学中有了第一、二定律联合公式中的五个态函数，即 $dU = TdS - pdV$ ，已经足够描述均匀体系的平衡性质了。但是，为了使各种条件下的热力学问题处理得更加简便，在经典热力学中还引入了另外三个态函数，它们分别为焓 H 、功函 F 和自由能 G ，对于这些态函数，本章中采用地球化学界习用

的名称。在封闭体系里仅考虑体积—压力功（即 pV 功）时，它们的定义分别为：

焓 H：

$$\begin{aligned} H &= U + pV \quad (3.8) \\ dH &= dU + pdV + Vdp \\ &= TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp \end{aligned}$$

功函 F：

$$\begin{aligned} F &= U - TS \quad (3.9) \\ dF &= dU - TdS - SdT \\ &= TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV \end{aligned}$$

自由能 G：

$$\begin{aligned} G &= U + pV - TS \\ dG &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= -SdT + Vdp \end{aligned} \quad (3.10)$$

至此，焓 H、功函 F 和自由能 G 分别由 U, p, V, T, S 五个态函数定义。前面已提及从 $U = U(S, V)$ 特征函数可以推演 T, P, 进而可以根据上述定义式推演 H, F 和 G。

$$H = U + pV$$

代入式 (3.7), $H = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$

$$F = U - TS$$

代入式 (3.6) $F = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$

$$G = U + pV - Ts$$

代入式 (3.7) 和式 (3.6)

$$G = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

由焓 H 的定义 (3.8) 式，

$dH = dU + pdV + Vdp = Q + Vdp$ 因而在等压条件下 ($dp=0$)， $dH = dQ_p$ ，表明 H 是等压过程中的热量。此时热量 dQ_p 只与状态变化有关。同样由第一定律 $dU =$

$Q + W$ ，仅考虑 pV 功时， $dU = Q - pdV$ ，因而在等容 ($dV=0$) 条件下， $dU = dQ_v$ ，表明内能是等容过程中的热量，此时热量 dQ_v 也仅取决于状态变化。经验表明，对一定数量物质的物体加热，结果使物体的温度升高，热量与温

度之间的关系用热容描述， $C = \frac{dQ}{dT}$ ，式中 C 为热容。热量与过程性质有关，热容 C 也与过程性质有关。只有在等压或等容条件下热量才是取决于状态变化，在相应条件下的热容才是状态变量。

$$\text{等容热容：} C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \frac{dU}{dT}$$

$$\text{等压热容：} C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

在地球化学热力学中， C_p 较之 C_v 在应用中更为重要。 C_v 与 T 之间的关系常用经验方程式表示如下：

$$C_p = a + bT - cT^2$$

或
$$C_p = a + bT + cT^{-2} + fT^2 + gT^{-\frac{1}{2}}$$

C_p 是易于直接测量的一个物理量，它是热力学中的基础数据之一，有了它可以计算其他态函数，如 H 、 S 、 G 等在等压过程中随温度的变化。例如由等压热容计算焓变和熵变。等压过程中的焓变

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} dH &= H(T_2) - H(T_1) \\ &= \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT \end{aligned} \quad (3.11)$$

等压过程中的熵变

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} dS &= S(T_2) - S(T_1) \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T) dT}{T} \end{aligned} \quad (3.12)$$

进而从焓变和熵变可以计算等压过程中自由能随温度的变化，这一点将在后面讨论。

与 $U=U(S, V)$ 一样， $H=H(S, p)$ 、 $F=F(T, V)$ 和 $G=G(T, p)$ 都是特征函数，已知其中的一个态函数足以描述均匀体系的所有平衡性质了。下面以 G 为例说明之。

若已知 $G(T, p)$ ，即以 T, p 为独立变量的自由能函数，由它可以获得体系的其它平衡性质。

已知 $G=G(T, p)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

与 $dG = -SdT + Vdp$ 对比，

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \\ V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \end{aligned}$$

有了 G, S, V 进而可以得到：

$$U = G - pV + TS = G - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$F = G - pV = G - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

类似上述推导，分别从 $H=H(S, p)$ 和 $F=F(T, V)$ 出发，也可以得到其他的态函数。不同类型变量表征的特征函数用于处理不同条件的热力学问题。地球化学研究中主要涉及 T, p 为变量的热力学问题，因而自由能 G 在地

球化学热力学中具有重要地位。

3.3 自由能和简单体系的平衡计算

自由能在地球化学热力学文献中常称为吉布斯 (Gibbs) 自由能, 它是以温度 T 和压力 p 为变量的特征函数。地球化学正是研究在地球演化历史中以 T, p 为条件的各种天然化学作用, 较之其他态函数, 自由能 G 在地球化学热力学中居关键位置。它是在 T, p 条件下体系的平衡状态和自发过程进行方向的判据。

和化学热力学一样, 地球化学热力学对于各种地球化学反应(包括相变)总是要回答两个重要问题:

- 1) 在什么条件下产物和反应物达到化学平衡?
- 2) 若产物和反应物未达到平衡, 那么化学反应将向何方向进行?

原则上, 热力学第二定律为上述两个问题提供了答案。由熵判据 $(dS)_{U,V} \geq 0$ 可知, 对于等内能和等容体系(即为孤立体系)而言, 当 $(dS)_{U,V} = 0$ 即体系达到平衡态, 而 $(dS)_{U,V} > 0$ 即为体系内反应的进行方向。但是熵判据不能直接用于等温等压条件下判别体系的平衡状态和反应进行的方向。对此采用等温等压条件下的自由能判据更加适宜。

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

在等温 ($dT = 0$)、等压 ($dp = 0$) 条件下, 仅考虑 pV 功时, 则上式简化为:

$$(dG)_{T,p} = Q - TdS$$

由第二定律, $Q - TdS \leq 0$, 代入上式则得

$$(dG)_{T,p} \leq 0 \quad (3.13)$$

此式为自由能判据, 在等温等压条件下, 体系达到平衡态时, $(dG)_{T,p} = 0$, 即自由能不变。体系内发生反应的方向为 $(dG)_{T,p} < 0$, 即自由能减小的方向。

将自由能判据用于一个化学反应时, 当产物和反应物的自由能相等时(即 $G_r = 0$), 则该化学反应达到平衡, 若反应未达平衡, 则化学反应将向反应自由能变小(即 $G_r < 0$) 的方向进行。反应自由能计算是平衡态热力学的重要内容。

类似于自由能判据, 也可以推演得到其他判据, 适用于其他条件的热力学问题。如:

$$\left. \begin{array}{l} (dF)_{T,V} \leq 0 \\ (dU)_{S,V} \leq 0 \\ (dH)_{S,P} \leq 0 \end{array} \right\} \quad (3.14)$$

它们与 $(dS)_{U,V} \geq 0$ 和 $(dG)_{T,p} \leq 0$ 一起构成了在各种不同条件下判据平衡状态和自发反应方向的热力学定量标准。但是, 它们所要求的, 如下标所示的固定条件, 在处理自然界的问题中很少遇到, 所以在地球化学热力学研究中通常不使用它们。因而自由能判据在地球化学热力学中的重要性就不言而喻了。

利用反应自由能计算以判别地球化学反应的平衡状态和自发进行的方向, 实质上就是要了解影响自由能变化的各种因素。对于成分不变的体系(亦称简单体系), 必须知道温度、压力对自由能的影响, 并计算在不同温压条件下的反应自由能, 以达到判别反应的平衡状态和自发进行方向的目的。对

于成分可变的体系（或统称为溶液体系），除了温度、压力因素外，还必须了解成分变化对自由能的影响，以确定体系的平衡状态和过程进行的方向。下面先考查温度、压力对自由能的影响。

已知 $dG = -SdT + Vdp$,

对于一个化学反应而言，则

$$d(\Delta G_r) = -\Delta S_r dT + \Delta V_r dp$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta G_r)}{\partial p} \right)_T = \Delta V_r \quad (3.15)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta G_r)}{\partial T} \right)_T = -\Delta S_r \quad (3.16)$$

计算上面两个积分可以得到自由能分别随温度和压力的变化。在某一温度值的等温条件下由压力变化导致的反应自由能变化如下：

$$\begin{aligned} \int_{p_r}^p d(\Delta G_r) &= \Delta G_r(p) - \Delta G_r(p_r) \\ &= \int_{p_r}^p \Delta V_r dp \end{aligned} \quad (3.17)$$

在某一压力值的等压条件下由温度变化导致的反应自由能的变化如下：

$$\begin{aligned} \int_{T_r}^T d(\Delta G_r) &= \Delta G_r(T) - \Delta G_r(T_r) \\ &= \int_{T_r}^T -\Delta S_r dT \end{aligned} \quad (3.18)$$

综合上面两式可以得到温度和压力对反应自由能的联合影响。因自由能是态函数，它的变化仅与体系的状态变化有关，而与状态变化的途径无关。为了计算温度—压力变化对自由能变化的总效应，可以先在固定的 p_r 条件下改变温度，再在固定的 T 条件下改变压力，如图(3.2)上所示的A途径。当然也可以先在固定的 T_r 条件下变化压力，再在固定的 p 条件下变化温度，如图(3.2)上所示的B途径。尽管A, B途径不同，但所得的结果，即自由能变化是一样的。用公式分别表示为：

A途径：

$$\Delta G_r(T, p) = \Delta G_r(T_r, p_r) - \int_{T_r}^T \Delta S_r(p_r) dT + \int_{p_r}^p \Delta V_r(T) dp$$

B途径：

$$\Delta G_r(T, p) = \Delta G_r(T_r, p_r) + \int_{p_r}^p \Delta V_r(T_r) dp + \int_{T_r}^T \Delta S_r(p) dT$$

式中圆括号内的 T, p, T_r, p_r 为了说明体系的状态， T_r, p_r 表示所选择的标准态，通常可以选择如下： $T_r = 298.15 \text{ (K)}, p_r = 1 \text{ (bar)}$ ； $T_r = T \text{ (K)}, p_r = 1 \text{ (bar)}$ 或 $T_r = T \text{ (K)}, p_r = p \text{ (bar)}$ 等固定的或变化的几种标准态。选择不同的标准态，以便在不同条件下使 ΔG_r 的计算更加简便。 T, p 表示正要研究的温度和压力状态。

上述反应自由能计算中涉及在等压条件下的温度积分和等温条件下的压力积分。在压力积分中要考虑体积是温度和压力的函数。体积 $V = V(T, p)$ ，它是态函数，其全微分为：

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T dp$$

定义： $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 为定压热膨胀系数，
 $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T$ 为定温压缩系数。

若 $V(p, T)$ 不再是温度、压力之函数，那么

$$V(p, T) = V(p_0, T_0) e^{[\alpha(T-T_0) - \beta(p-p_0)]}$$

流体相的体积随温度和压力的变化较大，尤其是气体相，计算体积变化必须考虑 α 的贡献。但是，对于固体相因 β 都是很小的量，一般情况下可以忽略它们的影响。例如镁橄榄石 (Mg_2SiO_4) 的 $\alpha = 41 \times 10^{-6} K^{-1}$ ， $\beta = 0.8 \times 10^{-6} bar^{-1}$ 。在一般计算中常采用下列近似：

$$V_s(p, T) \approx V_s(p_0, T_0) \quad (3.19)$$

对于仅仅包含固相的反应体系，在压力积分中的 V_r 可以视为与温度、压力无关的常数，该体积积分可以简化如下：

$$\int_{T_r}^T V_r dp = V_r (p - p_0) \quad (3.20)$$

根据熵与热容的关系，前述定压下的温度积分式 (3.6) 可以展开如下：

$$\int_{T_r}^T \Delta S_r dT = \int_{T_r}^T [\Delta S_r(T_r) + \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT] dT \quad (3.21)$$

另外，由 $G=H-TS$ ，得 $G = H - T S$ (3.22)，依此式可以在等压条件下计算温度变化对反应自由能的影响。在 p_r 条件下：

$$\begin{aligned} G_r(T) &= H_r(T) - T S_r(T) \\ &= \Delta H_r(T_r) + \int_{T_r}^T \Delta C_p dT - T[\Delta S_r(T_r) + \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT] \end{aligned}$$

再考虑压力变化的影响，可以得到温度—压力变化对自由能变化的总结果，

$$\Delta G_r(T, p) = \Delta H_r(T_r) + \int_{T_r}^T \Delta C_p dT - T[\Delta S_r(T_r) + \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT] + \int_{p_r}^p \Delta V_r(T) dp$$

至此，对于封闭体系中相组成不变的化学反应（包括相变），可以计算在不同的温度和压力下反应自由能的变化，进而可以预计反应的平衡状态和自发进行的方向。计算实例将在后面给出。

3.4 化学势和溶液体系的平衡计算

环顾周围世界，我们就会明了组成不变的相在自然界里是极少见的。地球化学的研究对象，如大气、海洋、地表淡水、岩浆和绝大部分造岩矿物的组成都是可变的，并且有的变化范围很大。在地球化学热力学处理中，它们都可以视为溶液。

当一种或一种以上的物质溶解在另外一种物质之中，而形成均匀的一相，即为溶液，溶液可以表现为气态、液态和固态。在地球化学中，大气和火山喷发气体就是气态溶液的例子。液态溶液主要表现为三类，一类是低温低压条件下的水溶液，如海洋水和大陆地表水；二是高温高压条件下的热水溶液即热液系统，如成矿热液和变质热液；三是高温高压条件下的硅酸盐熔体，即岩浆系统，岩浆体系的热力学问题是很复杂的。根据溶质—溶剂和溶质—溶质之间的相互作用，溶液可以分为电解质溶液和非电解质溶液。许多常见的造岩矿物族，如长石、辉石、闪石、云母和粘土矿物等都是固体溶液的例子。关于高盐度地表水、热水溶液、岩浆和固溶体热力学研究都是现代地球化学热力学领域中的热门话题，近 20 年来溶液体系的热力学研究取得了极大进展，大大促进了地球化学热力学的发展。如果将简单体系的热力学计算，比作为应用地球化学热力学方法处理地质地球化学问题的定性分析，那么溶液体系的热力学计算则是定量分析了，它更加逼近于实际，更加真实。限于本课程的性质，对溶液体系热力学仅作最基本的介绍，应用溶液体系热力学原理研究卤水、热水溶液、岩浆和矿物固体溶液的具体展开在本章中不再介绍了。

概而言之，溶液体系热力学的关键在于：1) 确定溶液体系的自由能与其组成变化的关系，即确定化学势函数的变化特征；2) 确定溶液中各组份的浓度与逸度和活度之间的关系，即确定溶液中各组份的逸度系数和活度系数。

溶液体系的组成变化采用各组份的摩尔分数或摩尔数表示。一个体系的自由能除了与强度变量温度 T 和压力 P 有关外，还与各组份的数量，即溶液体系的成分有关。因此对溶液体系， $G=G(T, p, n_1, n_2, \dots)$ 。其全微分为，

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \Sigma n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \Sigma n_i} dp + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} dn_i$$

式中 n_i 表示体系中 i 组份的摩尔数，下标 n_i 表示所有组份的摩尔数不变，下标 n_j 表示除了 i 组份外其余组份的摩尔数保持不变。定义：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} \quad (3.23)$$

μ_i 即为化学势。

类似于上述对自由能函数的处理，从其他特征函数出发也可以定义化学势，表示如下：

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{S, V, \Sigma n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, \Sigma n_j} \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, \Sigma n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \Sigma n_j} \end{aligned}$$

正如上面提及的，各特征函数要求的变量条件不同，在地球化学热力学研究中采用以 T 和 p 为主要变量的自由能函数，同样对溶液体系则采用由自由能定义的化学势。

在等温 ($dT = 0$) 和等压 ($dp = 0$) 条件下，

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \sum n_j} dT + \left(- \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \sum n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \sum n_j} dn_i$$

简化为：

$$(dG)_{T, p} = \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.24)$$

可以证明，当一个复相体系达到热力学平衡时，那么任一特定组份在体系各相中的化学势必然相等。例如由一个由花岗岩组成的体系，如果该体系是在平衡条件下形成的，那么任一组份（以钾为例），在岩石中所有含钾矿物里的化学势应当相等。下面以简单的二相体系为例予以说明，在 a 和 b 两相中某 i 组份可以连续变化，在恒定的温度 T 和压力 p 条件下， dn_i 摩尔物质从 a 相迁移到 b 相，体系自由能的变化为两相自由能变化之和，

$$(dG)_{T, p} = dG^a + dG^b = \mu_i^a dn_i^a + \mu_i^b dn_i^b$$

在封闭体系中，体系与环境之间无物质交换，物质交换仅在相间发生，一旦两相间有物质迁移（如自 a 相迁入 b 相），那么

$$-dn_i^a = dn_i^b$$

$$(dG)_{T, p} = (\mu_i^b - \mu_i^a) dn_i^b$$

根据自由能判据，当体系达到平衡时，必有 $(dG)_{T, p} = 0$ ，因 $dn_i^b \neq 0$ ，则必有 $\mu_i^b - \mu_i^a = 0$ ，即 $\mu_i^a = \mu_i^b$ 。此式说明体系达到平衡时， i 组份在 a, b 两相的化学势必定相等。

同样，当体系未达到平衡状态，若物质迁移过程自发进行，那么某 i 组份必将由高化学势相向低化学势相流动。根据自由能判据，当反应自发进行，体系自由能减小。此时，必有 $(dG)_{T, p} < 0$ ，因 $dn_i^b \neq 0$ 且 $dn_i^b > 0$ ，则必有 $\mu_i^b - \mu_i^a < 0$ ，即 $\mu_i^a > \mu_i^b$ 。此式说明过程自发进行的方向是 i 组份由高化学势相向低化学势相流动。对溶液体系采用化学势作为体系的平衡状态和自发过程进行方向的判据。

化学势与自由能不同，化学势是强度量，自由能是广度量，当然摩尔自由能也是强度量。在单组份构成的单相体系中，则该组份的化学势与体系的摩尔自由能相等，即

$u = G/n$ 在多组份的溶液体系中，由于形成溶液的混合过程改变了各组份对体系自由能的贡献，溶液中组份 i 的化学势不等于纯 i 相组份的摩尔自由能。与化学势一样，溶液体系中组份的热力学性质都要用偏摩尔量表征。多元单相溶液体系的各种热力学性质与各组份偏摩尔热力学性质有如下关系式：

$$\begin{aligned}
V &= \sum_i n_i \bar{V}_i & \bar{V}_i &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,\Sigma n_j} \\
S &= \sum_i n_i \bar{S}_i & \bar{S}_i &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,\Sigma n_j} \\
H &= \sum_i n_i \bar{H}_i & \bar{H}_i &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,\Sigma n_j} \\
F &= \sum_i n_i \bar{F}_i & \bar{F}_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,p,\Sigma n_j} \\
G &= \sum_i n_i \bar{G}_i & \bar{G}_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,\Sigma n_j} \\
&= \sum_i n_i \mu_i & &= \mu_i
\end{aligned}$$

在简单体系中的热力学关系式在溶液体系中都表现为相应的偏摩尔性质之间的关系。因而多元单相溶液体系的热力学特征函数（内能、焓、功函、自由能）则可归纳为如下关系式

$$\begin{aligned}
dU &= TdS - pdV + \sum_i u_i dx_i \\
dH &= TdS + Vdp + \sum_i u_i dx_i \\
dF &= -SdT - pdV + \sum_i u_i dx_i \\
dG &= -SdT + Vdp + \sum_i u_i dx_i
\end{aligned}$$

在特定条件下溶液中各组份的化学势计算是溶液热力学中的一个重要内容。热力学中处理问题的常用方法，对物质体系性质作各种简单的假设，提出气体、液体或固体溶液的理想模型，推导描述理想溶液里各种组份化学势的关系式，将这些关系式作适当修正后，可用于实际的气体、液体和固体溶液里组份的化学势计算。从理想模型向实际体系的过渡，在经典热力学发展过程中是这样完成的。从建立理想混合气体中组份*i*的化学势计算，推演实际混合气体中组份*i*的化学势计算。根据相平衡原理，从气体溶液中组份*i*的化学势计算；推演与气相平衡的溶液（包括液体和固体溶液）中组份*i*的化学势计算。同时引入经典化学热力学中两个极为重要的物理量——逸度和活度。通过逸度系数和活度系数，将溶液体系中分析上易于测定的组份浓度，与化学热力学中的逸度和活度相联系，从而在原则上解决了涉及溶液体系的热力学计算。

在理想混合气体中*i*组份的化学势与成分的关系式为：

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i \quad (3.25)$$

式中 $\mu_i^0(T, p)$ 表示在一定的温度和压力条件下，气态纯*i*组份的化学势（即在该温—压条件下气态纯*i*组份的摩尔自由能）， x_i 为气体溶液中*i*组份的摩尔分数。

在理想溶液体系（包括液体溶液和固体溶液）中*i*组份的化学势与成分的关系也与上式类似，即为，

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i \quad (3.26)$$

式中 $\mu_i^0(T, p)$ 为一定的温压条件下，固态或液态纯组份 i 的化学势（亦即同样条件下纯组份 i 的摩尔自由能）， x_i 即溶液体系中 i 组份的摩尔分数。

从理想溶液体系导出的组份化学势与组份浓度的关系既重要又简洁。在研究实际气体、液体、固体溶液时，为了使上述公式仍保持有效，Lewis 引入了逸度和活度两个重要概念。对于实际气体溶液体系 i 组份的化学势为：

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln f_i \quad (3.27)$$

式中 f_i 为组份 i 的逸度。对于溶液和固态溶液体系 i 组份的化学势为，

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i \quad (3.28)$$

式中 a_i 为组分 i 的活度。逸度和活度与 i 组份在溶液体系中的真实浓度之间的关系分别为，

$$f_i = \gamma_i x_i \quad (3.29)$$

和

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (3.30)$$

式中 γ_i 分别为逸度系数和活度系数。通常情况下确定溶液体系中某一组份的活度系数或逸度系数 γ_i 是一件比较复杂的事情，溶液体系热力学的难度也就体现在 γ_i 的获得上， γ_i 体现了从理想模型向实际体系的过渡。通过对溶液体系组份化学势公式的展开，就清楚地显示了这一点。

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i \\ &= \mu_i^0(T, P) + RT \ln \gamma_i x_i \\ &= \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \end{aligned}$$

上式右端前两项即为理想溶液体系中组份的化学势，加上第三项的修正，使得适用于理想溶液模型的热力学关系式，可以用于真实溶液体系（或称非理想溶液体系）的热力学计算。关于真实体系的逸度（或逸度系数）、活度（或活度系数）的获得在本章内容中不再展开讨论了。总之，假若有了实际溶液体系中组份的化学势，就可进而作复杂体系的热力学平衡计算，以预计体系的平衡状态和反应自发进行的方向。

3.5 几个计算实例

前面几节简要介绍了地球化学热力学的基本内容。本节仅举几个计算实例，说明地球化学热力学方法在地球化学研究中的应用。由于成功的例子极多，本节的例子只是沧海一粟，且都是很简单的。

3.5.1 橄榄石—石英组合不稳定性的热力学计算

矿物学和岩石学的实际观察表明，在各种产状的岩石中都不存在橄榄石—石英的稳定共生组合。这种现象已从热力学相平衡计算得到了解释。虽然橄榄石通常是镁橄榄石 (Mg_2SiO_4) 和铁橄榄石 (Fe_2SiO_4) 两种端元成分构成的连续固溶体，但是为了使处理问题简单起见，本例中暂且以纯镁橄榄石端元代表泛指的橄榄石。

实验岩石学早已获得在常压下 Mg_2SiO_4 - SiO_2 的二元系相图 (图 3.3)。实际上它是 MgO - SiO_2 二元系相图的一部分。相图中 Mg_2SiO_4 - SiO_2 是典型的异成分熔融型的。在 Mg_2SiO_4 和 SiO_2 之间存在着组成为 $MgSiO_3$ 的顽火辉石相。它在 1557 (即 B 点——转熔点) 发生异成分熔融，生成镁橄榄石和液相，其逆向反应为降温过程中镁橄榄石与液相反应生成顽火辉石，在顽火辉石和石英之间存在低共熔点 (A 点)。由相图表明在此体系中可能的稳定共生组合是镁橄榄石与顽火辉石；顽火辉石与石英；而镁橄榄石与石英的共生组合是不能稳定存在的。

下面从热力学相平衡计算解释上述现象。镁橄榄石与石英不能稳定共生可以表示为下列反应式，



镁橄榄石 石英 顽火辉石

如果我们能够证明，在三种矿物相各自都能稳定存在的温度—压力范围内，该反应的自由能均小于零，就意味着在该温压范围内，式 (3.31) 反应均自发地向右进行。亦即证明了镁橄榄石和石英的组合是不稳定的，它们将发生反应形成顽火辉石。

式 (3.31) 中的三个矿物相若都是组成不变的纯相，该反应的反应自由能 $Gr(T, p)$ 为，

$$\Delta G_r(p, T) = 2(\Delta G_{f,T}^0)_{MgSiO_3} - (\Delta G_{f,T}^0)_{Mg_2SiO_4} - (G_{f,T}^0)_{SiO_2} + \int_1^p \Delta V dp$$

由热力学数据手册查得矿物相标准生成自由能数据如表 (3.1)。

表3.1矿物相的标准生成自由能 $G_{f,T}^0$
(相对于元素的，单位：kJ/mol)

温 度 (K)	MgSiO ₃ 顽火辉石	Mg ₂ SiO ₄ 镁橄榄石	SiO ₂ 石 英	G _{f,T} ⁰
298.15	-1460.883	-2051.325	-856.288	-14.153
400	-1431.137	-2010.266	-837.660	-14.048
500	-1401.912	-1970.578	-819.395	-13.851
600	-1372.745	-1930.726	-801.219	-13.545
700	-1343.693	-1891.067	-783.176	-13.143
800	-1314.755	-1851.575	-765.287	-12.648
900	-1285.909	-1812.218	-747.572	-12.028
1000	-1256.427	-1771.526	-729.982	-11.346
1100	-1226.831	-1730.534	-712.474	-10.654
1200	-1197.321	-1689.674	-695.017	-9.951
1300	-1167.924	-1648.995	-677.649	-9.204
1400	-1135.021	-1601.239	-660.349	-8.454
1500	-1096.489	-1542.240	-643.096	-7.642
1600	-1058.122	-1483.534	-625.920	-6.790
1700		-1424.709	-608.355	
1800		-1363.610	-588.298	

同时查得各矿物相的摩尔体积 (J/bar) 分别为 :

$$V_{\text{MgSiO}_3} = 3.14, V_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = 4.3790, V_{\text{SiO}_2} = 2.2688$$

所以 $V = 2V = 2V_{\text{MgSiO}_3} - V_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} - V_{\text{SiO}_2}$

$$= 2 \times 3.1470 - 4.3790 - 2.2688$$

$$= -0.3538 < 0$$

若 V 不是温度和压力的函数, 那么式 (3.32) 右端 $\int_1^p V dp$ 积分值总是小于零, 因为 p 永远大于等于 1。表明压力增大有利于式 (3.31) 反应自发地向右进行, 亦即压力增大不利于镁橄榄石和石英的稳定共生

表 3.1 中矿物相的标准生成自由能数据代入下式计算反应自由能,

$$G_{r,T}^0 = 2 (G_{f,T}^0)_{\text{MgSiO}_3} - (G_{f,T}^0)_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} - (G_{f,T}^0)_{\text{SiO}_2},$$

在 298.15—1600K 范围内, $G_{f,T}^0$ 总是小于零。表明在很宽的温度范围内式 (3.31) 反应都是自发地向右进行的。总之在有意义的温度—压力范围内, 镁橄榄石和石英是不能稳定共生的。

本例中为了计算方便起见, 直接采用了数据手册中给出的不同温度下矿物相的标准生成自由能数据, 实际上也可以由矿物相的焓、熵和热容等数据, 根据热力学关系式, 计算不同温度条件下的标准生成自由能, 然后再计算反应自由能, 结果是一致的。有兴趣的读者可以查阅有关手册所列数据自行计算。

3.5.2 硬玉—石英—钠长石体系的相平衡计算

根据都城秋穗的变质相系理论, 他将变质作用划分成三个相系, 即高压

相系、中压相系和低压相系。兰晶石—红柱石—矽线石体系和硬玉—石英—钠长石体系的相平衡分界线，对于确定变质相系可能的温压范围具有重要意义（图 3.4）。

下面以硬玉—石英—钠长石体系为例，计算此体系的相平衡分界线。该体系的相平衡反应为： $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \rightleftharpoons \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2$ (3.33)

钠长石 硬玉 石英

钠长石硬玉石英如果三种矿物相都是组成不变的纯相，那么在任意温度—压力条件下，式（3.33）反应的反应自由能为，

$$\begin{aligned} G_r(p, T) &= G_r^0(T) + \int_1^p V dp \\ &= (G_{f,T}^0)_{\text{NaAlSi}_2\text{O}_6} + (G_{f,T}^0)_{\text{SiO}_2} - (G_{f,T}^0)_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8} \\ &\quad + \int_1^p V dp \end{aligned}$$

在一定的 T, p 条件下达到平衡时，侧 $G_r(p, T) = 0$ ，则上式为：

$$-\int_1^p V dp = (G_{f,T}^0)_{\text{NaAlSi}_2\text{O}_6} + (G_{f,T}^0)_{\text{SiO}_2} - (G_{f,T}^0)_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}$$

若 V 与 p, T 无关，上式左端的积分式简化为

$$-\int_1^p V dp = V(p-1) = p V \quad (\text{当 } p \gg 1 \text{ bar})$$

$$\text{进而， } p = \frac{-\left[(G_{f,T}^0)_{\text{NaAlSi}_2\text{O}_6} + (G_{f,T}^0)_{\text{SiO}_2} - (G_{f,T}^0)_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8} \right]}{V}$$

(3.34)

由有关手册查得数据，计算 V 和反应自由能以及平衡压力 p ，结果如下：

$$\begin{aligned} V &= V_{\text{NaAlSi}_2\text{O}_6} + V_{\text{SiO}_2} - V_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8} \\ &= 6.0400 + 2.2688 - 10.0070 \\ &= -1.6982 \text{ (J/bar)} \end{aligned}$$

不同温度下的反应自由能 G_r^0 和平衡压力 p 列于表（3.2）。

表3.2矿物相的标准生成自由能（ $G_{f,T}^0$ ）和标准反应自由能 G_r^0 以及平衡压力 p

温度(K)	硬 玉 NaAlSi ₂ O ₆	石 英 SiO ₂	钠长石 NaAlSi ₃ O ₈	G _r ⁰ (kJ/mol)	p(kbar)
298.15	-2850.834	-856.288	-3711.722	4.600	2.7
400	-2789.270	-837.660	-3634.926	7.996	4.7
500	-2728.337	-819.395	-3559.907	11.175	6.6
600	-2667.516	-801.219	-3483.046	14.311	8.2
700	-2606.934	-783.176	-3407.512	17.402	10.2
800	-2546.617	-765.287	-3332.333	20.429	12.0
900	-2486.541	-747.572	-3257.489	23.376	13.8
1000	-2425.980	-729.982	-3182.247	26.285	15.5
1100	-2365.274	-712.474	-3106.923	29.175	17.2
1200	-2302.757	-695.017	-3029.831	32.057	18.9
1300	-2234.316	-677.649	-2946.882	34.876	20.5

根据表(3.2)所列的式(3.33)反应的平衡温度和压力,在 p-T 相图上画该体系中相平衡分界线(图 3.5)。

与上例相同,为了计算方便起见,我们直接使用手册中列出的,不同温度的矿物标准生成自由能数据作计算。如果采用矿物相的焓、熵和热容等数据也可计算,通常这种计算很繁琐,下面以计算该体系在 400K 时的平衡压力 p 为例,作一示范。

由手册查得矿物相的标准生成焓、标准熵和定压热容数据如下:

	NaAlSi ₂ O ₆ 硬 玉	SiO ₂ 石 英	NaAlSi ₃ O ₈ 钠 长 石	H _{r,298} ⁰ (S _{r,298} ⁰)
H (kJ/mol)	-3029.400	-910.700	-3935.120	-4.98
S (J/mol · K)	133.47	41.46	207.40	-32.47

Cp (J/mol, K)	a	b	c	d	e
NaAlSi ₂ O ₆ 硬 玉 (298—1300K)	$3.0113 \times 10^2 + 1.0143 \times 10^{-2}T - 2.0551 \times 10^3 T^{-0.5} - 2.2395 \times 10^6 T^{-2}$				
SiO ₂ 石 英 (298-844K)	44.603	$+3.7754 \times 10^{-2}T$			$- 1.0018 \times 10^6 T^{-2}$
NaAlSi ₃ O ₈ 钠长石 (298-1500K)	$5.8394 \times 10^2 - 0.092852T - 6.4242 \times 10^3 T^{-0.5} + 1.6780 \times 10^6 T^{-2} + 2.2722 \times 10^{-5} T^2$				

式(3.34)计算公式展开如下:

$$p = \frac{- \left[\Delta H_{r,298}^0 + \int_{298}^r \Delta C_p dT - T \left(\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right) \right]}{\Delta V} \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} \text{式中} \int_{298}^r \Delta C_p dT &= \int_{298}^r (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-0.5} + \Delta dT^{-2} + \Delta ET^2) dT \\ &= \left[\Delta aT + \frac{\Delta b}{2} T^2 + 2\Delta cT^{0.5} - \Delta dT^{-1} + \frac{\Delta E}{3} T^3 \right]_{298}^r \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{式中} \int_{298}^r \frac{\Delta C_p}{T} dT &= \int_{298}^r \left(\frac{\Delta a}{T} + \Delta b + \Delta cT^{-1.5} + \Delta dT^{-3} + \Delta ET \right) dT \\ &= \left[\Delta a \ln T + \Delta bT - 2\Delta cT^{-0.5} - \frac{\Delta d}{2} T^{-2} + \frac{\Delta E}{2} T^2 \right]_{298}^r \end{aligned}$$

已知 $T = 400\text{K}$

$$\begin{aligned} a &= -2.3821 \times 10^2 \\ b &= 1.4075 \times 10^{-1} \\ c &= 4.3691 \times 10^3 \\ d &= -4.9193 \times 10^6 \\ E &= -2.2722 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

代入已知数据计算，

$$\begin{aligned} \int_{298}^T \Delta C_p dT &= \Delta a(400 - 298) + \frac{\Delta b}{2} (400^2 - 298^2) \\ &\quad + 2\Delta c(400^{0.5} - 298^{0.5}) - \Delta d(400^{-1} - 298^{-1}) + \frac{\Delta E}{3} (400^3 - 298^3) \\ &= 0.1385 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_{298}^r \frac{\Delta C_p}{T} dT &= \Delta a(\ln 400 - \ln 298) + \Delta b(400 - 298) \\ &\quad + 2\Delta c(400^{0.5} - 298^{0.5}) - \frac{\Delta d}{2} (400^{-2} - 298^{-2}) + \frac{\Delta E}{2} (400^2 - 298^2) \\ &= 0.3821 \text{ (J/mol} \cdot \text{K)} \end{aligned}$$

将所有数据代入式 (3.35)

$$p = \frac{-[-4.98 + 0.1385 - 400 \times (-0.03247) - 400 \times 0.0003821]}{-1.6982}$$

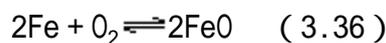
= 4.7 (kbar)

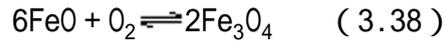
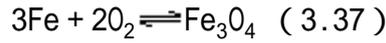
对于其他温度，只要在计算式中代入不同的 T 值，即可算得该温下的平衡压力 p 。有兴趣的读者可自行计算。

3.5.3 Fe - O₂ 体系的逸度—温度图解

氧逸度是地球化学研究中的一个重要参数，它反映了环境的氧化还原程度，它对于元素的赋存形式和元素的迁移运动都是重要的影响因素之一。铁在不同的氧化还原环境中以不同的矿物相稳定存在，利用含铁矿物相的共生组合确定氧化还原特征，在内生作用中尤其重要。另外含铁矿物相的共生组合在实验地球化学中是常用的氧逸度缓冲剂。

本例计算在不同温度下 Fe - FeO, Fe - Fe₃O₄, FeO - Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄ - Fe₂O₃ 等共生组合稳定平衡的氧逸度条件。这些含铁矿物共生组合的反应方程如下：





若含铁矿物都被认为是组成不变的纯相,而氧气是总压为 1bar 气相中的一个组分,那么在不同温度下式 (3.36) — (3.39) 反应的标准反应自由能分别为,

$$G_{r,T}^0 = 2 (G_{f,T}^0)_{\text{FeO}} - RT \ln f_{\text{O}_2}$$

$$G_{r,T}^0 = (G_{f,T}^0)_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - RT \ln (f_{\text{O}_2})^2$$

$$G_{r,T}^0 = 2 (G_{f,T}^0)_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 6 (G_{f,T}^0)_{\text{FeO}} - RT \ln f_{\text{O}_2}$$

$$G_{r,T}^0 = 6 (G_{f,T}^0)_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 4 (G_{f,T}^0)_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - RT \ln f_{\text{O}_2}$$

当上述反应达到平衡,侧 $\Delta G_{r,T}^0 = 0$,因而式 (3.36) — (3.39) 反应的平衡氧逸度分别为:

$$\log f_{\text{O}_2} = \frac{-2(\Delta G_{f,T}^0)}{2.303RT} \quad (3.40)$$

$$\log f_{\text{O}_2} = \frac{(\Delta G_{f,T}^0)_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{2.303RT} \quad (3.41)$$

$$\log f_{\text{O}_2} = \frac{2(\Delta G_{f,T}^0)_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 6(\Delta G_{f,T}^0)_{\text{FeO}}}{2.303RT} \quad (3.42)$$

$$\log f_{\text{O}_2} = \frac{6(\Delta G_{f,T}^0)_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 4(\Delta G_{f,T}^0)_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{2.303RT} \quad (3.43)$$

为计算简便,我们仍在手册上查得 FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 等含铁矿物相在不同温度下的标准生成自由能(表 3.3),分别代入式 (3.40) — (3.43) 计算得到不同共生组合的平衡氧逸度值(表 3.3)。由温度和氧逸度值绘制图解(图 3.6)。由图中可见 Fe-FeO 共生组合在高温下才能稳定存在,低温下它是不稳定的。

表 3.3 不同温度下的含铁矿物相标准生成自由能及计算的氧逸度

温度 T (K)	G _{f,T} ⁰ (kJmol)			计算的氧逸度f _{O₂}			
	Fe3O4	Fe2O3	FeO	(3.40)	(3.42)	(3.41)	(3.43)
298.15	-1012.516	-742.683	-245.155	-85.9	-88.7	-97.1	-71.1
400	-977.691	-714.899	-238.104	-62.2	-63.8	-68.8	-49.4
500	-944.253	-688.130	-231.460	-48.2	-119.3	-52.3	-36.7
600	-911.679	-661.886	-225.011	-39.2	-39.7	-41.2	-28.3
700	-879.995	-636.156	-218.700	-32.6	-32.8	-33.4	-22.2
800	-849.125	-610.777	-212.430	-27.7	-27.7	-27.7	-17.5
900	-819.068	-585.703	-206.144	-23.9	-23.8	-23.3	-13.8
1000	-789.434	-560.951	-199.832	-20.9	-20.6	-19.8	-10.9
1100	-759.472	-536.201	-193.367	-18.4	-17.3	-17.0	-8.5
1200	-729.441	-511.419	-186.860	-16.3	-15.9	-14.7	-6.6
1300	-699.415	-486.665	-180.373	-14.5	-14.0	-12.7	-4.9
1400	-669.504	-462.023	-173.925	-13.0	-12.5	-11.0	-3.5
1500	-639.647	-437.399	-167.522	-11.7	-11.1	-9.5	-2.3
1600	-610.018	-412.971	-161.216	-10.5	-9.96	-8.2	-1.2
1700	-580.354	-388.584	-155.879	-9.6	-8.91	-6.9	-0.3
1800	-550.587	-364.167	-151.478	-8.8	-7.99	-5.6	-0.5

3.5.4 Fe-H₂O 体系的 Eh-pH 相图

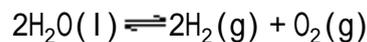
此例讨论在地表条件下, Fe 与 H₂O 的相互作用。Fe 在不同的氧化还原和酸碱度条件下, 将以不同的形式存在于水中, 通过热力学计算, 表明各种形式的含 Fe 相能够稳定存在的 Eh-pH 范围, 即绘制 Eh-pH 相图。

在本例的 Fe-H₂O 体系中我们仅考虑 Fe 的存在形式 Fe (金属 Fe), Fe²⁺(aq), Fe³⁺(aq), Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃ 等几种。

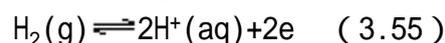
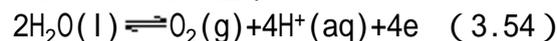
1) 确定水的稳定场范围

天然水是一种成分复杂而多变的溶液, 但是一般陆地淡水中溶解的总量在 300ppm 左右。为了处理问题简单起见, 采用纯水的稳定场范围代表天然水的稳定场范围。

纯水在一定条件下分解为 H₂(g) 和 O₂(g), 用方程表示:



它可以表示为两个半电池反应,



在通常地表条件下, 大气中 f_{O₂} = 0.2bar, f_{H₂} = 0.5 × 10⁻⁴bar。若要大气中的 f_{O₂} = 1bar 或 f_{H₂} = 1bar, 此时意味着地表水在不同条件下发生分解, 因而规定当 f_{O₂} = 1bar 为地表水稳定场的上限, f_{H₂} = 1bar 为其下限。下面用热力学方法计算纯水稳定场上、下限的 pH 和 Eh 范围。

式 (3.44) 的反应自由能

$$G_{f,298}^0 = (G_{f,298}^0)_{O_2} + 4(G_{f,298}^0)_{H^+} - (2G_{f,298}^0)_{H_2O} + RT \ln f_{O_2} + RT \ln (a_{H^+})^4$$

反应达到平衡时， $G_{f,298}^0 = nFE$ ，式中F为法拉第常数， $F = 96487.0J / V \cdot mol$ ，E为电动势，即地球化学中的Eh，n为半电池反应中的电子数。

$$Eh = \frac{(\Delta G_{f,298}^0)_{O_2} + 4(\Delta G_{f,298}^0)_{H^+} - 2(\Delta G_{f,298}^0)_{H_2O}}{nF} + \frac{2.303}{nF} RT \log f_{O_2} - \frac{4 \times 2.303RT}{nF} pH$$

由手册查得 $(G_{f,298}^0)_{O_2} = 0$ ， $(G_{f,298}^0)_{H^+} = 0$ ， $(G_{f,298}^0)_{H_2O} = -237.141kJ/mol$ 。代入上式得到，

$$Eh = 1.23 + \frac{0.059}{4} \log f_{O_2} - 0.059pH$$

定义纯水的稳定性上限条件为 $f_{O_2} = 1bar$ ，则

$Eh = 1.23 - 0.059pH$ 。（U，表示为图3.7中U线的方程，下同）。

同理，对纯水的稳定性下限可以计算如下，式(3.45)的反应自由能 $G_{f,298}^0 = 2(G_{f,298}^0)_{H^+} - (G_{f,298}^0)_{H_2} - RT \ln f_{H_2} + RT \ln (a_{H^+})^2$

$$Eh = \frac{2(G_{f,298}^0)_{H^+} - (G_{f,298}^0)_{H_2}}{nF} - \frac{2.303RT}{nF} \log f_{H_2} - \frac{2 \times 2.303RT}{nF} pH$$

代入 $(G_{f,298}^0)_{H_2} = 0$ ，定义纯水的稳定性下限条件为 $f_{H_2} = 1bar$ ，得到

$$Eh = -0.059pH \text{ (L)}$$

2) 确定 $Fe-Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_2-Fe(OH)_3$ 的相的相平衡界线



$$nFEh = (\Delta G_{f,298}^0)_{Fe(OH)_2} + 2(\Delta G_{f,298}^0)_{H^+} - (\Delta G_{f,298}^0)_{Fe} - 2(\Delta G_{f,298}^0)_{H_2O} + RT \ln (a_{H^+})^2$$

$$Eh = \frac{(G_{f,298}^0)_{Fe(OH)_2} - 2(G_{f,298}^0)_{H_2O}}{nF} - \frac{2 \times 2.303RT}{nF} pH$$

$(\Delta G_{f,298}^0)_{Fe(OH)_2} = -483.082kJ/mol$ 代入上式得到

$Eh = -0.046 - 0.059pH$ (G) 同样， $Fe(OH)_2 + H_2O = Fe(OH)_3 + H^+ + e$

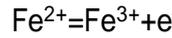
$$nFEh = (\Delta G_{f,298}^0)_{Fe(OH)_3} + 2(\Delta G_{f,298}^0)_{H^+} - (\Delta G_{f,298}^0)_{H_2O} - (\Delta G_{f,298}^0)_{Fe(OH)_2} + RT \ln a_{H^+}$$

$$Eh = \frac{(G_{f,298}^0)_{Fe(OH)_3} - (G_{f,298}^0)_{Fe(OH)_2} - (G_{f,298}^0)_{H_2O}}{nF} + \frac{2.303RT}{nF} \ln a_{H^+}$$

$(G_{f,T}^0)_{Fe(OH)_3} = -693.880kJ$ 代入上式计算得到

$$Eh = 0.27 - 0.059pH \text{ (D)}$$

3) 确定 Fe²⁺-Fe³⁺的优势场分界线



$$nFEh = (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{3+}} - (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{2+}} + RT \ln a_{\text{Fe}^{3+}} - RT \ln a_{\text{Fe}^{2+}}$$

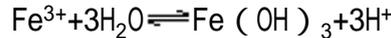
$$Eh = \frac{(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{3+}} - (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{2+}}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

已知 $(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{3+}} = -4.600 \text{ kJ/mol}$, $(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{2+}} = -78.870 \text{ kJ/mol}$ 。当 $a_{\text{Fe}^{3+}} / a_{\text{Fe}^{2+}} = 1$ 时为优势场分界线, 代入上式得

$$Eh = 0.77 \text{ (A)}$$

由于 Fe 离子的价态变化仅与氧化还原条件有关, 而与酸碱度无关, 所以优势场分界是一条与 pH 轴平行的水平线。在此线上方 Fe³⁺ 居优势, 即 $a_{\text{Fe}^{3+}} / a_{\text{Fe}^{2+}} > 1$, 在此线下方 Fe²⁺ 居优势, 即 $a_{\text{Fe}^{3+}} / a_{\text{Fe}^{2+}} < 1$ 。优势场分界线与相平衡分界线的性质是截然不同的。读者要仔细体会它。

4) 确定 Fe³⁺-Fe(OH)₃、Fe²⁺-Fe(OH)₂ 和 Fe²⁺+Fe(OH)₃ 以及 Fe-Fe²⁺ 的稳定场分界线

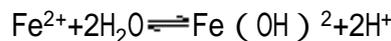


此反应平衡时 $G_{r,298}^0 = 0$

$$\begin{aligned} \Delta G_{r,298}^0 &= (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}(\text{OH})_3} + 3(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{H}^+} - (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{3+}} \\ &\quad - 3(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln(a_{\text{H}^+})^3 - RT \ln a_{\text{Fe}^{3+}} \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}(\text{OH})_3} - (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{3+}} - 3(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{H}_2\text{O}}}{3 \times 2.303RT} \\ -\log a_{\text{Fe}^{3+}} &= 1.29 - \log a_{\text{Fe}^{3+}} \end{aligned} \quad (\text{H})$$

表明 Fe³⁺ 与 Fe(OH)₃ 的稳定场分界线与 $a_{\text{Fe}^{3+}}$ 有关, 若定义 $a_{\text{Fe}^{3+}} = 1 \text{ mol}$, 么分界线是平行于 Eh 轴的垂直线, 在此分界线右侧 $a_{\text{Fe}^{3+}} < 1 \text{ mol}$, 认为主要以 Fe(OH)₃ 沉淀形式存在, 而在此分界线左侧 $a_{\text{Fe}^{3+}} > 1 \text{ mol}$, 认为主要以 Fe³⁺ 溶解形式存在。同理, 确定 Fe²⁺-Fe(OH)₂ 的分界线



$$\begin{aligned} \Delta G_{r,298}^0 &= (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}(\text{OH})_2} + 2(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{H}^+} - (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{2+}} \\ &\quad - 2(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln(a_{\text{H}^+})^2 - RT \ln(a_{\text{Fe}^{2+}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}(\text{OH})_2} - (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{2+}} - 2(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \times 2.303RT} - \frac{1}{2} \log a_{\text{Fe}^{2+}} \\ &= 6.14 \end{aligned} \quad (\text{I})$$

平行于 Eh 轴的 pH = 6.14 的垂直线, 为 $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \text{ mol}$ 时的分界线, 在线的左侧以 Fe²⁺ 溶解形式为主, 而在该线右侧, $a_{\text{Fe}^{2+}} < 1 \text{ mol}$, 即以 Fe(OH)₂ 沉淀形式为主。

确定 Fe²⁺-Fe(OH)₃ 的分界线



$$\begin{aligned} \Delta G_{r,298}^0 &= (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe(OH)}_3} + 3(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{H}^+} - (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{2+}} \\ &\quad - 3(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{H}_2\text{O}} + RT[\ln(a_{\text{H}^+})^3 - \ln(a_{\text{Fe}^{2+}})] \\ n\text{FEh} &= (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe(OH)}_3} - (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{2+}} - 3(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{H}_2\text{O}} \\ &\quad + RT\ln(a_{\text{H}^+})^3 - RT\ln 1 \\ \text{Eh} &= \frac{(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe(OH)}_3} - (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{2+}} - 3(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{H}_2\text{O}}}{nF} \\ &\quad - \frac{3 \times 2.303RT}{nF} \text{pH} \\ &= 1.00 - 1.77\text{pH} \quad (\text{B}) \end{aligned}$$

确定 Fe-Fe²⁺的分界线

$$\begin{aligned} \text{Fe} &\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \\ \Delta G_{r,298}^0 &= (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{2+}} - (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}} + RT\ln a_{\text{Fe}^{2+}} \\ n\text{FEh} &= (\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{2+}} + RT\ln 1 \\ \text{Eh} &= \frac{(\Delta G_{f,298}^0)_{\text{Fe}^{2+}} + RT\ln 1}{nF} = -0.41 \quad (\text{E}) \end{aligned}$$

即平行于 Eh 的水平线。

由 (A), (B), (D), (E), (G), (H), (I) 表示的界线方程绘在 Eh-pH 图上 (图 3.7)。

在水的稳定场内其他分界线用实线表示, 在稳定场外的其他分界线用虚线表示, 说明是亚稳态。在分界线包围的区域内均以一种 Fe 的存在形式为主。如 Fe³⁺, Fe²⁺, Fe(OH)₃, Fe(OH)₂ 等。

参考文献

- [1] 饶纪龙。地球化学中的热力学。北京：科学出版社，1979
- [2] 伍德 B J., 弗雷泽 D G 著，张昌明译。地质热力学基础。北京：地质出版社，1978
- [3] Brownlow AB. Geochemistry. Prentice-Hall, Inc., 1979 北京：
- [4] Robie R A., Hemingway B S. and Fisher J R. Thermodynamic properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1Bar (10⁵Pascals) Pressure and Higher Temperature. U.S. Geological Survey Bulletin, 1452, 1979

第四章 地球化学动力学基础

4.1 引言

在地球化学研究领域中，热力学理论和方法的运用已经取得了丰富的成果，平衡热力学方法已经成为人们认识地球的化学结构和化学演化的重要手段之一。然而，地球化学过程通常极其缓慢，以致一些自然体系可能没有达到平衡。大量的野外观察资料和新的实验结果都充分地证明了这一观点。例如下述这些自然体系的研究结果：（1）单一物相内部化学成分的变化；（2）矿物晶体中的成分分带；（3）矿物组合中的反应边结构；（4）不平衡的矿物组合；（5）矿物晶体的出溶作用；（6）晶体的有序—无序结构和晶体缺陷等等。

这些自然体系均显示对热力学平衡态的偏离。如何解释这些自然体系并且准确地描述这些自然体系的演化过程便成为地球化学研究的重要课题。平衡热力学理论方法之所以不能完全解决这些问题，是因为上述自然体系的演化过程是路径相关的，因而也是时间相关的。而平衡热力学方法仅考虑体系的状态参量和状态函数，由此讨论体系的演化方向，是路径无关的。研究自然体系的化学演化具有两个含义：（1）研究体系由平衡的起始状态演变到新的条件下的平衡的终了状态，其结果用状态函数的变化量 H ， S ， G 等来表示；（2）研究体系演化的路径，这是时间相关的问题。如果自然体系均是平衡的，则我们无法确定体系演化的路径，即自然体系的演化过程被平衡的终了态掩蔽了。反之，大量自然体系的不平衡特征恰好成为自然体系演化路径的记录，有助于我们探讨自然体系化学演化的历程。例如对于晶体生长过程的认识正是来自晶体的各种缺陷，火成岩中某些矿物相出现顺序的颠倒、一些矿物组合中相律的不适用性等现象都将成为这些体系演化过程的记录。

因此，为了解决这些路径相关的自然体系演化的问题，则必然要在讨论体系演化过程的时候引入速率的概念，进行演化过程的动力学研究。

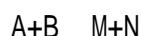
由于自然体系演化过程的复杂性，在引入速率概念的同时还必须具体分析体系演化的实际过程，包括：化学反应过程——反应速率，质量传输（迁移）——扩散速率，等等。体系演化的实际过程（化学反应、输运过程及其随状态参量的变化）正体现了演化的路径相关特性，而每一个实际过程的速率反映了体系演化时间相关特性。时间是最基本的地质参数之一，作用过程和方式是地球化学最关注的问题之一。在这两个意义上说，自然体系演化动力学研究是十分重要的。

4.2 化学反应速率定律

自然体系演化动力学研究的基本任务是：(1) 分析体系演化的机制，通常包括化学反应历程、各种组份的扩散过程、表面（界面）过程及其相互影响；(2) 确定每一个过程的速率表达式——速度方程；(3) 根据各种宏观可测物理量诸如温度、压力、体积、组份浓度及时间的观测和实验结果确定每一过程的速率，进而讨论体系演化的动力学规律。

4.2.1 速率方程

化学反应速率可以用单位时间内反应物浓度的降低或生成物浓度的增加来表示。例如下述反应：



则反应速率 r ，可分别记为 $-\frac{dc_A}{dt}$ ， $-\frac{dc_B}{dt}$ ， $\frac{dc_M}{dt}$ 和 $\frac{dc_N}{dt}$

如果一个化学反应是基元反应，即反应物分子在碰撞中直接转化为生成物分子，例如基元反应：



则反应速率为：

$$r = kc_A^a \cdot C_B^b$$

即基元反应的速率与反应物浓度的乘积成正比，称为速率方程，其中各浓度项的幂次是反应式中各相应物质的化学计量系数。 k 称为该反应的速率常数。

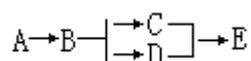
基元反应的这个规律称为质量作用定律。速率常数 k 的大小直接反映了速率的快慢和反应的难易程度。对于同一个反应，速率常数随反应条件（温度、压力、催化剂等）而异。

例如在天然条件下 FeO 氧化为 Fe_2O_3 的反应，其反应方程式可以写成：



该式称为 FeO 氧化为 Fe_2O_3 的总反应，而在不同的天然条件下其反应机制可以有几种：(1) Fe_2O_3 和中间产物 Fe_3O_4 同时形成；(2) FeO 在水溶液介质中溶解并形成 $FeOH$ （氧化），再形成 Fe_2O_3 （脱水）。可见 FeO 的氧化过程可以按照不同的路径进行，即通过不同的基元反应来实现。因此，为了确定总反应的速率必须以反应机制分析为前提，进而根据各基元反应的速率来确定总反应的速率。这里体现了总反应速率的路径相关性。

在理想情况下（即反应机制已知）可以根据各基元反应的速率来确定总反应的速率。如果各基元反应是串联的（即前一个基元反应的生成物是后一个基元反应的反应物），则总反应的速率取决于最慢的一个基元反应；如果基元反应是并联的，则总反应的速率取决于最快的一个基元反应，例如在下面的反应中：



如果路径 A B C E 的速率快于 A B D E，则 A E 的速率由 A B C E 来确定，进一步地由该串联机制最慢的步骤控制。

当交代作用发生时，水溶液与固态岩石（矿物）之间氧同位素交换反应决定于反应的动力学过程，因为氧同位素的交换反应受两个并联的过程控制：（1）矿物晶格中氧同位素的扩散；（2）同位素组成在不断变化的原生矿物溶解和重结晶（交代作用）过程。因此氧同位素交换反应的速率由这两个并联过程中的最快者控制，这两个过程的速率大小取决于交换反应发生的条件诸如压力、温度、矿物粒度和晶格类型等。

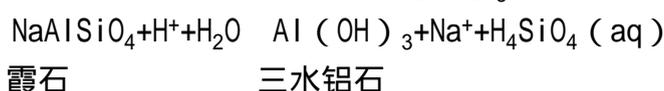
以上讨论建立在反应机制已知的条件下。当反应机制未知或不能确定时（即多种可能的路径存在），总反应的速率方程是未知的。此时只能运用实验的方法测定总反应的速率，进而讨论反应机制问题。例如实验测定 FeS 与元素 S 的反应导致黄铁矿形成的速率。实验用非晶质 FeS 与含有元素 S 的 H₂S 水溶液（水溶液中 S 与 H₂S 达平衡）反应，在相同的时间内测定分别采用不同 FeS，S 的初始量和不同 H₂S 分压、不同 pH 值条件下 Fe₂S 的生成量，可以获得该反应的总速率为：

$$\frac{d(\text{FeS}_2)}{dt} = kA_{\text{FeS}}^2 \cdot A_S \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (\text{H}^+)^{0.1}$$

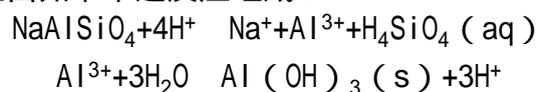
式中 A_{FeS} 和 A_S 分别为 FeS 和 S 的比表面， $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 H₂S 的分压， (H^+) 为氢离子浓度。该式表明反应速率依赖于反应物 FeS 的比表面的平方，这将是讨论发生在固体表面的反应速率的重要的结果。

4.2.2 稳态及其应用

总反应与基元反应的一个重要差别是总反应方程式中没有出现实际反应过程的中间产物。通常中间产物的浓度在反应经历了短暂的时间之后会达到稳态（即随着反应的进行浓度不发生变化）。例如霞石 NaAlSi₃O₈（含钠的端员）被强酸性水溶液交代形成三水铝石 Al(OH)₃ 的反应，其总反应为：



而反应实际上由如下串连反应组成：



反应中 Al³⁺ 为中间产物。在该反应开始的瞬间，第一个反应使 Al³⁺ 迅速增加，但是由于第二个反应不断消耗 Al³⁺ 所以当反应进行很短时间后，Al³⁺ 浓度便达到稳态。其稳态值是由霞石溶解和三水铝石沉淀的速率共同决定的，而 Al³⁺ 浓度到达稳态的时间则反映了两个反应的速率常数的相对大小，后一个反应的速率常数越大，反应到达稳态的时间越短。

4.2.3 精细平衡原理及其应用

根据精细平衡原理，在平衡体系中每一个分子过程在正向和逆向上进行的速率平均来说是相等的。这是微观可逆性原理应用于宏观平衡体系的结果，反映了化学平衡是动态平衡的特点。

现讨论如下可逆反应：

当反应达到化学平衡时，各个正向反应与逆向反应的速率相等，根据质量作用定律可得各组分的浓度 [A]，[B]，[C] 与速率常数之间满足：

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad \frac{[C]}{[B]} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

$$\frac{[C]}{[A]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-3}} = \frac{k_{-3}}{k_3} = K$$

式中 K 为反应 $C \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} A$ 的平衡常数。当体系达到平衡时，有：

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - (k_{-1} + k_2)[B] + k_{-2}[C] = 0$$

所以平衡时有：

$$[B] = \frac{k_1[A] + k_{-2}[C]}{k_{-1} + k_2}$$

组份 A 的净消失速率为：

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

$$= k_1[A] - k_{-1} \frac{k_1[A] + k_{-2}[C]}{k_{-1} + k_2}$$

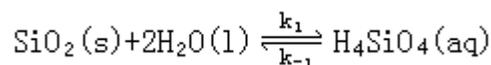
$$= \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A] - \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_{-1} + k_2} [C]$$

上式的第一项是 A → C 的反应速率，速率常数为 $\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$ ，第二项是逆反应 C

A 的反应速率，速率常数为 $\frac{k_{-1} k_{-2}}{k_{-1} + k_2}$ 。当体系达到平衡时，正反应和逆反

应的速率常数之比 $\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}}$ 即为平衡常数。

以上讨论表明运用精细平衡原理可以从正向和逆向两方面来推测反应历程，其结果将会更好地与实际相符。此外运用这一原理将动力学与热力学之间直接建立了联系，因此可以根据平衡条件和正向反应速率常数的测定结果来推测逆向反应的速率方程和速率常数。例如通过在实验条件下测定石英的沉淀速率常数 k_{-1} 借助溶解—沉淀反应的平衡常数 K 便可以获得石英的溶解速率常数 k_1 ，反应为：



例如矿物绿泥石 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ 在颗粒边界水溶液作用下发生进变质作用形成镁铝榴石，反应为：

k_1 为进变质作用的速率常数。如果镁铝榴石的形成速率为 $k \frac{A}{V} [\text{H}^+]^2$ ($\frac{A}{V}$ 为镁铝榴石的比表面)，根据平衡常数 $K = \frac{[\text{Mg}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^4}$ ，则退变质作用——镁铝榴石

化的速率为

$$k_{-1} \frac{A}{V} \frac{[\text{Mg}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^2}$$

由此可见天然过程中的沉淀—溶解过程、进变质—退变质过程和交代作用等过程的研究可以借助精神平衡原理由一组自然过程的动力学规律来研究另一组自然过程（逆过程）的动力学规律。

4.2.4 速率常数的经验规律

实验和观测结果表明，化学反应的速率不仅取决于速率方程中的各个浓度项，还直接受发生反应的条件—温度的影响，这一影响体现在速率常数中。根据阿累尼乌斯实验定律，化学反应的速率常数可表示为：

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

式中 E 为反应的活化能，T 是温度，A 是频率因子。该式通过反应的活化能将反应速率与反应条件（温度）联系起来。这对于讨论天然过程尤其是表生作用具有很大的意义。表 4.1 列出了部分地球化学反应的活化能数据。活化能不仅反映了反应速率的温度相关性，其数值还可能为反应机制提供判断依据。例如方解石的溶解反应的活化能为 8.4kcal/mol，而水溶液中扩散控制的反应其活化能较低（小于 5.0kcal/mol），因此方解石晶体表面处的溶解反应是溶解过程的控制因素，即溶解速率不受溶解物离开表面的扩散作用所控制。这种类型的溶解称为表面控制型。相应地如果溶液中的扩散是溶解过程的控制因素，则称之为扩散（或运移）控制型。

表 4.1 地球化学反应的活化能（ kcal/mol ）

反应	E _a	参考文献
地球化学反应：		
NaAlSi ₂ O ₄ · H ₂ O+SiO ₂ NaAlSi ₃ O ₃ +H ₂ O 方沸石 石英 钠长石	44.5(300 — 500)	Matthews(1980)
瓷土 石英 (燧石)(热液的)	23.2(300 — 500)	Ernst 和 Calvert (1969)
方解石+Mg ²⁺ 白云石+Ca ²⁺	49(252 — 295)	Katz 和 Matthews (1977)
FeS(am)+S ⁰ FeSe ₂ (黄铁矿)	17	Richard(1975)
H ₄ SiO ₄ SiO ₂ (石英)+2H ₂ O	11.9(0 — 300)	Rimstidt 和 Barnes (1980)
³² SO ₄ +H ₂ ³⁴ S ³⁴ SO ₄ +H ₂ ³² S	18pH < 3 304 < pH < 7 487 < pH	Ohmoto 和 Lasaga (1981)
溶解作用		
透辉石溶解作用	12 — 36	Berner(1980)
顽火辉石溶解作用	12	同上
普通辉石溶解作用	19	同上
Mg ₂ SiO ₄ +4H ⁺ 2Mg ²⁺ +H ₄ SiO ₄	9.1	Cranolstaff(1980)
Mg _{.77} Fe _{.23} Si ₃ 溶解作用(非一溶解作用) 正辉石	10.5(1 — 42)	Grandstaff(1977)
SiO ₂ (石英)+2H ₂ O H ₄ SiO ₄	16 — 18(0 — 300)	Rimstidt 和 Barnes (1980)
SiO ₂ (am)+2H ₂ H ₄ SiO ₄	14.5 — 15.5(0 — 300)	同上
	8.4(5 — 50)	Sjoberg(1976)
矿物中的扩散作用	20 — 120	

4.3 不可逆过程热力学理论

以上关于地球化学过程动力学的讨论建立在作用机制分析的基础上。事实上对于大量的地球化学过程而言，进行完备的机制分析目前仍不可能，尤其是当一系列过程之间产生相互作用时，过程将变得异常复杂。于是，在动力学的研究中迫切需要一种与机制分析无关的方法。不可逆过程热力学理论就提供了一种这样的途径。对于某些特定的地球化学过程，这个方法能够获得速率的定量结果，甚至在动力学方程中的系数未知的情况下，也能获得一些重要的分析结果，引起了人们极大的兴趣。

4.3.1 简单过程的动力学方程

从物理本质上说，我们总可以把一个过程的速率表示为一个合适的驱动力的函数，最简单情况下为线性函数。例如对于一维扩散过程，可以把组份 i 的扩散速率 J_i^D 表示为浓度梯度 $\frac{d}{dX}(-C_i)$ 或化学势梯度 $\frac{d}{dX}(-\mu_i)$ 的线性函数：

$$J_i^D = D \frac{d}{dX}(-C_i) = L \frac{d}{dX}(-\mu_i)$$

该式称为一维扩散方程，式中 D 和 L 为动力学系数。在理想溶液的条件下，根据 $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$ ，有 $L = D \cdot C_i / RT$ 。对于岩石学体系通常采用化学势梯度。

对于化学反应过程，决定反应速率的驱动力是反应亲和势 A_j 。设体系共有几种组份，组份之间共发生 r 个化学反应，其中化学反应 j 的速率记为 J_j^R ，则反应 j 的反应亲和势 $A_j = \sum_{i=1}^n v_{ij} \mu_j$ ，($j=1, 2, \dots, r$) v_{ij} 的值与组份 i 在反应 j 中出现的化学计量系数成正比，如果组份 i 是反应物，则 v_{ij} 取正号；如果组份 i 是生成物，则 v_{ij} 取负号。当体系“相当”接近平衡态时，化学反应速率可表示为：

$$J_j^R = L_{ij} A_j = L_{ij} \sum_{i=1}^n v_{ij} \mu_i$$

当反应 j 以速率 J_j^R 进行时，体系中组份 i 在化学反应 j 中的产生率 J_j^R 可表示为：

$$J_j^R = v_{ij} J_j^R$$

如果一个体系在发生化学反应的同时又发生扩散过程，则该体系中组份 i 的浓度变化 $\frac{\partial C_i}{\partial t}$ 在体系的任意一点处必须满足连续性方程（质量守恒）：

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} &= J_i^R - \frac{dJ_i^D}{dX} \\ &= v_{ij} J_j^R - \frac{dJ_j^D}{dX} \end{aligned}$$

下面讨论当化学反应和扩散同时如何建立定量的动力学模型。

对于一对不平衡矿物组合，当外部条件（例如温度）和内部条件（能够

构成一组反应物)合适的时候,可以在矿物组合之间形成新的矿物,这是变质结构的一个最常见的现象。为了定量讨论一定尺度变质矿物颗粒的绝对生长时间(即变质结构形成所需的时间),可以设计这样的一维模型(见图4.1):

根据该模型,C层的生长速率为:

$$\frac{dX_C}{dt} = V_C X_b J_C^R$$

式中 V_C 为矿物C的摩尔体积, J_C^R 为C的化学反应速率, X_b 为矿物颗粒边界膜的厚度,边界膜是指发生化学反应时新矿物沉淀的地点。该模型中C的形成和生长分别由化学反应和扩散两个过程来完成,由于AB组合的空间约束,使得扩散物种C的浓度趋于稳态,即 $\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$,于是根据连续性方程,积分可得:

$$v_{iC} J_C^R X_b = J_i^D$$

所以,

$$\frac{dX_C}{dt} = V_C \frac{J_i^D}{v_{iC}}$$

根据扩散方程,有:

$$J_i^D = -L \frac{\Delta \mu_i}{X_C}$$

所以,

$$\frac{dX_C}{dt} = \frac{V_C L (-\Delta \mu_i)}{v_{iC} X_C}$$

积分,得:

$$t = \frac{-v_{iC} X_C^2}{2LV_C \mu_i}, \quad \mu < 0$$

t 就是矿物C生长至厚度 X_C 所需的时间。根据西德克萨斯州一个接触变质带中燧石结核与大理岩之间形成硅灰石反应边的研究资料(Joesten, 1974),运用上述模型,代入有关热力学和动力学以及标本实验测定数据,最后求得燧石结核上生长厚度为2.5cm的硅灰石层所需时间为5100年(见图4.2)。

4.3.2 复杂过程和耗散函数

对于更加复杂的地球化学过程,比如若干个化学反应过程、多组份扩散过程和热流活动等过程同时进行,则前面的讨论是远远不够的。为此我们将运用不可逆过程热力学理论分析这些自然体系的演化过程。

体系发生不可逆过程通常是因为体系某种性质的不均匀性而引起的输运过程。例如,温度的不均匀性引起能量的输运——热传导过程;组份浓度的不均匀性引起质量的输运——扩散过程;流体流动速率的不均匀性引起动量

的运输——粘滞现象，等等。各种运输过程分别满足不同的经验规律。

热传导过程满足傅里叶定律，热流量 J_q （单位时间内通过单位截面的热量）与温度梯度成正比，即

$$J_q = -K\nabla T \quad (4.1)$$

K 是热传导系数。

扩散过程满足斐克定律，质量通量 J_i （单位时间内通过单位截面的质量）与浓度梯度成正比，即

$$J_i = -D\nabla C \quad (4.2)$$

C 是浓度， D 是扩散系数。

我们把各种过程在单位时间由通过单位截面所运输的物理量统称为通量，以 J 表示；把引起物理量运输的体系的某种性质的梯度（温度梯度、浓度梯度等）统称为驱动力，以 X 表示，则各种运输过程可以统一表示为：

$$J = LX \quad (4.3)$$

然而在很多情况下往往几种通量和几种驱动力同时存在，此时会发生不同过程的耦合作用。例如，当温度梯度和浓度梯度同时存在时，二者都会引起热传导，也都会引起扩散，即一个通量取决于不止一个驱动力，所以更普遍的关系式应为：

$$J_k = \sum_l L_{kl} X_l \quad (4.4)$$

该式称为线性运输过程的动力学方程，适用于驱动力小，体系偏离平衡态不远的情况。系数 L_{ki} 称为驱动力系数，等于一个单位的第 i 种驱动力所引起的第 k 种物理量运输的通量。

如果体系远离平衡态，或者体系发生运输过程的同时还发生化学反应，则体系的演化过程常常是非线性过程，其动力学方程可推广为：

$$J_k = \sum_i L_{ki} X_i + \frac{1}{2} \sum_{l,m} L_{klm} X_l X_m + \dots$$

不可逆过程分析的起点是熵产生。我们的讨论限于这种情况：虽然整个体系处于非平衡态，不过如果将体系分成若干个小部分，既保证每个小部分的热力学性质可以完全确定（即每个小部分仍然是含有大量粒子的宏观系统），又保证每个小部分可以看作处于局部的平衡状态。称为局部平衡假设。此时每一部分的温度、压力、内能和熵等都有确定的意义，称为局部热力学量。假定这些局部热力学量的变化仍然满足基本的热力学微分方程：

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.5)$$

对于广延量（例如体积、内能和熵等），整个体系的热力学量为局部热力学量之和；对于强度量（例如温度、压力和化学势等），整个体系不具有统一的数值。

体系的总熵变 dS 一般可以写成：

$$dS = d_i S + d_e S$$

式中 $d_e S$ 是由于体系从外界吸取热量 Q 所引起的熵变，它是可正可负的，取决于体系是吸热还是放热。 $d_i S$ 是体系内部不可逆过程所引起的熵产生，是恒正的（当体系仅发生可逆变化或平衡时， $d_i S = 0$ ），即：

$$d_i S > 0 \quad (4.6)$$

同时我们还要假设式（4.6）对体系中任一局部也成立，即：

$$d_i S (\text{局部}) > 0$$

式 (4.5) 和式 (4.6) 对于局部热力学量仍然成立只是假设, 其正确性只能由其推论与实际相符而得到肯定。统计物理理论可以分析这种假设的正确性及其适用的限度 (Prigogine, 1949)。

因为熵产生 $d_i S$ 是体系内部不可逆过程的结果, 所以研究这类体系演化的时间相关特性的着眼点是熵产生率 $\frac{d_i S}{dt}$ 及其与不可逆过程之间的联系。下面通过两个例子说明如何获得各种不可逆过程的熵产生率。

(1) 体系内部发生热传导, 过程中没有质量传输, 并忽略体积的变化。考虑该体系中一个固定的体积元, 则体积元中物质内能的增加完全是热量流入的结果, 以 u 表示体积元中的内能密度, J_q 表示热流通量, 则有:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot J_q \quad (4.7)$$

这是能量守恒的结果。

因为忽略了体积的变化, 所以热力学微分方程可写成:

$$T dS = d_u$$

式中 s 和 u 分别为体积元中的熵密度和内能密度, 所以熵密度的增加率为:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t}$$

代入式 (4.7) : 得:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= -\frac{1}{T} \nabla \cdot J_q \\ &= -\nabla \cdot \frac{J_q}{T} + J_q \cdot \nabla \frac{1}{T} \end{aligned} \quad (4.8)$$

式 (4.8) 表明熵密度增加率可分为两部分, $-\nabla \cdot \frac{J_q}{T}$ 是从体积元外流入量所引起的局部熵密度的增加率; $J_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$ 是体积元中的热传导过程所引起的局部熵密度产生率。以 $\frac{d_i S}{dt}$ 表示熵密度产生率, 即:

$$\frac{d_i S}{dt} = J_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

式中 J_q 是热流通量, 把 $X_q = \nabla \frac{1}{T}$ 称为热流驱动力, 则熵密度产生率可写成热通量和热流驱动力的乘积, 即:

$$\frac{d_i S}{dt} = J_q \cdot X_q \quad (4.9)$$

代入热传导方程 $J_q = -K \nabla T$, 有:

$$\frac{d_i S}{dt} = -K \nabla T \cdot \nabla \frac{1}{T} = K \frac{(\nabla T)^2}{T^2}$$

热传导系数 K 是个正数, 所以由上式可知热传导过程的熵密度产生率是恒正的。

(2) 体系同时存在热传导和物质输运时, 考虑体系中一个固定的体积

元，体积元中扩散物种分子数密度 n 的变化率 $\frac{\partial n}{\partial t}$ 满足连续性方程（物质守恒）：

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot J_i = 0 \quad (4.10)$$

J_i 为扩散物种的分子流密度（扩散通量）。

类似地，体积元中内能密度的变化率 $\frac{\partial u}{\partial t}$ 满足连续性方程（能量守恒）：

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot J_u = 0 \quad (4.11)$$

J_u 为内能流密度。在扩散和热传导同时存在的条件下，内能流密度是分子流所携带的能流密度和热流密度之和，而分子流携带的能流密度为 μJ_i （因为分子数增加 dn 时，内能增加 μdn ），所以有：

$$J_u = J_q + \mu J_i$$

代入式（4.11），得：

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot J_q - \nabla \cdot (\mu J_i) \quad (4.12)$$

因为忽略了体积变化，所以热力学微分方程可写成：

$$TdS = du - \mu dn$$

其中 S ， u 和 n 分别是熵密度、内能密度和分子数密度。所以熵密度增加率为：

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu}{T} \frac{\partial n}{\partial t}$$

将式（4.9）、（4.11）代入上式，得：

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= -\frac{1}{T} \nabla \cdot J_q - \frac{1}{T} \nabla \cdot (\mu J_i) + \frac{\mu}{T} \nabla \cdot J_i \\ &= -\nabla \cdot \left(\frac{J_q}{T} \right) + J_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - J_i \cdot \frac{\nabla \mu}{T} \end{aligned} \quad (4.13)$$

上式右方第一项是从体积元外流入的热量所引起的熵密度的增加率，第二项是体积元中热传导过程所引起的熵密度产生率，第三项是体积元中的物质运输（分子扩散）所引起的熵密度产生率。如果把 J_i 称为分子流通量， $X_i (= -\frac{\nabla \mu}{T})$

称为分子流驱动力，则熵密度产生率可以表示为两种通量和两种驱动力的乘积之和，即：

$$\frac{d_i S}{dt} = J_q \cdot X_q + J_i \cdot X_i \quad (4.14)$$

将式（4.9）和式（4.14）直接推广，当多个不可逆过程同时存在时，熵密度产生率可以表示为各种不可逆过程的通量和驱动力的双线性函数：

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k J_k \cdot X_k \quad (4.15)$$

我们将体系中由不可逆过程引起的局部熵产生率（熵密度产生率） $\frac{d_i S}{dt}$ 记为 σ ， σ 为单位时间内在单位体积中所产生的熵，故又可以称为熵源强度，则整个体系的熵产生率 $\frac{d_i S}{dt}$ 为熵源强度

的体积分，即：

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V dV \quad (4.16)$$

显然体系的不可逆过程必须使得任意体积元中熵的源（ $\frac{d_i S}{dt}$ ）和流（ J_s ）满足连续性方程，所以任一体积元的熵密度增加率又可写成：

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\nabla \cdot J_s \quad (4.17)$$

式中 J_s 为熵流量。该式意味着局部熵产生率与熵对环境的净损耗（熵流量的散度）之差必将引起体积元的熵密度增加。所以式（4.17）又称为熵平衡方程。

对比式（4.8）、式（4.13）和式（4.17），可得：

$$J_s = \frac{J_q}{T} \quad (4.18)$$

许多天然过程可以描述为下列不可逆过程在体系中同时进行：（1）体系中组份 i 的扩散过程（ $i=1, 2, \dots, n$ ）；（2）组份之间发生 r 种化学反应。可以证明，对于这样的演化过程，熵流量为：

$$J_s = -\sum_i \frac{\mu_i}{T} J_i \quad (4.19)$$

熵密度产生率为：

$$= -\sum_i J_i \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T} + \sum_j J_j^R \frac{A_j}{T} \quad (4.20)$$

熵平衡方程为：

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\nabla \cdot J_s$$

式（4.20）中， J_i 为扩散通量， $-\nabla \frac{\mu_i}{T}$ 为扩散驱动力， J_j^R 为化学流通量（反应速率）， $\frac{A_j}{T}$ 为化学反应驱动力，所以式（4.20）又可以写成：

$$= \sum_i J_i \cdot X_i$$

定义 $\sigma = T^{-1} \sum_i J_i \cdot X_i$ ，称耗散函数，则：

$$\sigma = J_s \cdot \nabla(-T) + \sum_i J_i \cdot \nabla(-\mu_i) + \sum_j J_j^R A_j \quad (4.22)$$

对该进行量纲分析可知耗散函数的量纲为 [自由能/单位时间 × 单位体积]，即耗散函数表示体系内部不可逆过程引起的自由能耗散的局部速率，故又称为耗散速率。式（4.22）表明，自由能耗散速率也可以表达为若干项之和，每一项代表一个通量与驱动这个通量的力的乘积，即：

$$= \sum_k J_k \cdot X_k > 0$$

当体系达到平衡时，这些驱动力和通量都等于零，因而自由能耗散的速率为零。这里我们再次通过耗散函数重新认识了平衡态与非平衡态的区别。

对比式（4.14）和式（4.23）可知，式（4.14）是用体系熵密度产生率的恒正性来描述体系的不可逆过程，式（4.23）则是用体系的自由能密度耗

散速率的恒正性来反映体系演化的不可逆特征。二者的物理本质相同。

大量实验表明，许多通量取决于不止一种驱动力，如式(4.4)，所以对涉及几个不可逆过程的体系的演化需要由式(4.4)和式(4.23)共同描述，共需要 n^2 个动力学系数，构成系数矩阵 $[L_{kl}]$ ， $l=1, 2, \dots, n$ 。

不可逆过程热力学的一个重要结果是：当体系的通量和驱动力是独立的，满足式(4.4)，则动力学系数矩阵具有对称性，即：

$$L_{kl}=L_{lk} \quad (4.24)$$

该式称为昂色格倒易关系，是微观可逆性的结果，反映了运动方程的时间反演不变性。

昂色格关系使得体系演化的动力学系数由 n^2 个减少到 $\frac{n^2+n}{2}$

个。此外从这个对称性关系还可以进一步对系数的个数加以限制。例如对于各向同性的体系，所有的动力学系数对于描述体系的坐标轴的变换为不变量，这表明动力学系数 L_{kl} 必须为标量（零阶张量）。因此在考虑各种驱动力与各种通量相互耦合时，要求向量通量（例如扩散）与向量驱动力（例如化学势梯度）耦合，标量通量（例如化学反应速率 J_j^R ）与标量驱动力（例如亲和势 A_j ）耦合。否则标量通量（或标量驱动力）与向量驱动力（或向量通量）的交叉耦合，其耦合系数必为向量，而任何非零向量都与描述体系的坐标系的方向有关。

上述讨论可以总结为：在各向同性体系中，不存在不同阶张量的驱动力与通量的交叉耦合。这个结论称为居里—普利高津原理，反映了空间对称性对系数矩阵的限制。这将大大减少动力学系数的个数。例如，在分析矿物与其颗粒边界的流体发生交代作用时，假定流体是各向同性的，则在分析交代作用过程中，应该把化学反应速率与化学势梯度的耦合系数和扩散速率与反应亲和势的交叉耦合系数取零值。

此外，还可以运用耗散函数来限制交叉耦合系数的大小。例如对于设及两个通量和两个驱动力的体系， $J = J_1 X_1 + J_2 X_2$ ，如果动力学过程是线性的，则 $J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2$ ， $J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2$ ，代入耗散函数，有：

$$= L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 > 0$$

因为 X_1 和 X_2 都可以分别为零，上述不等式成立的条件是 L_{11} 和 L_{22} 必须为正数，并且该齐二次不等式成立还要求 $2L_{12} < L_{11} L_{22}$ 。

如果体系受到某种约束，使它不能达到平衡态，例如将矿物组合的某一个组份的化学势加上一个固定的梯度，同时允许其他组份的化学势梯度任意改变，则这个体系的演化将导致无约束的势会向一个稳定值移动，达到定态（即状态参量不随时间改变的状态），此时无约束组份的通量消失。考虑一个设及两个驱动力和两个通量的体系，如果动力学过程是线性的且满足昂色格倒易关系，则耗散函数为：

$$= L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2$$

假定通过外部约束使得 X_2 恒定，为了了解 X_1 自由变化时耗散函数的变化特点，将上式对 X_1 求导，得：

$$\frac{\partial}{\partial X_1} = 2L_{11}X_1 + 2L_{12}X_2 = 2J_1$$

当该体系演化到定态时无约束的通量消失， $J_1=0$ ，所以有：

$$\frac{\partial}{\partial X_1} = 0$$

因此当体系演化到定态时耗散函数取极值。由于 $\frac{\partial^2}{\partial X_1^2} = 2L_{11} > 0$ ，所以这个

极值为极小值。由此可见最小耗散速率是定态的基本特征，等价的说法是：最小熵密度产生率是定态的基本特征。上述结论分别称为最小耗散原理和最小熵产生原理。

最小耗散原理反映了非平衡的定态的一种“惰性”行为：如果边界条件阻止体系演化到平衡态，体系将选择一个耗散极小的状态——定态，而平衡态是定态的一个特例，即耗散为零的状态。

由最小耗散原理可以得出结论：在通量和驱动力之间满足线性关系的条件下，非平衡的定态是稳定的。如果体系受某种扰动而偏离定态，则体系随时间的变化总是沿着耗散函数减小的方向进行，直至耗散函数取极小值，体系回到定态。

现在我们继续分析本节开始所讨论的实例（如图 4.2）。因为图中硅灰石反应边是接触交代变质作用的结果，在硅灰石的生长过程中 SiO_2 的扩散受化学势梯度和温度梯度两个力所驱动，将热化学数据、动力学系数和观测数据代入 SiO_2 的扩散方程，定量计算的结果为：

$$\begin{aligned} J_{\text{SiO}_2}^D &= L_1 \frac{d}{dX}(-\mu) + L_2 \frac{d}{dX}(-T) \\ &= 4.33 \times 10^{-13} + 1.01 \times 10^{-17} (\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{S}) \end{aligned}$$

式中第一项为化学扩散，第二项为热扩散。显然在扩散速率中化学扩散比热扩散的贡献高四个量级。这个结果很好地解释了硅灰石反应边大致为围绕随石结核的同心圆环这一观测事实。

4.3.3 非线性过程和耗散结构

通过前述可知，任一过程的描述可以通过该过程引起的通量和驱动力的特征来实现，即热力学通量和驱动力可以用来表征体系偏离热力学平衡的程度。显然，根据偏离热力学平衡的程度可以把体系划分为三种类型：（1）通量和驱动力皆为零，体系处于平衡态，只能经受可逆过程，适用于孤立体系或封闭体系；（2）通量和驱动力皆不为零的开放体系，边界条件迫使体系离开平衡态，于是发生宏观不可逆过程，此时，如果热力学驱动力很弱，体系偏离平衡态不远，通量与驱动力之间满足线性关系，体系处于非平衡态的线性区；（3）当热力学驱动力不是很弱时，体系远离热力学平衡态，此时热力学通量是驱动力的非线性函数，体系处于非平衡态的非线性区。

下面介绍非线性非平衡态热力学的基本概念，着重讨论远离平衡态的体系的热力学稳定性理论，由此导出耗散结构的概念。

非平衡态的非线性区与线性区的一个重要差别在于：后者是接近平衡态的，因此不论该体系演化的动力学机制如何，其演化过程总是单向地趋于平

衡态或者在一定程度上类似于平衡态的非平衡的定态，可以用热力学位函数或来表征。而对于远离平衡态的非线性非平衡体系没有这些热力学位函数，不再具有普适性的演化规律。此时体系的演化结果取决于动力学过程的具体行为——机制。

在非平衡态的非线性区，由于熵密度产生率和耗散函数不具有极值行为，最小耗散原理不再成立。此时一个体系的稳定性不能从熵产生率或耗散函数来判断。为此假定存在某种热力学位函数，可以用这种位函数的行为来判断非平衡态的非线性区的稳定特性。

由于体系的演化过程是用动力学方程来描述的，体系的某种特定的状态则相当于动力学方程（常微分方程或偏微分方程）的某个特解，因此对体系某种特定状态的稳定性的分析（物理的）归结为微分方程的特解的稳定性的讨论（数学的）。根据 Lyapounov 关于非线性方程的解的稳定性理论，对于微分方程组：

$$\frac{dX_i}{dt} = f_i(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

如果可以找到一个正定函数 $V(X_1, X_2, \dots, X_n)$ ，该函数通过微分方程组

的全导数 $\frac{dV}{dt} \left(= \sum_i \frac{\partial V}{\partial X_i} \frac{dX_i}{dt} \right)$ 为常负的或恒等于零，则方程组的零解 ($X_i = 0$ ，

$i = 1, 2, \dots, n$) 是稳定的；如果 $\frac{dV}{dt}$ 为负定的，则零解是渐近稳定的；如果

在除原点以外的某个邻域内 $\frac{dV}{dt}$ 是正定的，则零解是不稳定的。函数 $V(X_1, X_2, \dots, X_n)$ 称 Lyapounov 函数。由于我们可以通过坐标变换使得方程组的

任一个解成为变换后的方程组的零解，所以上述讨论同样适用于分析方程组的非零解的稳定性。下面我们就根据方程组的解的稳定性来讨论非平衡体系的定态的稳定性。

对于非平衡体系，熵产生率是正定的，而线性非平衡体系的熵产生率的全导数是负定的（最小熵产生原理），此时，将熵产生率作为线性非平衡体系的 Lyapounov 函数，它完全决定了体系的稳定性和演化方向，即线性非平衡的定态是渐近稳定的，如果该体系受到某种扰动则经过足够长的时间将回到稳定的定态。

当体系处于非平衡态的非线性区，我们将体系的熵产生率 $\frac{d_i S}{dt}$ 记为 P ，

并将熵产生率的时间变化 $\frac{dP}{dt}$ 分解为两部分，一部分和热力学驱动力的时间变化有关，另一部分和通量的时间变化有关，即：

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \int_V \left[\sum_k \left(J_k \cdot \frac{dX_k}{dt} \right) \right] dV + \int_V \left[\sum_k \left(\frac{dJ_k}{dt} \cdot X_k \right) \right] dV \\ &\equiv \frac{d_X P}{dt} + \frac{d_J P}{dt} \end{aligned}$$

式中 $\frac{d_X P}{dt}$ 表示驱动力的时间变化对熵产生率的时间变化的贡献， $\frac{d_J P}{dt}$ 表示通量的时间变化对熵产生率的时间变化的贡献。

可以证明，如果边界条件与时间无关，并且满足局部平衡的条件，则有：

$$\frac{d_x P}{dt} \leq 0 \quad (4.25)$$

该式表明驱动力的时间变化对熵产生率的时间变化的贡献总是为负或为零（为零时表示定态）。称之为普遍演化判据。

现在讨论同时发生化学反应和扩散作用的等温体系。将体系处于定态时的化学反应速率、扩散通量、反应亲和势、化学势和组份浓度分别记为 J_j^0 ， J_i ， A_j^0 ， μ_i^0 和 n_i^0 ，根据定态的定义，有：

$$\frac{\partial n_i^0}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i^0 + \sum_j v_{ij} J_j^0 = 0$$

当该体系在定态受到一个微弱的扰动，相应各物理量发生很小的变化，即：

$$\begin{aligned} J_j(t) - J_j^0 + J_j(t), J_i(t) &= J_i^0 + J_i(t) \\ A_j(t) - A_j^0 + A_j(t), \mu_i(t) &= \mu_i^0 + \mu_i(t) \\ n_i(t) &= n_i^0 + n_i(t) \end{aligned}$$

对于定态，有：

$$\frac{\partial \mu_i^0}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial A_j^0}{\partial t} = 0$$

所以有：

$$\begin{aligned} \frac{d_x P}{dt} &= \frac{1}{T} \int_V \left[-\sum_i J_i^0 \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial t} \right) + \sum_j J_j^0 \frac{\partial A_j}{\partial t} \right] dV \\ &\quad + \frac{1}{T} \int_V \left[-\sum_i J_i \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial t} \right) + \sum_j J_j \frac{\partial A_j}{\partial t} \right] dV \end{aligned}$$

将上式第一个积分的第一项运用一次分部积分，再运用固定边界条件和定态条件，则第一个积分为零，所以有：

$$\frac{d_x P}{dt} = \frac{1}{T} \int_V \left[-\sum_i J_i \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial t} \right) + \sum_j J_j \frac{\partial A_j}{\partial t} \right] dV$$

在等温条件下，将 $\frac{A_j}{T}$ 取为化学反应驱动力， $-\nabla \frac{\mu_i}{T}$ 取为扩散驱动力，则上式可写成：

$$d_x P = \int_V \left[\sum_k J_k \cdot d X_k \right] dV$$

因为扰动很微弱，体系对于定态的偏离非常小，此时通量的变化和驱动力的变化近似地满足线性关系：

$$J_k = L_{kl} X_l$$

但系数 L_{kl} 通常不满足昂色格倒易关系，即系数矩阵 $[L_{kl}]$ 不是对称矩阵，为此我们把它分解为对称部分 $[L_{kl}^s]$ 和反对称部分 $[L_{kl}^a]$ ，即：

$$L_{kl} = L_{kl}^s + L_{kl}^a = \frac{L_{kl} + L_{lk}}{2} + \frac{L_{kl} - L_{lk}}{2} \quad (4.28)$$

将式 (4.27) 和式 (4.28) 代入式 (4.26)，得：

$$d_X P = \int_V \left[\sum_{k,l} L_{kl} X_k \cdot d X_l \right] dV$$

$$= \int_V \left[\sum_{k,l} L_{kl}^S X_k \cdot d X_l + \sum_{k,l} L_{kl}^a X_k \cdot d X_l \right] dV$$

上式积分的第一项为：

$$\int_V \sum_{k,l} L_{kl}^S X_k \cdot d X_l dV = d \frac{1}{2} \int_V \sum_{k,l} L_{kl} X_k \cdot X_l dV$$

$$= d \frac{1}{2} \int_V \sum_k J_k \cdot X_l dV$$

令：

$${}_X P = \int_V \sum_k J_k \cdot X_l dV$$

式中 J_k 称为超流， X_l 称为超力。由于熵产生率为通量（流）和驱动力（力）之积，因此把 ${}_X P$ 相应地称为超熵产生率（excess

entropy production）。

结合式（4.25）可知，对于非线性非平衡体系，其普遍演化判据可表示为：

$$d_X P = d \frac{1}{2} {}_X P + \int_V \sum_{k,l} L_{kl}^k X_k \cdot X_l dV \geq 0$$

下面把体系的熵 S 和熵产生率 P 在定态附近展开为级数：

$$S = S^0 + S + \frac{1}{2} {}^2 S + \dots$$

$$P = P^0 + P + \frac{1}{2} {}^2 P + \dots$$

其中：

$$S^0 = \int_V S^0 dV, P^0 = \int_V \sum_k J_k^0 \cdot X_k^0 dV$$

$$S = \int_V \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_0 n_i dV = -\frac{1}{T} \int_V \sum_i \mu_i^0 n_i dV$$

$${}^2 S = \int_V \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial n_i \partial n_j} \right)_0 n_i n_j dV = -\frac{1}{T} \int_V \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 n_i n_j dV$$

由于体系满足局部平衡的条件，根据平衡热力学理论，局部熵 s 应为极大值，极值条件为：

$$s=0$$

$${}^2 s \geq 0$$

所以有：

$${}^2 S = -\frac{1}{T} \int_V \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 n_i n_j dV \geq 0$$

再将上式对时间求导，得：

$$\frac{d}{dt} ({}^2 S) = -\frac{1}{T} \int_V \left[\sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 n_i \frac{\partial n_j}{\partial t} + \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 n_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{n_i}{t} n_j \right) \right] dV$$

$$\text{所以, } \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_i \mu_j \right) = -\frac{1}{T} \int_V \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 n_i \frac{\partial n_j}{\partial t} dV \quad (4.29)$$

对于同时涉及扩散和化学反应的过程, 由物质守恒可得:

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_j + \sum_k \nu_{jk} J_k$$

代入式(4.29), 得:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_i \mu_j \right) = -\frac{1}{T} \int_V \left[\sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 n_i \left(-\nabla \cdot \mathbf{J}_j + \sum_k \nu_{jk} J_k \right) \right] dV \quad (4.30)$$

根据矢量运算公式, 有:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 n_i \nabla \cdot \mathbf{J}_j = \nabla \cdot \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 n_i \mathbf{J}_j - \mathbf{J}_j \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 n_i$$

根据高斯定理, 有:

$$\int_V \left[\nabla \cdot \mathbf{J}_j \sum_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 n_i \right] dV = \oint_{\Sigma} \left[\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_j \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 n_i \right] d\Sigma$$

由于我们假定体系具有稳定边界条件, 在界面上 $\mathbf{J}_j=0$, $n_i=0$, 所以上式的面积分为零。式(4.30)变为:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_i \mu_j \right) = -\frac{1}{T} \int_V \left[\sum_{i,j} \mathbf{J}_j \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 n_i + \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 n_i \nu_{jk} J_k \right] dV \quad (4.31)$$

又因为 $A_k = -\sum_j \nu_{jk} \mu_j$, $A_k = -\sum_j \nu_{jk} \mu_j$, 取 $\frac{A_k}{T}$ 为化学反应驱动力,

$-\nabla \frac{\mu_j}{T}$ 为扩散驱动力, 且体系处于等温条件下, 所以式(4.31)变为:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_i \mu_j \right) &= \int_V \left[-\sum_j \mathbf{J}_j \cdot \left(\nabla \frac{\mu_j}{T} \right) + \sum_k J_k \left(\frac{A_k}{T} \right) \right] dV \\ &= \int_V \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k dV = \sum_k P_k \end{aligned} \quad (4.32)$$

上式表明, $\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_i \mu_j$ 的时间导数等于超熵产生率 $\sum_k P_k$, 其值可正、可负、可为零。

在局部平衡成立的条件下, $\sum_k P_k \geq 0$, 根据 Lyapounov 稳定性理论, 可以选取 $\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_i \mu_j$ 为体系的 Lyapounov 函数, $\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_i \mu_j \right)$ 的值分别为:

(1) 当 $\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_i \mu_j > 0$, $\sum_k P_k = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_i \mu_j \right) > 0$ 时, 体系是稳定的, 因为此时

$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_i \mu_j$ 的值在扰动之后逐渐重新趋于零, 即扰动态逐渐回到定态:

(2) 当 $\frac{1}{2} \dot{S} > 0$, $\chi_P = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \dot{S} \right) < 0$ 时, 体系是不稳定的, 因为 $\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \dot{S} \right) > 0$ 将使 \dot{S} 越来越负, 即体系的状态将越来越偏离定态, 或者说定态对这样的扰动是不稳定的;

(3) 当 $\frac{1}{2} \dot{S} > 0$, $\chi_P = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \dot{S} \right) = 0$ 时, 体系处于临界状态, 即扰动既不会回到定态, 也不进一步偏离定态。

当然 χ_P 为正、为负或为零, 取决于体系演化动力学的具体内容。上述三种情况称为非线性非平衡定态的热力学稳定性判据。如图 4.3 所示:

由图 4.3 可见, 在 $t < t_0$ 时, $\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \dot{S} \right) > 0$, 体系稳定; 当 $t > t_0$ 以后, $\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \dot{S} \right) < 0$, 体系变得不稳定。因此当体系内部的不可逆过程使得该体系 \dot{S} 随时间的变化具有曲线 b 的特点, 则体系的定态在时刻 t_0 之后失去稳定性。

至此, 我们可以定性将非平衡体系的特征总结如下:

(1) 当体系的状态接近于平衡态时, 体系处于非平衡的线性区, 最小耗散原理将保证非平衡的定态的稳定性, 因此体系经受扰动后的自发过程总是使体系回到和外界条件相适应的定态。如果该体系的空间分布均匀、边界条件稳定, 则该体系中不可能自发产生任何时空有序结构;

(2) 当体系远离热力学平衡态时, 体系的演化具有非线性特征。如果体系偏离平衡态超过临界“距离”, 此时非平衡的定态有可能失去稳定性, 一个很小的扰动就可以导致体系越来越偏离这个定态而演变到一个新的状态。或者说, 在远离平衡态的体系中, 通过控制边界条件或其他参量, 使得体系的 \dot{S} 随时间的变化如图 4.3 的曲线 b, 则导致处于定态的体系失稳并演化到与原来定态结构上(时空结构)完全不同的新的稳定态。普利高津把这种建立在不稳定之上的新的有序的稳定结构叫做耗散结构(Dissipative Structure)。由此, 我们知道:

(1) 耗散结构的出现要求体系远离平衡态并且是开放的;

(2) 耗散结构是在与外界交换物质和能量过程中通过能量耗散和体系内部的非线性动力学机制来形成和维持的;

(3) 耗散结构所对应的时空有序结构与原来的定态的时空结构完全不同;

(4) 耗散结构的存在表明非平衡是有序之源;

(5) 耗散结构是非平衡定态失稳和演化的结果, 因此耗散结构的形成过程是一种导致时空结构有序化的自发过程。我们把这种非平衡体系中由于非线性动力学机制所引起的时空有序结构的自发形成过程称为自组织过程;

(6) 耗散结构所描述的是宏观的时空有序结构, 这种有序只有在非平衡条件下通过和环境之间的物质和能量交换才能实现。而自然界中的另一类有序结构(例如晶体的点阵结构)是分子水平上定义的有序(以分子间相互作用

用的距离为特征长度)，这种有序结构可以在平衡的条件下形成并可以在平衡的条件下（甚至孤立的条件下）稳定。

地质地球化学研究表明在自然界存在许多特殊的、无法用经典热力学理论解释的自然体系，例如：（1）斜长石的振荡环带（相邻环带的 A_n 号码可以相差仅 3 - 5），石榴石（矽卡岩中）的内部环带，磁铁矿的内部环带和玛瑙内部的颜色环带；（2）钙榴石、磁铁矿和石英形成的交替带状结构（间隔为毫米量级）；岩浆岩和变质岩中矿物的振荡分带（花岗岩中出现微米量级间隔的环状结构、条带状的混合岩和岩浆杂岩中的韵律层）。这些自然体系分别在矿物的化学组成及结构和岩石的矿物组成及结构上表现出宏观有序的特征，这类空间上的周期性或振荡的现象既不能用平衡热力学理论来解释，也无法用经典的地质作用过程来分析，而只能认为是自然界的非平衡体系通过非线性动力学机制由自组织过程所形成的耗散结构。

此外在地质历史时期某些地质现象例如冰期的出现时间以及特定岩石、矿床的成岩、成矿作用时间具有明显的周期性，这些现象在时间坐标上表现为自组织现象。

4.3.4 分支理论和时空有序结构的形成

上述一系列自然体系的时空有序结构的特点表明形成这种结构的自组织过程主要涉及到化学反应和扩散作用，前面的分析仅表明非线性非平衡的定态有可能失稳。因此下面将运用动力学方法对非线性的反应—扩散方程的解进行稳定性分析。从而证明处于非平衡的非线性区的开放体系在一定的边界条件和初始条件下，能够出现宏观时空有序的稳定结构——耗散结构。

1. 反应—扩散方程的解的稳定性

考虑一个组份浓度不均匀的体系，则体系中的每一个空间位置 (r) 存在一个浓度梯度所驱动的扩散通量 $J_i(r)$ 。如果体系中同时发生若干种化学反应，反应速率为 J_j ，则体系中每一个空间位置的各组份的浓度决定于化学反应和扩散过程的总效应。在扩散通量和反应速率中以摩尔分数浓度 X_i 表示组份 i 的浓度，根据质量守恒原理有：

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = \sum_j v_{ij} J_j - \nabla \cdot J_i \quad (4.33)$$

假定扩散过程满足常系数的斐克定律，并忽略各组份的扩散通量之间的耦合，则反应—扩散方程可写成：

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = f_i(\{X_j\}, \dots) + D_i \nabla^2 X_i \quad (4.34)$$

式中函数 f_i 描述组份 i 的浓度 X_i 由于化学反应产生和消耗的变化速率，函数的自变量不仅包括体系中各组份的浓度 $\{X_j\}$ ，还包括体系的各种动力学条件，用控制参量 λ 来代表，即 λ 表征体系受外界控制的程度以及体系偏离平衡态的程度， D 为组份 i 的扩散系数。根据反应动力学的质量作用定律可知 f_i 一般具有多项式的形式，它是组份浓度 X_i 的非线性函数；在很多具体的物理—化学体系中扩散系数不是常数，不同组份的扩散通量之间也存在相互耦合。显然这些因素都将使得反应—扩散方程为非线性偏微分方程。表明体系和环境之间关系的边界条件为：

Dirichlet 条件—— $\{X_1, X_2, \dots, X_n\} = \text{常数}$ ，即边界面上组份浓度恒定。

Neumann条件—— $\{n \cdot \nabla X_1, n \cdot \nabla X_2, \dots, n \cdot \nabla X_n\}^\Sigma = \text{常数}$ ，即通过边界面的通量保持恒定， n 为边界面的单位法向量。

从物理意义上看还要求方程 (4.34) 的解 $\{X_i\}$ 必须是实的和非负的。

设 $\{X_i^0(r, t)\}$ 是满足方程 (4.34) 的一个特殊的未扰动的解 (对应于体系的定态)。由于外界作用或体系内部涨落而达到扰动态 $X_i(r, t)$ ，则：

$$X_i(r, t) = X_i^0(r, t) + x_i(r, t) \quad (4.35)$$

其中 $x(r, t)$ 表示体系由于扰动而引起的对定态的偏离。将式 (4.35) 代入方程 (4.34) 得：

$$\frac{\partial X_i^0}{\partial t} + \frac{\partial x_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 X_i^0 + D_i \Delta^2 x_i + f_i(\{X_j^0 + x_j\},) - f_i(\{X_j^0\},) + f_i(\{X_j^0\},)$$

因为 X_i^0 是方程的一个解，所以有：

$$\frac{\partial X_i^0}{\partial t} = D_i \nabla^2 X_i^0 + f_j(\{X_j^0 + x_j\},) - f_i(\{X_j^0\},)$$

一级近似下：

$$f_i(\{X_j^0 + x_j\},) - f_i(\{X_j^0\},) = \sum_j \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right)_0 x_j$$

所以，对于定态的微弱扰动满足：

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \sum \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right)_0 x_j + D_i \nabla^2 x_i \quad (4.36)$$

方程 (4.36) 称为方程 (4.34) 关于定态 $\{X_i^0\}$ 的线性方程。因此讨论非线性偏微分方程 (4.34) 的定态解 $\{X_i^0\}$ 的稳定性问题转化为讨论线性方程 (4.36) 在边界条件：

$$\{x_1, x_2, \dots, x_n\}^\Sigma = 0$$

或

$$\{n \cdot \nabla x_1, n \cdot \nabla x_2, \dots, n \cdot \nabla x_n\}^\Sigma = 0$$

的零解的稳定性。而通过该线性方程得出的关于体系的稳定性结论适用于非线性方程 (4.34) 的解的稳定性结论可以由下述原理保证。

线性稳定性原理：如果方程 (4.36) 的零解是渐近稳定的，则定态 $\{X_i^0\}$ 也是方程 (4.34) 的渐近稳定解；如果方程 (4.36) 的零解是不稳定的，则定态 $\{X_i^0\}$ 也是方程 (4.34) 的不稳定解。

因此，当一个线性化方程组的零解是渐近稳定或不稳定的，则与该零解相对应的非线性方程的特解有相同的稳定性，即可以从线性方程组的零解的稳定性来确定非线性方程组的特解的稳定性。

线性方程组 (4.36) 中 $\{x_i\}$ 的系数仅与控制参量 有关，因此可将式 (4.36) 表为：

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \sum_j L_{ij}(\dots) x_j \quad (4.37)$$

线性方程组 (4.37) 的解 $\{x_i(r, t)\}$ 的形式为：

$$\frac{d}{dt} \mu_m = L(\dots) \mu_m \quad (4.38)$$

代入方程组 (4.37) 则可得本征方程：

$$\frac{d}{dt} \mu_m = L(\dots) \mu_m \quad (4.39)$$

$L(\dots)$ 是矩阵元 L_{ij} ，所构成的线性算子，当 t 不显含时间，则方程组 (4.37) 的解可以用算子 $L(\dots)$ 的本征解来表达。 μ_m 为本征值， μ_m 为本征方量， m 为波数， μ_m 通常为复数。由式 (4.38) 可知：

(1) 如果对所有的 m ， μ_m 的实部 $\text{Re} \mu_m(\dots)$ 小于零，则当 $t \rightarrow \infty$ 时， $x_m \rightarrow 0$ ，即方程组的解渐近稳定，根据线性稳定性原理，此时定态 $\{X_i^0\}$ 是渐近稳定的；

(2) 如果对某些 m ， $\text{Re} \mu_m(\dots)$ 大于零，则线性方程组的零解不稳定，此时定态 $\{X_i^0\}$ 也是不稳定的；

(3) 如果对某些 m ， $\text{Re} \mu_m(\dots)$ 等于零，而其余的均小于零，则线性方程组 (4.36) 的零解为临界稳定，此时定态 $\{X_i^0\}$ 也是临界稳定。体系被称为是 Lyapounov 稳定的。反应扩散方程的结构发生变化，只要有极微小的扰动就可以导致 $\{X_i^0\}$ 的较大变化而失稳。

2. 分支现象

以上分析表明在 $\text{Re} \mu_m(\dots) = 0$ 的条件下非线性方程的解失稳，即当控制参量 μ 在某些临界值 μ_c 的条件下方程的解出现分支现象 (Bifurcation)。下面以简单的非线性方程的解来说明分支现象的存在。

对于非线性方程：

$$\frac{dX}{dt} = X - X^3 \quad (4.40)$$

为参变量，方程的定态解满足：

$$X - X^3 = X(1 - X^2) = 0$$

所以定态解为：

$$X = X_i(\mu) = \begin{cases} 0 \\ \sqrt{\mu} \\ -\sqrt{\mu} \end{cases}$$

解 X 是参变量的函数，三个定态解如图 4.4：在 $\mu = 0$ 处，解分为三枝， $\mu = 0$ 是分支点。以 x 表示某种扰动导致的解与定态解的偏离值，则扰动时的解为：

$$X = X_0 + x$$

代入原方程 (4.40)，略去高次项，则非线性方程 (4.40) 的线性化近似式为：

$$\frac{dx}{dt} = -x \quad (4.41)$$

其解为：

$$x = C e^{-t}$$

其中

$$= -3X_0^2$$

各定态解所对应的 λ 值分别为：

$$\begin{aligned} X_1=0, \quad \lambda_1= \\ X_2 = \sqrt{\lambda}, \quad \lambda_2 = -2 \\ X_3 = -\sqrt{\lambda}, \quad \lambda_3 = -2 \end{aligned}$$

可见线性方程 (4.41) 的解与 λ 的值有关：

$$\begin{aligned} x_1 &= Ce^{-\lambda t} \\ x_2 &= Ce^{-2t} \\ x_3 &= Ce^{-2t} \end{aligned}$$

由上式可见：(1) 在 $\lambda < 0$ 的区域，随着 $t \rightarrow \infty$, $x_1 \rightarrow 0$ ，所以相应的定态解 $X_1 = 0$ 是稳定的；(2) 在 $\lambda > 0$ 的区域，随着 $t \rightarrow \infty$, $x_1 \neq 0$ ，所以 $X_1 = 0$ 是不稳定的；(3) 在 $\lambda = 0$ 时出现分支；(4) $\lambda > 0$ 时，随着 $t \rightarrow \infty$, $x_2 \rightarrow 0, x_3 \rightarrow 0$ ，所以相应的定态解 $X_2 = \sqrt{\lambda}, X_3 = -\sqrt{\lambda}$ 是稳定的，说明经过分支点后，原来的分支 $X_1 = 0$ 失稳，新的分支 X_2 和 X_3 是稳定的（见图 4.4）。

3. 奇异点和极限环

设一个忽略了扩散效应的均匀体系，体系中存在两个化学反应中间产物，其组份用变量 X 和 Y 表示，均匀体系中 X 、 Y 与空间坐标无关，所以反应—扩散方程为：

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= f_X(X, Y, \dots) \\ \frac{dY}{dt} &= f_Y(X, Y, \dots) \end{aligned} \right\} \quad (4.42)$$

所以， $\frac{dY}{dX} = \frac{f_Y(X, Y, \dots)}{f_X(X, Y, \dots)}$

该方程的解确定了 (x, y) 平面上的一条轨线，改变控制参量 λ 则解分别确定了 (X, Y) 平面上的轨线族。轨线上的每一个点对应方程 (4.42) 的一个解。将定态解记为 (X_0, Y_0) ， (X, Y) 平面上对应于定态解的点称为奇异点，并且满足下式：

$$f_X(X_0, Y_0, \dots) = f_Y(X_0, Y_0, \dots) = 0$$

分析方程 (4.42) 的定态解的稳定性归结为分析该方程关于定态 (X_0, Y_0) 的线性方程的零解的稳定性问题，也可以通过讨论奇异点附近轨线的发展行为来分析。为此，设体系处于定态 (X_0, Y_0) ，由于一个微小的扰动，导致：

$$\begin{aligned} X &= X_0 + x \\ Y &= Y_0 + y \end{aligned}$$

代入方程 (4.42)，得到线性方程（用矩阵表示）：

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = L_{ij} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

其中：

$$L_{11} = \left(\frac{\partial f_x}{\partial X} \right)_{X_0 Y_0}, L_{12} = \left(\frac{\partial f_x}{\partial Y} \right)_{X_0 Y_0},$$

$$L_{21} = \left(\frac{\partial f_y}{\partial X} \right)_{X_0 Y_0}, L_{22} = \left(\frac{\partial f_y}{\partial Y} \right)_{X_0 Y_0}$$

本征方程为：

$$L_{ij} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

该方程有非零解的充要条件是：

$$\begin{vmatrix} L_{11} - \lambda & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

所以本征值为：

$$\lambda = \frac{T \pm \sqrt{T^2 - 4\Delta}}{2} \quad (4.43)$$

其中：

$$T = L_{11} + L_{22}, \quad \Delta = L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}$$

下面讨论解的稳定性和分支点的性质。

根据式(4.43), $T^2 - 4\Delta = 0$ 决定了 T - Δ 平面上的一条抛物线, 如图 4.5 抛物线把 T - Δ 平面划分为五个区域:

在区域 I, $\Delta > 0, T > 0$, 且 $T^2 - 4\Delta > 0$, 由式(4.43), λ 为两个正的实根, 所以 (X_0, Y_0) 为不稳定的定态。

在区域 II, $\Delta > 0, T < 0$, 且 $T^2 - 4\Delta > 0$, 则 λ 为两个负的实根, 所以 (X_0, Y_0) 渐近稳定。

在区域 III, $\Delta > 0, T > 0, T^2 - 4\Delta < 0$, 则 λ 为一对共轭复根, 且 $R_e \lambda > 0$, 所以 (X_0, Y_0) 不稳定。

在区域 IV, $\Delta > 0, T < 0, T^2 - 4\Delta < 0$, 则 λ 为一对共轭复根, 且 $R_e \lambda < 0$, 所以 (X_0, Y_0) 渐近稳定。

在区域 V, $\Delta < 0$, λ 为两个异号的实根。在 $\Delta = 0, T = 0$ 的轴上 (即除原点的 T 轴) 和 $T = 0, \Delta > 0$ 的轴上 (即除原点外的 Δ 正半轴), 分别有一个 λ 值的实部 $R_e \lambda = 0$, 根据线性稳定性原理可知, 在这些轴上体系为临界稳定, 因此这些轴上的各点为分支点。

以上分析了定态解的稳定性。下面分析奇异点附近轨线的发展行为来说明体系受扰动后如何返回定态或离开定态, 即在 (X, Y) 平面上体系受扰动后如何返回或离开奇异点, 由此分析体系在定态附近的稳定或失稳行为。

在区域 I, II, III, IV, λ 是实根, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, 体系单调地离开或趋近 (X_0, Y_0) , 这类奇异点称为结点, 如图 (4.6a, b) 所示。

在区域 V, $\Delta < 0$, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, 体系以振荡的形式 (周期性地) 接近或离开 (X_0, Y_0) , 形成极限环, 称这种奇异点为焦点, 如图 (4.6c, d) 所示。

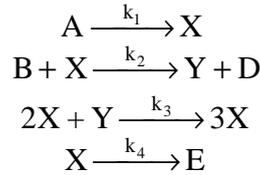
当 $T^2 - 4\Delta > 0, \Delta < 0$ 时, 随着 $t \rightarrow \infty$, 在奇异点 (X_0, Y_0) 附近的某一区域, 体系趋于 (X_0, Y_0) , 而在其他区域, 体系离开 (X_0, Y_0) , 这类奇异点称为鞍点, 如图 (4.6e) 所示。

当 $T=0$ 时，为一对纯虚数，意味着体系围绕该奇异点作无阻尼的振荡，这类奇异点称为中心点，如图 (4.6f) 所示。

对于 (X_0, Y_0) 为不稳定结点和不稳定焦点的情形，分别形成恒稳态分支和极限环分支，即这种条件下体系的定态 (X_0, Y_0) 将出现失稳，并由定态出发形成耗散结构。

4. 三分子反应模型 (Brusselator)

考虑下列自催化反应的三分子模型：



假定：(1) 反应物 A 和 B 的浓度很高，在反应过程中认为是恒定的和均匀的；(2) D 和 E 一经产生即可除去，以保证体系远离平衡态；(3) 各组分的扩散通量的相互耦合可以忽略，扩散过程满足常系数的斐克定律，则组分 X、Y 的反应—扩散方程为：

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{X}}{\partial \tilde{t}} &= k_1 \tilde{A} - (k_2 \tilde{B} + k_4) \tilde{X} + k_3 \tilde{X}^2 \tilde{Y} + \tilde{D}_1 \nabla^2 \tilde{X} \\ \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial \tilde{t}} &= k_2 \tilde{B} \tilde{X} - k_3 \tilde{X}^2 \tilde{Y} + \tilde{D}_2 \nabla^2 \tilde{Y} \end{aligned}$$

其中 \tilde{X} 、 \tilde{Y} 、 \tilde{A} 、 \tilde{B} 代表体系中的实际浓度， \tilde{t} 代表实际时间， \tilde{D}_1 、 \tilde{D}_2 代表实际扩散系数。这里我们并不关心实际浓度、实际时间和实际扩散系数，故引入一组标度化变量：

$$\begin{aligned} X &= \left(\frac{k_3}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} \tilde{X}, \quad Y = \left(\frac{k_3}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} \tilde{Y} \\ A &= \left(\frac{k_1^2 k_3}{k_4^3} \right)^{\frac{1}{2}} \tilde{A}, \quad B = \left(\frac{k_2}{k_4} \right) \tilde{B} \\ t &= k_4 \tilde{t} \quad D_i = \frac{1}{k_4} \tilde{D}_i \end{aligned}$$

则反应—扩散方程为：

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= A - (B+1)X + X^2 Y + D_1 \nabla^2 X \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= BX - X^2 Y + D_2 \nabla^2 Y \end{aligned} \right\} \quad (4.44)$$

假如不考虑扩散过程，则上式进一步简化为：

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= A - (B+1)X + X^2 Y \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= BX - X^2 Y \end{aligned}$$

其定态解为：

$$X_0 = A, \quad Y_0 = \frac{B}{A}$$

边界条件为：

$$X^\Sigma = A, Y^\Sigma = \frac{B}{A} \quad \text{固定边界条件}$$

固定边界条件

$$\mathbf{n} \cdot (\nabla X)^\Sigma = \mathbf{n} \cdot (\nabla Y)^\Sigma = \text{常数} \text{——恒流边界条件}$$

类似地从定态解 (X_0, Y_0) 出发，考虑一个极小的扰动，有：

$$X = X_0 + x = A + x$$

$$Y = Y_0 + y \frac{B}{A} + y$$

所以方程 (4.44) 的线性方程 (用矩阵表示) 为：

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_{-1} + D_1 \nabla^2 & A^2 \\ -B & -A^2 + D_2 \nabla^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

该线性方程的边界条件为：

$$x = y = 0$$

$$\mathbf{n} \cdot (\nabla x) = \mathbf{n} \cdot (\nabla y) = 0$$

本征方程为：

$$\begin{pmatrix} B_{-1} + D_1 \nabla^2 & A^2 \\ -B & -A^2 + D_2 \nabla^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_m \\ v_m \end{pmatrix} = -\lambda_m \begin{pmatrix} u_m \\ v_m \end{pmatrix}$$

本征方程的边界条件为：

$$\begin{aligned} u_m^\Sigma &= v_m^\Sigma = 0 \\ \mathbf{n} \cdot (\nabla u_m)^\Sigma &= \mathbf{n} \cdot (\nabla v_m)^\Sigma = 0 \end{aligned}$$

由本征方程的解 $\begin{pmatrix} u_m \\ v_m \end{pmatrix}$ 构成线性方程的解 $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ ：

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = a_m e^{-\lambda_m t} \begin{pmatrix} u_m \\ v_m \end{pmatrix}$$

为了求解本征方程，假定体系是线度为 l 的一维有界体系， ∇^2

$= \frac{d^2}{dr^2}$ ($0 \leq r \leq l$)，则本征方程在两类边界条件下的解分别为：

$$\begin{pmatrix} u_m \\ v_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \sin \frac{m}{l} r, \quad m = 1, 2, \dots$$

$$\begin{pmatrix} u_m \\ v_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \cos \frac{m}{l} r, \quad m = 1, 2, \dots$$

其中 c_1, c_2 为待定常数。本征方程为：

$$\begin{pmatrix} B_{-1} - D_1 \frac{m^2}{l^2} & A^2 \\ -B & -A^2 + D_2 \frac{m^2}{l^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_m \\ v_m \end{pmatrix} = -\lambda_m \begin{pmatrix} u_m \\ v_m \end{pmatrix}$$

本征方程有非零解的充要条件为：

$$\begin{vmatrix} B_{-1} - D_1 \frac{m^2}{l^2} - \lambda_m & A^2 \\ -B & -A^2 - D_2 \frac{m^2}{l^2} - \lambda_m \end{vmatrix} = 0$$

令：

$$\begin{aligned} m &= B - 1 - D_1 \frac{m^2}{l^2} \\ m &= A^2 + D_2 \frac{m^2}{l^2} \end{aligned}$$

则：

$$\begin{vmatrix} m - B + 1 + D_1 \frac{m^2}{l^2} & 0 \\ 0 & m - A^2 - D_2 \frac{m^2}{l^2} \end{vmatrix} = 0$$

即：

$$(m - B + 1 + D_1 \frac{m^2}{l^2})(m - A^2 - D_2 \frac{m^2}{l^2}) = 0$$

再令：

$$T = m - B + 1 + D_1 \frac{m^2}{l^2}, \quad \Delta = A^2 + D_2 \frac{m^2}{l^2}$$

所以，式的解可表为：

$$m = \frac{T \pm \sqrt{T^2 - 4\Delta}}{2} \quad (4.45)$$

其中，

$$\begin{aligned} T &= m - B + 1 + D_1 \frac{m^2}{l^2} = B - \left[A^2 + 1 + \frac{m^2}{l^2} (D_1 + D_2) \right] \\ \Delta &= A^2 + D_2 \frac{m^2}{l^2} = \frac{m^2}{l^2} D_2 \left[1 + \frac{D_1}{D_2} A^2 + \frac{m^2}{l^2} A^2 + \frac{m^2}{l^2} D_1 - B \right] \end{aligned}$$

现在我们可以分析三分子反应过程的解的稳定性和分支现象。当 A, l, D_1, D_2 给定时，把 m, B 做为参变量，则可以借 m - B 平面来分析：

(1) 在 $T > 0, \Delta > 0$ ，且 $T^2 - 4\Delta < 0$ 的区域， m 为一对共轭复根，从 $T < 0$ 转变到 $T > 0$ 时出现极限环分支， $T = 0$ 是临界稳定。根据 T 的表

达式可知，当 $B > A^2 + 1 + \frac{m^2}{l^2} (D_1 + D_2)$ 时， $\text{Re } m > 0$ ，定态解 (X_0, Y_0) 不稳定；当 $B < A^2 + 1 + \frac{m^2}{l^2} (D_1 + D_2)$ 时， $\text{Re } m < 0$ ，则定态解

(X_0, Y_0) 稳定； $B = B_m = A^2 + 1 + \frac{m^2}{l^2} (D_1 + D_2)$ 表示了 m - B 平面上的临界曲线 m (见图 4.7)。曲线上 $m = 0, 1, 2, \dots$ 各点是分支点，将会出现极限环分支。

(2) $T < 0, \Delta < 0$ ，且 $T^2 - 4\Delta > 0$ 的区域， m 有两个实根，实根在 $m = 0$ ， $T < 0$ 的轴上变号，所以根据 T 的表达式可知临界曲线满足关系：

$$B = B_m = 1 + \frac{D_1}{D_2} A^2 + \frac{l^2}{D_2 m^2} A^2 + \frac{m^2}{l^2} = D_1$$

如图 4.8。曲线上 $m = 0, 1, 2, \dots$ 各点是分支点。

上述分析表明在自催化反应的三分子模型中，只要适当调节控制参量，可以出现分支现象。在分支点可以通过涨落而形成新的定态解，这样的定态

解对应于体系的新的有序的稳定结构——耗散结构。

根据 B_m 的表达式可知，如果 l 值非常小，则要求 B_m 的值很大。这意味着当空间尺度小于某个临界值时，体系是不会向耗散结构过渡的。这是一个重要的结论。

这里再次强调，以上的分析仍然是定性，即定性说明了在这类体系的演化过程中的确有可能出现新的稳定的分支，因而有可能形成耗散结构。至于耗散结构的具体形式和性质，需要具体求解非线性的反应—扩散方程才能获得。对于线度为 l 的一维有界模型，根据方程的近似解析解可知中间产物的浓度在空间形成一种周期性分布（见图 4.9）。这就是恒稳态耗散结构，是从不稳定结点发展的结果。类似地可以从某些体系的不稳定焦点出发获得极限环分支的近似解析解。解析解显示出这些化学体系的演化过程中形成时间周期性耗散结构。我们把体系某些性质（例如中间产物浓度）在时间上或空间上呈周期性变化的现象叫做化学振荡。耗散结构的精确解需要进一步通过计算机数值模拟的方法才能获得，主要涉及非线性偏微分方程的数值解法，这里不再赘述。

5. 高级分支、化学波和混沌

前面对于分支现象的分析表明了体系如何由均匀的定态自发出现时空有序的稳定结构——耗散结构。根据分支理论，如果体系进一步远离平衡态，则还会出现更高级的分支过程（见图 4.10），图中分支 D 称为分支 B 的高级分支，此外，不稳定的热力学分支上也会发生进一步的分支，称为接续分支。随着接续分支和高级分支过程发生，体系的状态逐渐由简单结构过渡到复杂结构，体系将演化到一种混沌状态。

对于三分子反应模型，非线性偏微分方程（4.44）的数值模拟表明高级分支按接续分支可以导致同时随空间和时间变化的时空有序结构。图 4.11 表示了该模型中组份 X 的浓度在不同时刻的空间分布特征。由图 4.11 可知组份 X 的浓度随时间和空间变化的现象可以看作组份 X 的浓度象波一样沿着空间位置传播，这类现象称为化学波。

4.3.5 小结

非平衡体系的非线性动力学理论近 20 年来得到了很大的发展，并且在化学、生物学和社会学等领域里获得了重要的应用。自然界所经历的大量地质地球化学过程的确提供了大量宏观时空有序结构的实例。因此运用非平衡体系的非线性动力学理论来研究这些自然体系必将获得新的认识，并且已经取得了一些重要的结果。例如 Hasse 等（1980）运用非线性动力学的数值模拟结果解释了火成岩中斜长石振荡环带的形成机制；McBirney 和 Noyes（1979）运用非线性动力学的 Brusselator 和 Liesegang 模型分析了花岗岩的球状构造和杂岩体的韵律构造；Lasaga（1980）运用非线性动力学理论研究了全球元素碳和硫的循环过程的动力学规律，特别是通过循环的耦合机制获得了十分重要的非线性时间演化方程；中国学者于崇文等运用耗散结构理论对成矿作用的时空结构进行了详细的研究；王江海（1991）运用非线性动力学理论研

究了斜长石的振荡环带及玄武岩柱状节理和双层柱列构造的形成机制；岑况（1992）研究了钙铝榴石和钙铁辉石离解过程的耗散结构。这些研究成果表明对于大量非平衡非理想的自然体系其演化动力学方程具有非线性特性，因此通过建立描述动力学过程的非线性偏微分方程并进行数值模拟必将在研究自然体系及其演化的领域取得新的进展和获得新的认识。

参考文献

- [1] 傅献彩，陈瑞华。物理化学，第三版。北京：人民教育出版社，1982
- [2] [美]拉萨格 M.，柯克帕特里克 RJ 主编，朱金初等译。地球化学过程 2 的动力学。北京：科学出版社，1989
- [3] 李如生。非平衡态热力学和耗散结构。北京：清华大学出版社，1986
- [4] 于崇文等。广东—六地区区域地球化学研究。北京：地质出版社，1987
- [5] 郑重知。不可逆热力学及现代反应动力学导论。北京：高等教育出版社，1987
- [6] Nicolis G and Prigogine I. Self-Organization in Nonequilibrium System. New York : Wiley , 1977

第五章 微量元素地球化学

微量元素地球化学,尤其稀土元素地球化学,近20年来得到了迅猛发展和广泛应用,成为地球化学领域中的一个重要分支学科。微量元素地球化学的发展大致经历了三个阶段。60年代之前,主要是了解和查明微量元素在陨石、地球及其各层圈以及各类地质体中的分布、丰度及其规律,工作主要涉及上部地壳。60~70年代,主要是利用微量元素作为一种示踪剂或指示剂,研究成岩成矿作用,如岩石类型划分,原岩恢复、成岩成矿的物质来源和物理化学条件等。70年代以后进入定量模式和理论发展阶段,主要利用微量元素的特殊的地球化学性质,利用热力学的有关理论,建立微量元素地球化学模型,对成岩和成矿的熔融和结晶作用过程进行定量理论计算,使微量元素地球化学有自己的特殊的研究方法和理论体系。微量元素地球化学的这一发展过程,客观上是和现代分析技术的发展相伴随的,早期主要是化学分析和光谱分析,随着X-荧光光谱、电感耦合等离子发射光谱、中子活化、电子探针、离子探针以及同位素质谱稀释法的发展和引入,使得大量的快速的精确的以及微区微粒的微量元素测定成为可能。当前,微量元素研究涉及地球化学的一切领域,大至地球和天体的形成和演化、小至矿物晶格中的元素分配。另外,微量元素和同位素的结合,互相取长补短,可以更准确全面的理解地质地球化学过程。可以说微量元素地球化学的发展之势正方兴未艾。

5.1 微量元素的概念及分类

5.1.1 微量元素概念

微量元素(trace element),又称痕量元素,目前未有统一认可的严格定义。习惯上把研究体系(矿物岩石等)中元素含量大于1%的称为主要元素或常量元素(major, common),把含量在1%—0.1%称为次要元素(minor, subordinate),而把含量小于0.1%称之为微量元素。也有把次要元素算作微量元素的。这取决于研究者的兴趣和对研究问题的帮助。有人认为,在地壳中除O, Si, Al, Fe等几个丰度最大的元素外,其余均可称为微量元素。

所谓微量元素是相对的,因研究对象不同而异。例如,在伟晶岩中,许多地壳丰度极低的元素可以达到相当程度的富集。一般说锆是微量元素,但在锆石中则成为主要元素。多数场合钾钠是常量元素,在陨石中它们被视为微量元素,而镍被看作主元素。因此,当我们讨论微量元素时,必需指出其所处体系。

Gast(1966)认为,微量元素是指“不作为体系中任何相的主要化学组份存在的元素”。某些学者依据微量元素在所研究的各种地质体系中的浓度是否低到可以近似地用稀溶液的亨利定律来描述其行为作为判断是否属于微量元素的准则,应该说这样的定义是严格准确的。近年来对微量元素在硅酸盐体系中服从亨利定律的程度已进行了许多的实验研究,但得出的结果往往很不一致,例如,Myser(1979)的实验结果表明,关于Ni在橄榄石和硅酸盐熔体之间的分配,只有橄榄石中Ni的浓度低于大约1000ppm时,亨利定律才被遵守,而Drake和Holloway(1981)的实验却表明橄榄石中Ni的浓度范围在10—6000ppm时,均遵循亨利定律。因此,虽然可以从无机化学和热力学角度给微量元素下一个严格的定义,由于缺乏确定地质体系中某个微量

元素行为服从亨利定律的浓度范围的精确、有效的方法，在很多情况下，对某些元素，很难严格定义属于微量元素的浓度上限。

5.1.2 微量元素分类

关于微量元素的地球化学分类，目前尚无统一的标准，常因研究对象和研究目的不同而异。是一种相对的人为的做法。其目的是使微量元素能更充分的为地球化学研究服务。

按元素周期表，依化学性质分类，可以有稀碱金属（Li, Rb, Cs 等），稀有元素（Be, Nb, Ta, Zr, Hf 等），稀土元素（La, Ce, Nd 等），过渡族元素（Fe, Co, Ni, Cu, Zn 等）。

按地球化学作用过程中，当固相（结晶相）和液相（熔体相，流体相）共存时，若微量元素易进入固相，称为相容元素（Compatible element）。反之，若微量元素易进入液相，称为不相容元素（incompatible element）。这是微量元素地球化学中最常用的一种分类方法。由于微量元素在结晶化学和地球化学性质上的差异，它们在固相和液相中的分配是不均匀的。例如，在固体地幔玄武岩熔体体系中，微量元素 Cr, Ni, Co 易保留在固相，为相容元素。而 Sr, Zr, Nb, Ba 等易进入熔体相，为不相容元素。又如，在岩浆结晶作用过程中，某些微量元素易进入结晶相，在液相中的浓度则逐渐降低。Eu 易进入斜长石，Yb 易进入石榴石，V 易进入磁铁矿等，它们称为相容元素。相反，有些微量元素则在晚期的结晶相和残余熔体中富集，如 U, Th, Li, Be, B 等，为不相容元素。

从分配系数（这里总是指固相对液相的分配）概念出发，相容元素的总分配系数大于 1，而不相容元素的总分配系数小于 1，这是从热力学元素分配对元素不相容和相容性的定义。为了研究工作的方便、常将不相容元素进一步分为强不相容元素，中等不相容元素和弱不相容元素。前者总分配系数大致小于或等于 0.05，后者则小于 1，互相间无严格界限。有的学者提出，当总分配系数与 1 比较可忽略不计时，可称为岩浆元素，而总分配系数小到与 0.2 - 0.5 相比可忽略不计时，可称为超岩浆元素。应该指出，元素的总分配系数是随着体系的化学组成、温压条件的变化而发生明显变化，如稀土元素在多数情况下是不相容元素，但在酸性岩浆体系中，由于岩浆结构等的变化，大部分稀土元素进入到富稀土的付矿物中，而成为相容元素。因此元素的相容和不相容程度是随体系不同而变的，具有相对性。

许多不相容元素常有很大或很小的离子半径和离子电荷，如 K, Rb, Nb, Ta, W, Sn, Ba, Pb, LREE 等。可以分为大离子亲石元素（LIL）和高场强元素（HFS）。前者如 K, Rb, Sr, Ba, Cs 等，易溶于水，离子电位小于 3，化学性质活泼。后者如 Th, Nb, Ta, Zr, Hf, HREE，不易溶于水，离子电位大于 3。它们都倾向于富集在岩石圈中，特别是地壳。还有把不相容元素分为长期不相容元素（long term incompatible element, LTE）和短期不相容元素（STE），前者是指在各种岩性岩浆体系中均保持不相容性的元素，如 La, Th, Ce 等，后者仅在玄武质岩性显示不相容性，而在其他岩性中有可能显示相容性的元素，如 Sr, Ba, U, P 等。

在宇宙化学以及地球的形成和演化过程中，Ringwood (1966) 和 Anders (1972) 等将微量元素分为难熔元素、亲铁元素、挥发性元素和仅在球粒陨

石中挥发的元素。难熔元素是 Sr, Ba, Ti, Zr, Hf 等, 挥发元素是 Rb, Sr, Cu, Zn, Hg, Tl, Sn, Pb 等, 前者是指在行星形成演化过程中、在 1300—1500 的适度还原条件下仍不挥发的元素, 后者则是指在那种条件下能从硅酸盐熔体中挥发出来的元素。亲铁元素是 Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au 等。Na, K 为仅在球粒陨石中挥发的元素。这种分类主要用于行星和陨石的研究。

微量元素的分类方案不仅限于上述, 还有放射性生热元素, 非活动性元素, 向心元素, 离心元素等等, 因研究对象和目的而异, 不一一列举。

5.1.3 微量元素存在状态

自然体系(指矿物岩石)中, 微量元素通常以次要组份容纳于其主要组份所形成的矿物中, 它可以呈下列几种形式:

- 1) 表面吸附: 由于矿物表面电价不饱和, 而吸附其他微量元素离子。
- 2) 吸留作用: 矿物生长过程中机械地包容了一些外来物质, 成为显微包裹体。
- 3) 固溶体: 在通常情况下, 微量元素占据晶格中的规则位置, 构成置换固溶体。有时, 微量元素占据晶格位置之间的位置, 构成间隙固溶体, 或者, 占据晶格的缺位, 构成缺位固溶体。

微量元素以前二种形式的出现, 具有一定的偶然性, 主要是机械的物理的因素, 固溶体形式的微量元素, 则受化学的和地球化学的因素控制, 可以通过各种方法加以鉴别。

5.2 共存相中微量元素的分配

早在 19 世纪 70 年代, Berthelot 就发现了微量组份在平衡共生相之间的分配规律, Nernst 用热力学的理论证明了这一点, 人们称之为能斯特分配定律。但是把这一定律用于地学领域, 特别是内生地质作用过程已是相当晚了。直到 60 年代, McIntire 系统全面的评述了分配系数理论在地质学中的应用之后, 才开始较多的应用于矿物、岩石和地球化学的研究中, 分配系数的引入为通过热力学方法研究地球物质成分的运移打下了基础。

5.2.1 稀溶液的性质

1. 溶质、溶剂和稀溶液

微量元素在不同相内的存在犹如溶质溶于溶剂之中。由于微量元素的含量很低, 则对于微量元素而言, 可以把这种溶液看作稀溶液。广义地说, 两种或两种以上物质均匀混合且彼此呈分子状态分布者都可称为溶液, 因此可有固态、溶态和气态溶液之分。对于地质相而言, 多数为固态溶液。其中含量较少的部分称为溶质, 含量较多的称为溶剂, 具有很低成分比例的溶质的溶液称为稀溶液。微量元素在岩石矿物中的分布正是这种状态。如玄武岩中的镍橄榄石, 其中的 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 为溶剂, 而 Ni_2SiO_4 就是溶质。对于 Ni_2SiO_4 而言, 这种橄榄石就是一种稀溶液。在稀溶液中, 溶质和溶质间的作用是微不足道的, 而溶质和溶剂的相互作用制约着溶质和溶剂的性质, 亨利定律和拉乌尔定律就是用来描述这种性质的。

2. 亨利定律、拉乌尔定律

亨利定律是稀溶液所遵循的最重要、最有意义的规律。其表述为“在一定条件下, 稀溶液中溶质的活度与溶质在溶液中的摩尔分数成正比”。表达式为:

其中 a_i 为溶质 i 的活度, X_i 为溶质 i 在稀溶液中的摩尔分数, K_i 称为亨利系数, 这个常数取决于溶质和溶剂的双方性质。

拉乌尔定律是稀溶液所遵循的另一规律, 它是基于在溶剂中加入非挥发性溶质后溶剂活度降低而得出的。其表述为“稀溶液中溶剂的活度等于纯溶剂的活度乘以溶液中溶剂的摩尔分数”, 即为

$$a_j = a_j^0 \cdot X_j$$

其中, a_j^0 为纯溶剂的活度, X_j 为溶剂的摩尔分数, a_j 为溶液中溶剂的活度。

溶剂在全部浓度范围内都符合拉乌尔定律的溶液称为理想溶液。除极少数情况外, 一般溶液都不具有理想溶液性质。溶液的活度—组分摩尔分数的关系可用图 5.1 表示。由图可知, 亨利系数为实际溶液对理想溶液的偏离程度的修正。遵循亨利定律的稀溶液也属非理想溶液范畴, 只不过在较低的摩尔分数区间, 亨利系数为一恒定常数, 它一般小于 1。而且溶液越稀, 即溶质摩尔分数越低, 就愈可能符合亨利定律。这就是说, 在一定条件下, 非理想溶液的稀溶液可由亨利定理来描述, 当某微量元素(溶质)超过一定浓度时, 它将不服从亨利定律。

5.2.2 微量元素分配

1. 能斯特定律

该定律是描写溶质在互不相溶的两液相之间的分配，我们这里把它借用作为微量元素在两种矿物相之间或矿物晶体相和液相（熔体相）之间的分配。我们知道，某溶质 i 在不相溶二液相或液相和固相之间的分配一般是不均衡的。由相平衡条件可知，当它们达到热力学平衡时，溶质 i 在两相中的化学位应该相等。即有

$$\mu_i = \mu_i$$

对于服从亨利定律的非理想稀溶液，可以得到

$$\begin{aligned}\mu_{i1} &= \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i \\ \mu_{i2} &= \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i\end{aligned}$$

整理得

$$\frac{a_i}{a_i} = \left(\frac{a}{a} \right)_i = \exp \left[\frac{\mu_i^0(T, p) - \mu_i^0(T, p)}{RT} \right] \quad (5.1)$$

$$\left(\frac{X}{X} \right)_1 = \frac{K_h}{K_h} \cdot \exp \left[\frac{\Delta \mu_i^0}{RT} \right] = K_D(T, p) \quad (5.2)$$

这就是能斯特分配定律。在给定的温度压力状况下，微量元素 i 在两相间的浓度比为一常数。它适用于稀溶液中微量元素的分配。

对于不服从亨利定律的非理想稀溶液中的微量元素或浓度更高的其他元素，此时

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i \quad (5.3)$$

式 (5.1) 需改写成

$$\left(\frac{X}{X} \right)_1 = K_D(T, p) \left(\frac{\gamma}{\gamma} \right)_1 \quad (5.4)$$

，为元素 i 在 相的活度系数，由于活度系数不仅随温度、压力，而且随浓度而发生变化，所以浓度比不再是常数了，必需采用式 (5.4) 所表示的活度方程，不能直接用浓度值来考虑元素在两相中的分配。由此可见，用能斯特分配律来研究主要元素分配是很困难的。

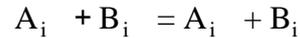
2. 几种分配系数

1) 简单分配系数简单分配系数 K_D 又称 Berthelot-Nernst 分配系数，它是能斯特分配定律的表征形式，即式中的 K_D 。它在特定的温度压力、特定的体系组成情况下为一常数，和微量元素在各相中的浓度无关，简单分配系数中包含了亨利常数。在地球化学中，当涉及固—熔，固—液，固—气相的微量元素分配系数时，总是指固相对其他相的分配，应用简单分配系数时，原则上要求研究体系的温度、压力不变，两相间达到热力学平衡和微量元素浓度为服从亨利定律的稀溶液。在实际计算中，可以用微量元素的重量百分浓度代替摩尔分数。

2) 复合分配系数 复合分配系数 K_C 由 Henderson 和 Kracek 导出，所以也称为 Henderson-Kracek 分配系数。

简单分配系数往往随体系成分的变化而变化，为了研究的方便，总是希望在物理化学条件确定的体系中分配系数能保持不变，尽可能减少体系组成变化对分配系数的影响，使得在自然界复杂体系条件下接近一个常数，复合分配系数在某种意义上可以弥补简单分配系数的这一不足。

复合分配系数是交换反应的分配系数，交换反应是指在平衡的二相之间微量元素与微量元素或者微量元素与某一称之为载体元素之间发生相互交换的一种化学反应。其通式有



该反应的平衡常数为 $a_j \cdot a_i / a_i \cdot a_j$ ，式中 a 为各组份的活度。

根据亨利定律可得

$$\frac{a_j \cdot a_i}{a_i \cdot a_j} = \frac{X_j \cdot X_i}{X_i \cdot X_j} \cdot \frac{K_{hj} \cdot K_{hi}}{K_{hi} \cdot K_{hj}}$$

令 $K_C = \frac{X_j \cdot X_i}{X_i \cdot X_j} = \left(\frac{X_i}{X_j} \right) / \left(\frac{X_j}{X_i} \right) = K_{D,i} \cdot K_{D,j}$

或者有

$$K_C = \left(\frac{X_i}{X_j} \right) / \left(\frac{X_j}{X_i} \right) \quad (5.5)$$

此即复合分配系数的表达式。这种分配系数反映了真实的交换过程，它受相的主要元素成分的影响远小于能斯特分配系数。但是复合分配系数需要对两种微量元素或对微量元素和载体元素进行准确测定，载体元素由于其浓度较高，还存在是否适合稀溶液的规律问题，比较复杂。因此复合分配系数在地球化学研究中尚未获得广泛应用。

3) 对数分配系数 对数分配系数 K 由 Doerner 和 Hoskings 提出，主要讨论晶体从液体（熔体）结晶时，微量元素在结晶相和液相间的分配关系。

一般说来，当晶体在熔体中生长到一定程度时，由于微量元素组份扩散速度的差异和结晶环境的变化，使得晶体内部和熔体中对应的微量元素组份不能保持平衡，平衡只在晶体表面和熔体间实现。那时只有短暂的平衡，局部的平衡，总体上的不平衡。根据式 (5.5) 可得

$$K = \left(\frac{X_i}{X_j} \right)_{\text{晶体表面}} / \left(\frac{X_i}{X_j} \right)_{\text{熔体}} \quad (5.6)$$

设 $X_{0,i}^L$ 和 $X_{0,j}^L$ 为结晶作用发生前原始熔体中两种微量元素的摩尔分数

X_i^S 和 X_j^S 为结晶过程中某时刻固相中两种微量元素的摩尔分数

dX_i^S 和 dX_j^S 为结晶过程中某时刻新形成的小晶层中两种微量元素的摩尔分数

根据定义，有

$$\frac{dX_i^S}{dX_j^S} = \frac{X_{0,i}^L \cdot X_i^S}{X_{0,j}^L \cdot X_j^S} \cdot K$$

对上式移项，并对其进行定积分，则有

$$\ln\left(1 - \frac{X_i^S}{X_{0,i}^L}\right) = K \cdot \ln\left(\frac{X_j^S}{X_{0,j}^L}\right) \quad (5.7)$$

或

$$\ln\left(1 - \frac{X_i^L}{X_{0,i}^L}\right) = K \cdot \ln\left(\frac{X_j^L}{X_{0,j}^L}\right) \quad (5.8)$$

这里, X_i^L 和 X_j^L 为结晶过程中某时刻液相中两种微量元素的摩尔分数

式 (5.7) 和 (5.8) 即为对数分配律, 实际上它反映了不平衡结晶过程的动力学效应, K 有时亦称瞬时分配系数。

如果结晶过程非常缓慢, 熔体和晶体始终保持平衡, 或者, 在晶体开始晶出的最初瞬间即当 $X_i^S / X_{0,i}^L$ 和 $X_j^S / X_{0,j}^L$ 趋于零时, $K = K_C$ 。可见复合分配系数或简单分配系数只是对数分配系数的一种极端情况。

对数分配律在研究诸如长石环带结构等晶体形成过程的动力学研究中应该是很有用处的, 但限于技术条件, 最近才开始进行工作。

4) 总分配系数 总分配系数 D 又称岩石分配系数, 它是用来讨论微量元素在作为矿物集合体的岩石和与之平衡的熔体之间的分配关系。在岩浆生成、演化的部分熔融和分离结晶过程中均涉及岩石与熔体间元素的分配问题。

岩石的总分配系数实际上是矿物的简单分配系数和岩石中矿物的百分含量乘积的代数和, 它可以表示为

$$D = \sum_{i=1}^n K_{D_i} \cdot W_i \quad (5.9)$$

其中 W_i 为每种矿物在集合体中所占的重量百分数, K_{D_i} 为每种矿物与熔体间的简单分配系数。

总分配系数在后面将要讨论的岩浆过程定量模型的计算中是一个非常重要的参数。

前三种分配系数提出相当早, 总分配系数大约在五六十年代提出。但分配系数真正用于内生地球化学研究应首先归功于著名地球化学家 P.W.Gast, 他于 1968 年提出元素的矿物/熔体分配系数概念、即在天然熔体结晶过程或天然物质熔融形成熔体过程中, 微量元素在晶出的矿物 (或在熔融过程中残留的矿物) 和残留体 (或熔融所形成的熔体) 之间的分配, 才使分配系数理论直接用于内生地球化学问题的讨论。分配系数的研究是微量元素地球化学研究中一个极为重要的问题。因为分配系数是受体系的总成分、温度、压力等多种因素控制, 它可以用不同方法获得微量元素的分配系数值, 因而分配系数的可靠性及准确程度、以及它如何随温压及组份变化情况是关系到判断由微量元素地球化学研究得出结论的正确与否的前提。

3. 分配系数的获得

分配系数的获得可分为两大类: 天然物质直接测定法和实验测定法。

天然物质测定法即斑晶—基质法。这种方法是对天然岩浆产物火山岩样品进行微量元素含量测定。火山岩中的斑晶代表熔体结晶过程中的固相, 基质代表岩浆液相, 根据斑晶矿物和基质中微量元素浓度比直接算出分配系数。表 5.1 是其中一例。

表 5.1 珍珠黑曜岩中褐帘石稀土元素的分配系数 (Eiooks, 1981)

元 素	褐帘石 (%)	玻璃 (ppm)	分配系数
La	4.92	60	820
Ce	10.45	165	635
Nd	3.47	75	463
Sm	0.41	20	205
Eu	108ppm	1.33	81
Gd	2590ppm	20	130
Tb	195ppm	2.75	71
Yb	87ppm	9.8	8.9
Lu	10ppm	1.3	7.7

斑晶基质法简单易行，它提供了在自然界所观察到的微量元素分配系数的近似范围，但测得的值变化较大，这种方法存在的主要问题是它假设了测定的岩石代表淬火平衡，但往往不全是这样，而且不知道淬火的温度，另外天然矿物中常有成分分带现象，给含量测定带来困难。

实验测定法可由二种方式进行。一种是按实验要求，人工合成不同成分的玻璃物质。其成分与天物物质相当，如玄武质、安山质、流纹质。另一种以天然岩石作为初始物质。实验方法测定分配系数对实验的条件控制要严格，一方面要保证产生充分满足分析所用的足够大晶体，另一方面要控制结晶程度，防止形成带状晶体。实验测定分配系数还有一个是否达到平衡的问题。

无论是天然物质测定还是实验测定，目前已积累了大量的资料，Henderson 等在其 1982 年出版的“无机地球化学”一书中列出了各种岩石中矿物与基质间的分配系数的变化范围和平均值，它们互相间的差别有时是相当大的。

4. 影响分配系数的因素

天然地质体系的化学组成、温度、压力、氧逸度及挥发份对分配系数都有重要影响。

1. 体系化学组成的影响 体系的化学组成对元素的分配系数起着举足轻重的作用，同一个元素在不同化学组成的体系中可有很不相同的分配系数。研究表明，硅酸盐熔体中 SiO_2 含量、即岩浆的酸（基）性程度对元素分配起重要作用。因为岩浆中 Si, O 分子的比例是硅酸盐熔体结构特征的指标，它决定了硅酸盐熔体的聚合程度。例如玄武质岩浆中石榴子石对重稀土的分配系数明显低于安山质岩浆中的石榴子石。在酸性岩浆中，由于 SiO_2 含量高，熔体结构紧密、聚合程度高，使某些重稀土甚至轻稀土的矿物/熔体分配系数远高于玄武质熔体中的分配系数，有的大于 1 而成为相容元素。

H_2O , Ca , Mg , Fe 等对分配系数也产生影响， H_2O 可使硅酸盐熔体 SiO_2 的聚合程度降低，导致分配系数下降， Ca , Mg , Fe 也可降低 Si/O 比，同样可降低聚合度、使分配系数降低。

Zielinski (1975) 研究了玄武岩中不同牌号斜长石与基质间各种稀土元素的分配系数，发现 Eu 的分配系数对斜长石的成分的依赖关系极为明显，斜长石牌号越大，Eu 的分配系数越小，而其他稀土元素的分配系数，在各种斜长石中几乎没有差别（见图 5.2）。该图还表明，同一种稀土元素，在同样

的玄武岩浆中，不同矿物间的分配系数相差可高达 4 个数量级，这也就是某些微量元素强烈的富集在某种矿物中的原因。

由此可见，体系的化学组成是影响分配的第一位因素，但要对这种影响进行定量的分析和校正是很困难的。这主要是缺乏关于各种多组份硅酸盐熔体和固体的有关活度和组成关系方面的资料。因此，当我们选用分配系数时，必须尽可能选择与所研究样品成分最接近的体系，如花岗岩就应选择流纹岩质岩浆体系的分配系数。

2) 温度的影响 温度对分配系数的关系比较明确，可直接由能斯特分配律导出。当热焓变化 H 为一常数时，分配系数与温度的倒数成线性相关，即

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H}{RT} + B \quad (5.10)$$

该式反映了简单分配系数和温度之间的定量关系，式 (5.10) 也是微量元素在平衡共存的矿物间的分配关系可作为地质温度计的理论依据，这在后面还要提到。

3) 压力的影响 当温度和组成不变时，压力对于分配系数的影响可以表示为：

$$\left(\frac{\partial \ln K_D}{\partial p} \right)_{T,X} = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (5.11)$$

其中 V 是微量元素分配的化学反应方程式中产物和反应物之间的摩尔体积差。对于固—固相和固—液相体系， V 一般是很小的，因而压力对分配系数的影响没有温度那样显著。一般说压力和温度对分配系数的影响是相反的，在某种程度上可以互相抵消。地质压力计也是基于微量元素分配和体积变化这一关系的。

Green (1983) 用天然玄武岩、安山岩和流纹岩进行了压力对稀土元素分配的实验研究，发现在 7.5 ~ 30kb 条件下稀土元素的分配系数随压力增加而增加、轻稀土的增加大于重稀土。这说明高压下稀土元素不易进入硅酸盐熔体相。但这种变化对于不同组份是很不一致的。

4) 其他因素的影响 第一过渡族元素在熔体中处于四面体和八面体位置。而在结晶的镁铁矿物中均处于八面体位置。因此岩浆结晶时这些微量元素在固—液相间的分配实际上是它们在岩浆八面体、四面体和晶体八面体之间的分配。各金属离子进入晶格时的热焓的变化与其八面体择位能有关，从而影响分配系数。Mn, Co, Ni 在橄榄石/玄武岩熔体间的择位能依次升高，其 K_D 也依次升高。

氧逸度能改变变价元素的价态，导致分配系数的变化，当元素价态改变时，晶体内电荷的平衡靠另一离子的电价补偿，使晶格产生变形，从而影响元素的迁移和分配。可以利用变价元素的分配来了解体系的氧逸度。

晶体在熔体相中的晶出速度、熔体相中挥发份的多少和挥发份的组成都在不同程度上影响分配系数。

由此可见，微量元素的分配系数在不同的物理化学环境下可以有很大的不同。前述关于相容元素和不相容元素的分类也只是相对的，在岩浆演化过程中平衡矿物组合可以明显发生改变，在熔融过程中某些矿物被耗尽，在结

晶过程中原先晶出的矿物可以停止晶出，新的矿物相可以出现。这些均能使某种元素从相容变为不相容，或从不相容变为相容。Sr 在超基性成分熔体中结晶时属不相容元素，但当熔体中大量析出斜长石时它是相容元素。K 在岩浆结晶矿物中包含大量云母、角闪石或钾长石时，为相容元素，其他场合下是不相容元素。前述大离子亲石元素作为不相容元素是指在地幔岩浆演化过程中所包含的主要矿物（橄榄石、辉石、尖晶石、石榴石等）和熔体之间的分配而言的。只有对微量元素分配系数在不同情况下的属性有正确的理解，才可能把微量元素作为地质作用示踪元素去合理地追索和判断地球化学过程。

5.3 岩浆过程中微量元素分配的定量模型

岩浆过程是指岩浆起源、形成、演化和固结成岩的一系列作用。部分熔融是形成岩浆的最重要途径，而引起岩浆成分发生变化主要是分离结晶作用、混染和混合作用。无论上述何种作用均涉及结晶固相和熔体相的共存，微量元素在结晶固相和熔相的分配系数代表了共存相中微量元素的浓度的变化趋势。当分配系数大于1时，元素在固相中富集，即在部分熔融时易保存在残余固相中，在分离结晶时易进入结晶相。当分配系数小于1时，正好相反。因此，利用微量元素分配的这一特点和共存相中的浓度关系就可以从数值上来模拟估算岩浆生成演化过程中的有关参数，如部分熔融程度、分离结晶程度、残留固相或分离相的组成等。我们把这种估算称为定量模型。经过许多学者的努力，特别是 Gast (1968) 利用瑞利方程建立了分离结晶作用的定量模型，以及 Shaw (1970) 根据质量平衡原理提出的部分熔融作用的定量模型，他们开创性的工作，为岩浆过程中微量元素分配的各种定量模型的建立奠定了基础。

5.3.1 部分熔融作用定量模型

1. 批式部分熔融 (Batch partial melting)

批式熔融讨论的是这样一种过程：在整个部分熔融过程中，熔体和残余固相发生连续的再平衡，直到熔体析出。或者一定质量的熔体和残余固体在它们彼此分离的最终时刻，整体上保持固/熔相的热力学平衡。这种关系可以形象地表示在图 5.3 上。

我们设：F 为固相部分熔融的程度（百分数）

C_S 为固相中某微量元素的初始平均浓度

C_L 为固相熔融到 F 时熔体相中该微量元素的平均浓度

C_{RS} 为固相熔融到 F 时残余固相中该元素的浓度

D_{RS} 为残余固相和熔体相之间的总分配系数

$$D^{RS} = \sum_{i=1}^n K_D \cdot X^{RS} \quad (5.12)$$

这里 X^{RS} 为残余固相中 相（矿物）的重量分数

K_D 为微量元素在 相和熔体相之间的分配系数

根据质量平衡原理有

$$C^S = C^L \cdot F + C^{RS} (1-F) \quad (5.13)$$

根据分配系数定义有

$$C^{RS} = C^L \cdot D^{RS} \quad (5.14)$$

将式 (5.14) 代入式 (5.13)，整理可得

$$C^L = \frac{C^S}{[D^{RS} + (1-D^{RS}) \cdot F]} = \frac{C^S}{[F + (1-F) \cdot D^{RS}]} \quad (5.15)$$

$$C^{RS} = C^L \cdot D^{RS} = \frac{C^S \cdot D^{RS}}{[F + (1-F) \cdot D^{RS}]} \quad (5.16)$$

式 (5.15) 和 (5.16) 代表了批式熔融条件下熔体相和残余固相微量元素浓

度的表达式。如果在研究中能识别属于熔体相和残余固相的岩石，就可依照上述二式解出初始固相微量元素浓度和固相部分熔融的程度。

在更多的场合下，或者我们发现的是作为初始固相的岩石。这时，需要确立初始固相和熔体之间的相互关系。这是地球化学中经常涉及和感兴趣的问题，分二种情况讨论。

第一种情况称为实比 (modal) 熔融。在实比熔融时，初始固相中的各矿物相以原组成比例进入熔体相。这样，初始固相和残余固相中各矿物相的重量分数不变，也就是说，初始固相和熔体相的总分配系数 D^{RS} ，残余固相和熔体相的总分配系数 D^S ，和进入熔体相中的固相和熔体相的总分配系数 P 三者相同。这里

$$P = \sum_{i=1}^n K_D^{iL} \cdot X_i^L$$

其中 X_i^L 为进入熔体相的固相在熔体相中所占的重量分数。

$$\text{因此有} \quad X^S = X^{RS} = X^L \quad (5.17)$$

$$D^S = D^{RS} = P \quad (5.18)$$

X^S ， X^{RS} ， X^L 分别为初始固相，残余固相和进入熔体相的某矿物相的重量分数。

这是一种理想的熔融过程，实际上自然界是很少存在的，只是一种近似。较其他熔融模式，它的应用要广泛得多。

可以根据式 (5.15) 和式 (5.16) 直接得到：

$$C^L = \frac{C^S}{[F + (1-F) \cdot D^S]} \quad (5.19)$$

$$C^{RS} = \frac{C^S \cdot D^S}{[F + (1-F) \cdot D^S]} \quad (5.20)$$

第二种情况称为非实比 (nonmodal) 熔融，这时，岩石中各矿物相以与组成不同的比例进入熔体相，式 (5.17) 和式 (5.18) 不成立。但我们可以把初始固相和熔体相间分配系数看成二部分，一部分为进入熔体相的固相和熔体相间的分配系数，另一部分为残余固相和熔体相间的分配系数。同样根据质量平衡原理

$$D^S = P \cdot F + D^{RS} (1-F) \quad (5.21)$$

$$D^{RS} = (D^S - P \cdot F) / (1-F) \quad (5.22)$$

将式 (5.22) 代入式 (5.13)，整理可得

$$C^L = \frac{C^S}{[D^S + (1-P)F]} \quad (5.23)$$

$$C^{RS} = C^L \cdot D^{RS} = \frac{C^S}{(1-F)} \cdot \frac{(D^S - PF)}{[D^S + (1-P)F]} \quad (5.24)$$

式 (5.15)，(5.16)，(5.19)，(5.20)，(5.23)，(5.24) 表示了批式熔融状态微量元素在熔体相、残余固相、初始固相的浓度和部分熔融程度等之间的关系，式 (5.23) (5.24) 是基本的，其他四式是实比熔融时的特例。

非实比熔融更接近自然界实际熔融过程。由于各矿物相难熔程度的不

同，在原岩发生部分熔融时，总是以不同的比例进入熔体。另外当熔融过程中发生某矿物相全部熔融而消失时，固相中各矿物相比例自然发生变化。但不管在什么情况下，它们的分配关系总是遵循质量平衡原理(见式 5.21)的。对于以某矿物相消失为一阶段的部分熔融，可以概略估计该阶段的最大或最可能的部分熔融程度。

$$F = X^S / X^L \quad (5.25)$$

批式实比熔融时微量元素在熔体中的浓度与部分熔融程度和总分配系数的关系可由图 5.4 表示。由图可见，当部分熔融程度很低时，微量元素在熔体中的富集和贫化最显著，随着 F 的增大，这种富集和贫化的程度下降，当岩石全熔时，熔体中元素浓度和母岩中该元素的浓度完全一致。这类熔融过程微量元素富集和贫化的极限值趋向于 1/D。

2. 连续分离熔融 (Continuous fractional melting)

连续分离熔融是部分熔融中的蒸馏过程。只要一产生小量的熔体，它就立即脱离固相。连续分离熔融只是微区和表面的平衡。离去的熔体可以聚集在某处，成为一个岩浆源。设：W 为初始固相的总重量，它由各矿物相构成：

$$W = \sum_{j=1}^n W_j$$

固相中各矿物相重量分数为 X^1, X^2, \dots 有

$$\sum_{j=1}^n X^j = 1, X^j = W^j / W$$

固相中所讨论的某微量元素的重量为 w，则其在固相中的浓度为

$$C^S = w / W$$

分离熔融某时刻，进入熔体相的总重量为 L，则该时刻的部分熔融程度 $F = L / W$ 进入熔体相的各矿物相重量分数为 P^1, P^2, \dots 进入熔体相中某微量元素的重量为 l，在熔融的某时刻，和固相达到平衡的、新生成的熔体相中某微量元素的浓度根据定义有

$$C^L = C^{RS} / D^{RS}$$

同时 $C^{RS} = w^{RS} / W^{RS} = (w - l) / (W - L)$

$$\text{所以 } C^L = \frac{(w - l)}{(W - L)} \cdot \frac{1}{D^{RS}} \quad (5.26)$$

另一方面，微量元素在某时刻熔体相中的瞬时浓度可表示为增量之比，即 $C_L = dl / dL$

代入式 (5.26) 有

$$\frac{dl}{dL} = \frac{1}{D^{RS}} \cdot \frac{(w - l)}{(W - L)} \quad (5.27)$$

分二种情况讨论。

(1) 实比熔融时，将式 (5.27) 换成

$$\frac{dl}{w - l} = \frac{1}{D^S} \cdot \frac{dL}{W - L} \quad (5.27)$$

对上式进行定积分，且 D^S 在过程中不变。

$$\text{有 } \ln \frac{w - l}{w} = \frac{1}{D^S} \cdot \ln \frac{W - L}{W}$$

两边同减 $\ln \frac{W-L}{W}$ ，则

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{w-1}{W-L} / \frac{w}{W} \right) &= \left(\frac{1}{D^S} - 1 \right) \cdot \ln \frac{W-L}{W} \\ C^{RS} / C^S &= (1-F)^{\left(\frac{1}{D^S}-1\right)} \\ C^{RS} &= C^S \cdot (1-F)^{\left(\frac{1}{D^S}-1\right)} \end{aligned} \quad (5.28)$$

$$C^L = C^{RS} / D^S = \frac{C^S}{D^S} (1-F)^{\left(\frac{1}{D^S}-1\right)} \quad (5.29)$$

式 (5.28) (5.29) 称为瞬时固、熔相的浓度表达式。

如果每一分从固相中分离出来的熔体都聚集在一个地方，构成岩浆房，则当固相熔融到 F 时该岩浆房中微量元素的丰度为熔体相平均浓度，可表示为

$$\begin{aligned} \bar{C}^L &= \frac{1}{F} \int_0^F \frac{C^S}{D^S} (1-F)^{\left(\frac{1}{D^S}-1\right)} dF \\ &= \frac{1}{F} \cdot \frac{C^S}{D^S} \cdot \left[\frac{(1-F)^{\frac{1}{D^S}}}{\left(\frac{1}{D^S} - 1 + 1\right)} \right]_0^F \\ &= C^S \cdot \frac{1}{F} \left[1 - (1-F)^{\frac{1}{D^S}} \right] \end{aligned} \quad (5.30)$$

某些学者将式 (5.29) 所表示的熔体相中微量元素浓度模型称为分离熔融，而将式 (5.30) 所表示的模型称为收集熔融或聚集熔融。

(2) 非实比熔融时，由 (5.22) 式

$$D^{RS} = \frac{D^S - PF}{1-F} = \frac{W \cdot D^S - WPF}{W - WF} = \frac{W \cdot D^S - PL}{W - L} \quad (5.31)$$

代入式 (5.27) 有

$$\frac{dl}{DL} = \frac{w-1}{W \cdot D^S - PL}$$

对上式变换，并进行定积分。当 P 不变时，可得

$$\ln = \left(\frac{w-1}{w} \right) = \frac{1}{P} \cdot \ln \left(\frac{W \cdot D^S - PL}{W \cdot D^S} \right) = \frac{1}{P} \ln \left(1 - \frac{PF}{D^S} \right) \frac{w-1}{w} = \left(1 - \frac{PF}{D^S} \right)^{1/P}$$

因为

$$\frac{w-1}{w} = \frac{(w-1)(W-L)}{w/L} \cdot \frac{w-1}{w} = \frac{C^{RS}}{C^S} \cdot (1-F)$$

$$\text{所以 } C^{RS} = C^S \cdot \frac{1}{1-F} \cdot \left(1 - \frac{PF}{D^S} \right)^{1/P} \quad (5.32)$$

$$\begin{aligned}
C^L &= C^{RS} / D^{RS} = C^S \cdot \frac{1}{1-F} \cdot \left(1 - \frac{PF}{D^S}\right)^{1/P} / \frac{(D^S - PF)}{(1-F)} \\
&= C^S \cdot \frac{1}{D^S} \cdot \left(1 - \frac{PF}{D^S}\right)^{\left(\frac{1}{P}-1\right)} \quad (5.33)
\end{aligned}$$

式 (5.32) (5.33) 称为非实比熔融时固熔相的浓度表达式。累加的平均熔体相浓度 (收集熔融) 公式为

$$\begin{aligned}
\bar{C}^L &= \frac{1}{F} \int_0^F \frac{C^S}{D^S} \left(1 - \frac{PF}{D^S}\right)^{\left(\frac{1}{P}-1\right)} dF \\
&= -\frac{C^S}{F} \left(1 - \frac{PF}{D^S}\right)^{1/P} \Big|_0^F \\
&= \frac{C^S}{F} \left[1 - \left(1 - \frac{PF}{D^S}\right)^{1/P}\right] \quad (5.34)
\end{aligned}$$

图 5.5 对比了在实比熔融时批式熔融、分离熔融和收集熔融三种不同熔融模型中熔体微量元素富集和贫化的情况。当 D^S 小于 1 时, 分离熔融 F 又较低时, 分离熔融能引起浓度的极大增加, F 较高时, 分离熔融的富集程度不及批式熔融和收集熔融。当 D^S 大于 1 时, 微量元素的贫化以收集作用最为显著。

3. 多步熔融 (Multistep melting)

发生多步熔融时, 第一次熔融后的残余固相即为第二次熔融的初始固相, 其余依次类推。该模型主要是考虑到在熔融时由于矿物相的消失等引起的残留相不同阶段总分配系数的不同而提出的, 它可以省去定量模型估计时 P 值的确定。这里只讨论批式熔融的情况。

设 j 为部分熔融的次数

F_j 为经历了 $j-1$ 次后第 j 次熔融残留固相的部分熔融程度

D_j^{RS} 为第 j 次熔融时残留固相的总分配系数, 则第 n 次熔融时熔体相微量元素浓度为

$$C_n^L = C^S \cdot \frac{\prod_{j=1}^{n-1} D_j^{RS}}{\prod_{j=1}^{n-1} \left[D_j^{RS} + (1 - D_j^{RS}) \cdot F_j \right]} \quad (5.35)$$

其中 $\prod_{j=1}^n$, 中 $\prod_{j=1}^{n-1}$ 分别表示 1 到 n 和 1 到 $n-1$ 项的乘积。

残余固相浓度为

$$C_n^{RS} = C^S \cdot \prod_{j=1}^{n-1} \left(\frac{D_j^{RS}}{D_j^{RS} + (1 - D_j^{RS}) \cdot F_j} \right) \quad (5.36)$$

各阶段累计熔体相平均浓度 (若从第 k 次到第 n 次)

$$\bar{C}^L(k \sim n) = \sum_{j=k}^n \bar{C}_j^L$$

$$\text{其中 } W_j = \frac{W_j}{\sum_{j=k}^n W_j}$$

即 W_j 为第 j 阶段熔体占总熔体的重量份数。

4. 带状熔融或区域熔炼 (Zone refining)

带状熔融类似于工业生产中从金属中排除有害杂质、提纯金属的区域熔炼工艺。常用于地幔源岩浆迁移时与地幔围岩反应的部分熔融过程。在相当高的温压条件下，向上运移的岩浆与顶部地幔物质相互反应，使地幔围岩熔融，同时在岩浆底部有晶体析出并沉淀。结晶过程可释放结晶潜热，熔融过程需要补充热能。岩浆体的顶底的两种作用之间达到总的热平衡，岩浆可以在没有损耗热能的条件下上升，即所谓的绝热底辟上升。在这一过程中，不相容元素进入熔体，相容元素进入沉淀的结晶相。这样不断的熔融上移和不断的结晶沉淀使岩浆内不相容元素不断地富集，而相容元素则在固相（地幔壁围岩和结晶相）中富集，等于在岩浆中提纯了不相容元素，固相中提纯了相容元素。

带状熔融的定量模型由 Harris (1974) 提出。熔体中微量元素浓度可表示为

$$C^L = C^S \left[\frac{1}{D^S} - \left(\frac{1}{D^S} - 1 \right) \cdot e^{-ND^S} \right] \quad (5.37)$$

式中 N 为给定体积的熔体通过等体积的固体的倍数。或者对于较规则熔体 $N=A/L$ ， A 为熔融带复盖的距离，即熔体迁移的距离， L 为熔融带本身长度， N 又称带长数目。当 N 较大时，或 e^{-ND^S} 趋于零时，达到微量元素在熔体中的最大富集（不相容元素）和贫化（相容元素）。此时 $C^L/C^S=1/D^S$ 。对于合理的应用带状熔炼模型，要求沿熔融带地幔围岩的 C^S 保持不变，进入熔体中的固体体积等于结晶了的熔体体积以及熔体和下沉的结晶固体之间保持平衡。

5. 不一致熔融 (Incongruent melting)

不一致熔融是指某一结晶相当温度升高时它并不直接熔出该结晶相熔体，而是变为另一固相和熔体，这时熔融形成的液相和原来的固相成分不一致。如钾长石在升高温度到 1150 时可不一致熔融产生固相白榴石和熔体相的 SiO_2 。这时需对分配系数进行修正。

假定 a 相为不一致熔融化合物，发生不一致熔融时可生成 b, c 固相和熔体相 L ，即

$$a = b + c + L$$

各相不一致熔融产物的比例（分数）应服从

$$Y^b + Y^c + Y^L = 1$$

固相岩石中有 $X^a, X^b, X^c, X^d, \dots$ 等固相，则进入熔体的各固相矿物的比例为 $X^a, X^b, X^c, X^d, \dots$ 。同样

$$X^a + X^b + X^c + X^d + \dots = 1$$

Herlogen 和 Gi j bels (1976) 提出在不一致熔融时进入熔体的固相和熔体相间的总分配系数的 Q 表达式为

$$Q = P + \frac{X^a}{Y^L} \left(K_D^{a/L} - Y_D^{a/L} - Y^b K_D^{b/L} - Y^c K_D^{c/L} \right) \quad (5.38)$$

将 Q 值代入式 (5.32), (5.33) (5.34) 就分别构成了在不一致批式熔融、分离熔融和收集熔融模型下微量元素的液相浓度表达式。5.3.2 分离结晶作用定量模型

1. 平衡分离结晶作用

平衡分离结晶作用是指当矿物从熔体中结晶时, 矿物晶体与熔体自始至终保持化学平衡, 产生的矿物晶体成分均一, 没有分带性。然后, 形成的矿物晶体相与熔体相发生分离, 可以是熔体相的上逸, 亦可以是晶体相下沉。平衡分离结晶作用实际上是批式部分熔融的逆过程, 前者是由熔体相转变成固相的过程, 后者则是由固相转变为熔体相的过程, 由于固熔相之间始终保持热力学平衡, 因而原则上批式熔融中微量元素的分配规律, 同样适用于平衡分离结晶作用, 即二者遵循同一规律, 浓度方程的表达式完全一致, 但符号和含义有所不同。

设 f 为残余岩浆占原始岩浆的分数, 则 $1-f$ 结晶相占原始岩浆的分数, 即结晶作用程度

C^L 为原始熔体中微量元素初始浓度

C^{RL} 为残余熔体中微量元素浓度

C^S 为分离结晶相 (若干矿物相) 中微量元素平均浓度

D^S 为分离结晶相与熔体相间的总分配系数

平衡分离结晶作用的定量模型为

$$C^{RL} = \frac{C^L}{f + (1-f)D^S} = \frac{C^L}{D^S + (1-f)D^S} \quad (5.39)$$

$$C^S = C^{RL} \cdot D^S = \frac{C^L \cdot D^S}{f + (1-f)D^S} \quad (5.40)$$

上二式和式 (5.19) 和 (5.20) 极相似, 出现 C^{RL} 和 f 的指分离结晶作用, 而出现 C^{RS} 和 F 的为批式熔融作用。

2. 连续分离结晶作用

和连续分离熔融一样, 连续分离结晶是一种瑞利蒸馏过程, 一旦少量结晶相形成, 它即脱离熔体。

设原始岩浆各种组份的总摩尔数为 N_0 , 分离结晶作用中某时刻岩浆的摩尔数为 N , 则

$$f = N/N_0$$

原始岩浆中某微量元素的总摩尔数为 Y_0 , 分离结晶某时刻残余岩浆中微量元素的摩尔数为 Y , 当有少量 dN 岩浆结晶时, 有少量 dY 微量元素析出, 此时晶体中微量元素浓度为 dY/dN , 而残余岩浆中微量元素浓度为 $(Y-dY)/(N-dN)$, 考虑 dY 和 dN 为无限小量, 浓度可近似地为 Y/N 。根据分配系数定义

$$\frac{dY}{dN} = D^S \cdot \frac{Y}{N}$$

假定结晶过程中矿物相组成及比例不变, D^S 为一常数, 对上式取定积分

$$\ln\left(\frac{Y}{Y_0}\right) = D^S \ln\left(\frac{N}{N_0}\right)$$

$$\ln\left(\frac{Y/N}{Y_0/N_0}\right) = (D^S - 1)\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = (D^S - 1)\ln f$$

$$C^{RL}/C^L = fD^S - 1 \quad (5.41)$$

所以 $C^{RL} = C^L \cdot fD^S - 1 \quad (5.41)$

即 $C^S = D^S \cdot C^L \cdot fD^S - 1 \quad (5.42)$

这里 C^S 称为分离结晶相中微量元素的瞬时浓度，在结晶作用不同阶段，结晶相中的浓度是在不断变化的。这就是在矿物中出现的成分分带的原因之一。对于分离结晶作用进行到 f 时结晶固相的平均浓度为：

$$\bar{C}^S = \frac{1}{f-1} \int_1^f D^S \cdot C^L \cdot fD^{S-1} df$$

$$= \frac{1}{f-1} D^S \cdot C^L \cdot \left. \frac{fD^S}{D^S} \right|_1^f$$

$$= C^L \cdot \frac{(1-f^{D^S})}{1-f} \quad (5.43)$$

平衡分离结晶作用和连续分离结晶作用中残余熔体中微量元素浓度和 f 的关系仍可用图 5.4 来说明。由图可知，对 $D^S < 1$ 的微量元素，它们在熔体中的浓度变化比较接近，随着残余岩浆的减少，微量元素得到不断的富集，富集的程度，分离结晶作用要比平衡结晶作用显著，特别是在残余熔体量较低时。对 $D^S > 1$ 的相容微量元素，它们在结晶过程中会不断地贫化，但连续分离结晶作用在残余熔体中造成的相容元素贫化作用远比平衡分离结晶作用迅速、显著。

3. 多阶段分离结晶作用

上面两种结晶作用模型都要求在结晶过程中矿物相组成不变，即 D^S 为一常数。由于物理化学环境的不同，岩浆结晶过程中矿物相组成会发生比例上的变化，或者有原先结晶相停止析出，而产生新的矿物相。这就是所谓多阶段分离结晶作用，每一个阶段以不变的 D^S 为特征。让我们讨论多阶段结晶作用后残余熔体中微量元素浓度变化情况。

对第一阶段，残余熔体中微量元素浓度为

$$C_1^{RL} = C^L \cdot f_1^{D_1^S - 1}$$

对第二阶段，

$$C_1^{RL} = C^L \cdot f_1^{D_1^S - 1} \cdot \left(\frac{f_2}{f_1}\right)^{D_2^S - 1} = C^L \cdot f_1^{D_1^S - D_2^S} \cdot f_2^{D_2^S - 1}$$

于是，对第 n 阶段

$$C_n^{RL} = C^L \cdot f_1^{D_1^S - D_2^S} \cdot f_2^{D_2^S - D_3^S} \cdot \dots \cdot f_n^{D_n^S - 1} \quad (5.44)$$

这里， f_1, f_2, \dots, f_n 是指对原始岩浆而言的各阶段的残余岩浆分数。而不是一般意义上的 n 对 $n-1$ 阶段的残余岩浆分数。

如果我们可以确认属于各个阶段分离结晶的固相矿物，并测得其微量元素，当 C^L 已知时，便可解出各阶段的 f 值。

4. 流体相同时逸出的分离结晶作用

这是指在分离结晶过程中伴随固体析出有流体相逸出的过程。因为流体相在固相中的溶解度比岩浆中的要低得多，流体相逸出时会携带可溶性元素，使过程中的 D^S 发生变化，所以必须对其进行校正，校正后的值 D^S 为

$$D_C^S = D^S + \sum_{i=1}^n K_{Di}^{f/L} \cdot G_i \quad (5.45)$$

其中 $K_{Di}^{f/L}$ 为微量元素在某流体相 i 和熔体之间的分配系数； G_i 为元素在该流体相的溶解度

这个修正公式是由 Allegre 等 (1977) 根据 Holland 的有关资料提出的。

5.3.3 混合作用定量模型

混合作用，或混染作用，在一般意义上两者是一致的，指二种以上不同组成物质的混合。从特殊意义上讲，混染是指原始岩浆吸收了外界固态物质（围岩）而使自身成分发生变化的作用，混合则是指岩浆吸收了外界熔体而使自身成分发生变化的一种作用。利用微量元素的定量混合模型探讨岩浆的形成和演化有着广泛的应用。

1. 简单混合

它所描述的是来自两个不同原始岩浆的微量元素的完全混合。其方程为

$$C^L = C_1^L \cdot \quad + C_2^L \cdot (1 - \quad) \quad (5.46)$$

式中 C_1^L 和 C_2^L 分别为混染岩浆和被混染岩浆中微量元素浓度、 \quad 为混染岩浆所占的比例。

2. 分离结晶作用前或后的混合作用

对于分离作用前的混合方程

$$C^L = [C_1^L \cdot \quad + C_2^L \cdot (1 - \quad)] \cdot f^{D^S-1} \quad (5.47)$$

对于分离作用后的混合方程

$$C^L = C \cdot f^{D^S-1} \cdot \quad + (1 - \quad) \cdot C_2^L \quad (5.48)$$

3. 岩浆房补充的混合作用模型用来描述地幔岩部分熔融所形成的岩浆进入有分离结晶作用的岩浆房的作用，实际上它是描述同时发生岩浆混合作用和分离结晶作用的。定量方程为

$$C^{RL} = \left(C_1^L \cdot f_1^{D_1^S - D_2^S} \Lambda f_n^{D_n^S - 1} \right) + (1 - \quad) \cdot C_2^L \cdot f^{D^S-1} \quad (5.49)$$

Allegre 等 (1978) 还给出许多类似的混合作用模型。4. 同化混染分离结晶混合作用模型用来描述岩浆边发生分离结晶作用，边融化围岩，使围岩由固相变为熔体相的一种综合模型。是由 Depaolo (1981) 提出的，称为 AFC (Assimilation and Fractional Crystallization) 模式。它给出了分离结晶作用的不同阶段，残余岩浆中微量元素浓度的变化关系式。

设 M_m 为所研究的岩浆总质量；

μ 为岩浆中微量元素总质量；

C_m 为岩浆中微量元素的浓度；

C_a 为围岩中微量元素的浓度；

\dot{M}_c 为单位时间内岩浆分离结晶生成的固相质量， $M_c = dM_c / dt$ ；

\dot{M}_a 为单位时间内岩浆同化围岩的质量， $M_a = dM_a / dt$ ；

D 为微量元素固熔相的总分配系数；
根据所设参数的物理意义，可以得到下列三个微分方程

$$\frac{d\mu}{dt} = M_a \cdot C_a - M_C \cdot C_m \cdot D \quad (5.50)$$

$$\frac{d\mu}{dt} = \frac{d(M_C \cdot C_m)}{dt} = C_m \cdot \frac{dM_m}{dt} + M_m \frac{dC_m}{dt} \quad (5.51)$$

$$\frac{dM_m}{dt} = M_a - M_C \quad (5.52)$$

合并上述三式可得

$$\frac{dM_m}{dt} = \frac{M_a}{M_m} (C_a - C_m) - \frac{M_C}{M_m} (D-1) \cdot C_m \quad (5.53)$$

这是 AFC 模式的基本方程。一般情况下是无法得到其解的，我们来求特殊情况下的解

(1) 当 $M_a = M_b$ ，即固熔相互转换的数量相等。同时 $M_m = \text{常数}$ ，岩总质量不变。这时，方程变为

$$\frac{dM_m}{dt} = \frac{M_a}{M_m} (C_a - DC_m) = \frac{D}{M_m} \left(\frac{C_a}{D} - C_m \right) \cdot \frac{dM_a}{dt} \quad (5.54)$$

在 C_a 和 D 是常量时，对 C_m 积分得：

$$C_m = \frac{C_a}{D} \left[1 - \exp\left(-\frac{DM_a}{M_m}\right) \right] + C_m^0 \cdot \exp\left(-\frac{DM_a}{M_m}\right) \quad (5.55)$$

其中 C_m^0 是岩浆初始浓度， M_a 是进入岩浆的围岩总质量。该方程表示了残余岩浆中元素浓度和混染围岩质量之间的关系，在最初时刻， $C_m = C_m^0$ ，当极大混染时 $M_a/M_m \rightarrow \infty$ ，这时 C_m 等于 C_a/D (图 5.6)。这种关系表明，岩浆分离结晶作用和围岩同化混染作用速率相等时，残余岩浆中微量元素浓度并不随围岩浓度改变，即使围岩中微量元素浓度 C_a 要比岩浆中 C_m 低，只要微量元素的 $D < C_a/C_m^0$ ，残余岩浆中微量元素将会增加，反过来亦是如此。这就是它和一般混合作用的差别。

图 5.6 AFC 模式中岩浆元素浓度和围岩混染质量关系示意

(2) 当 $M_a < M_C$ ， $M_a < M_C$ 且 $M_a/M_C = r$ 为一常数时，这种状况更符合实际，它最终导致分离结晶作用终止。

这时方程式 (5.53) 可改写成

$$\frac{dC_m}{d \ln f} = \frac{r}{r-1} \cdot C_a - ZC_m \quad (5.56)$$

其中 $Z = \frac{r+D-1}{r-1}$ ， $f = M_m/M_m^0$

M_m^0 为岩浆初始质量

变量 t 已被改成 f ，因为

$$\begin{aligned} d \ln f &= dM_m/M_m = (M_a - M_C) dt / M_m \\ &= (r-1) \cdot M_C dt / M_m \end{aligned} \quad (5.57)$$

对方程式 (5.56) 积分得

$$C_m = C_m^0 \left[f^{-Z} + \left(\frac{r}{r-1} \right) \cdot \frac{C_a}{Z C_m^0} (1 - f^{-Z}) \right] \quad (5.58)$$

该式表示了在 $r < 1$ 时岩浆中微量元素浓度是如何随残余岩浆份数 f 而改变的。

对于强不相容元素, $D \ll 1$, 故 $Z \ll 1$, 如果 f 很小时, 方程式 (5.58) 可近似简化成

$$C_m / C_m^0 \approx f^{-1} \cdot \left[1 - \frac{C_a}{C_m^0} \cdot \frac{r}{(r-1)} \right] \quad (5.59)$$

式 (5.59) 可以和单纯的分离结晶作用模型相比, 当 $r = 0$ 时, 它和简单分离结晶作用模型相同。

对于中等不相容元素, 如果 $r + D \ll 1$, 则 $Z \ll 0$, $f^{-Z} \approx 1 - Z \ln f$, 式 (5.58) 可简化成

$$C_m / C_m^0 = 1 + \left(\frac{r}{r-1} \right) \frac{C_a}{C_m^0} \cdot \ln f \quad (5.60)$$

对于相容元素, $D > 1$, 当 r 较小时, Z 是一个很大的负数, 一旦 $f^{-Z} \ll 1$ 时, 方程式 (5.58) 可简化成

$$C_m = \frac{r \cdot C_a}{r + D - 1} \quad (5.61)$$

这时, 残余熔体中相容元素的浓度与岩浆初始浓度 C_m^0 和残余岩浆份数 (分离结晶程度) f 无关, 仅取决于 r , D 和 C_a , 接近一常值。

图 5.7 为 $r = 0.2$ 时, 不同 D 值的微量元素在不同 C_m / C_m^0 时随 f 值的变化情况。图中对比了简单分离结晶作用。由图 5.7 可知, 当 $D \ll 1$ (Rb, U, Th) 时, 随分离结晶程度增加; AFC 模式

中残余熔体内微量元素浓度较分离结晶作用中浓度富集。当 $D > 1$ 时, 残余熔体内相容元素将发生亏损, 随分离结晶程度加强 (f 变小), 这种亏损将达到一个极限, 所以在有混染作用发生, 并且分离结晶程度较大时, 利用相容元素的亏损来判别分离结晶作用程度是不可行的。

5. 通用二元混合方程

Vollmer (1976) 和 Langmuir 等 (1978) 先后给出了二元混合体系微量元素浓度的通用表达式。该式理论上可适用于任何元素和同位素。对任何一个二组份混合体系, 其方程为

$$Ax + Bxy + Cy + D = 0 \quad (5.62)$$

其中 x, y 是横坐标、纵坐标的变量, 可以是元素或元素的比值。如我们任意选定 Q, P, a, b 四种元素, 则该方程在以 Q/a 和 P/b 为坐标的图解中构成双曲线方程, 如图 5.8 所示。A, B, C, D 为有关系数。

图 5.8 通用二元混合的图解表示法

(a), (b) 表示两种混合端元不同位置时的情况。图中沿曲线的数字是双曲线方程的曲率 $\cdot r=1$ 时, 混合曲线为一条直线 (据 Langmuir 等, 1978) 当两个坐标都用元素比值时, 方程系数为 $A = a_2 b_1 y_2 - a_1 b_2 y_1$

$$B = a_1b_2 - a_2b_1, r = a_1b_2/a_2b_1$$

$$C = a_2b_1x_1 - a_1b_2x_2$$

$$D = a_1b_2x_2y_1 - a_2b_1x_1y_2$$

其中 x_i, y_i ($i = 1, 2$) 为数据点的坐标值, a_i 为 y_i 的分母值, b_i 为 x_i 的分母值, r 为与系数 B 有关的数值, 反映了混合双曲线方程的曲率, 是两组份间曲率的函数。当 $r = 1$ 时为直线方程。

当二个坐标中一个为元素比值, 另一个为元素时, 如设 x 轴为元素, 则 $b = 1$, 这时:

$$A = a_2y_2 - a_1y_1$$

$$B = a_1 - a_2 \quad r = a_1/a_2$$

$$C = a_2x_1 - a_1x_2$$

$$D = a_1x_2y_1 - a_2x_1y_1$$

当 $r = 1$ 时, 仍为一条受 B 控制的双曲线, 当二个坐标均为元素时, $a = b = 1$,

$$A = y_2 - y_1$$

$$B = 0 \quad r = 1$$

$$C = x_1 - x_2$$

$$D = x_2y_1 - x_1y_2$$

此时, 为一直线方程。

尽管这一方程可适用于任何元素, 但各组份间主要元素的差异不是十分显著、用主要组成元素作图时, 关系容易模糊。因此需选择两组份中微量元素含量相差大的进行作图。还应尽可能是广泛分离(具有不同比例的二组份)的样品, 有时候选择合适的元素比值比仅用元素对这一过程的判别更灵敏、更可靠。特别是同位素关系, 由于它对各种地质作用的稳定, 使得用同位素关系来判别更为稳定和有效, 这将在同位素一章的 6.8 节中进行讨论。

最后, 应该指出, 上述各种部分熔融、分离结晶和混合作用定量模型的建立, 都是有条件的, 各自有不同的前提, 不可无限制的使用。如除在多阶段熔融和分离作用模型中可允许有 D 值不同外, 其余各种模型都要求过程中 D 是一个常量。另外既然是模型, 就不可能完全符合自然界的实际情况, 它只是对复杂的自然地质地球化学作用过程的一种近似。

5.4 岩浆过程的性质和判别

我们在 5.3 中列举了岩浆过程各种定量模型。对一给定的岩石，或一个地区的一套岩石，人们感兴趣的是，它们究竟是由哪种岩浆过程形成？是否适合某种定量模型，或者是否可用某种定量模型来描述，这就需要根据实际占有的各种资料，特别是地球化学的资料，来进行过程性质的判别。这里当然是指微量元素。在确定了过程的性质的同时，还需要进一步了解过程的有关参数，如部分熔融和分离结晶的程度，源岩的组成及混合物的比例等。以求得到具体、实在的信息。到目前为止还没有一个不变的方法可以遵循，微量元素也只是其中的方法之一。在讨论岩浆过程的判别之前，我们先对部分熔融等岩浆过程实际存在情况作一说明。

5.4.1 部分熔融的环境和时间尺度

部分熔融作为岩浆生成的最主要途径是无可争议的，问题是批式熔融、分离熔融、带状熔融的现实性究竟如何？根据对大量系统的微量元素资料的模拟、计算表明，这些熔融方式客观上都是存在的。往往，对于一组共生岩石，用不同熔融方式进行模拟时，只有一种是比较合适的，其余相差甚远。如前所述，带状熔融主要适用于幔源岩浆向上运移的熔融过程。

熔融过程的一个重要参数是在应力或静力条件下固体中熔体的稳定性，早期的研究（如 Gast, 1968; Sleep, 1974）认为，对于低程度部分熔融，少量熔体从大体积的残余固相中的分离是很困难的。如低于 1%—3% 的部分熔融。与这一问题密切相关的是分离浮力、表面张力、硅酸盐熔体的粘度及裂隙的体积等。这是一个很复杂的问题，尚未很好解决。但最近的研究表明，较低的熔融是有可能实现的。

熔融过程的另一个问题是过程是否达到了平衡。这主要取决于元素的扩散系数和过程的持续时间。元素扩散的平均距离是 $\sqrt{D \cdot t}$ ， D 为扩散系数， t 为时间。许多研究者测定了微量元素在固态矿物和熔体中的扩散系数，它明显的受研究对象的组成和压力的影响。在 1200 时，典型的硅酸盐熔体和固体的扩散系数值分别在 $10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 和 $10^{-12} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 数量级左右。按这一值估计，对于 0.1—1 厘米大小颗粒的矿物，在晶体和熔体之间达到平衡大约需要 4 百年至 4 万年。大洋板块的平均运动速度为 2 厘米/年，这大致与地幔岩浆物质上涌的速度相当，如果地幔岩浆产生的深度在 100 公里左右，那么岩浆到达表面需经历 5×10^6 年，因此，只要熔体和固体的分离不是发生在很深部位，按上述分析估计，熔体和固体应该是达到平衡的，这大概适用于洋脊扩张地区的玄武岩浆。对于花岗岩，它是在地壳环境中形成，熔融经历的时间、扩散等动力学条件不是很清楚，根据岩相学上高级变质作用中矿物的平衡，可以推断在花岗岩成因的深熔过程中，固熔体间微量元素也是可以达到平衡的。

5.4.2 分离结晶作用的瑞利效应

分离结晶作用和堆积相的存在早就为人们所认识。这里主要考虑扩散对过程的平衡影响和岩浆的对流作用对于熔体和堆积相的作用。

根据地球物理热流和年代学的计算，一个岩浆房发生分异的时间跨度大约为 $(0.5 \sim 1) \times 10^6$ 年，按照上面所提到的固相中典型的元素扩散系数 10^{-11} — $10^{-13} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ，元素在固相中移动的平均距离是 1—10cm。这说明不可能在岩浆和整个结晶分离固相达到完全的平衡。对于一个岩浆房的大小，由火山喷发作用和深成岩的体积估计，可以达到几个立方公里。岩浆的粘度约为 10^8 泊松，由于熔体中的较大扩散系数 ($10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 量级)，对流所造成的岩浆成分应该是均匀的。从这个意义上讲，岩浆的分离结晶作用是一种瑞利过程，即均匀的岩浆和不均一的固相的作用，但相反的情况仍然存在，如基性岩浆所产生的成分较均一的不分带的堆积体。在某些较小的基性岩浆（蛇绿岩）中的成层特征被认为是晶体的重力沉淀和对流，而不代表沉淀的演化过程，使问题复杂化。但无论如何，分馏过程是存在的。

分析堆积体中所捕获的岩浆熔体相组成和堆积体中的斑晶核的成分有可能进一步揭示固熔相之间的平衡问题。

岩浆对流可造成某些结晶相元素的再分配和再度被岩浆熔融，出现反应关系，但是只要岩浆的温度和组成不发生明显改变，这种影响是很轻微的。

5.4.3 混合作用

岩浆混合作用，岩浆与固体岩石的混合作用以及岩浆源区物质的混合作用是普遍存在的。越来越多的研究表明，各类岩石的成因过程都或多或少地包含了混合作用。详尽的夏威夷地区火山岩的研究、澳大利亚东部新生代火山岩的研究以及中国东部许多火山岩套的研究，都表明它们是由二种或若干种组份以不同比例构成，幔源拉斑玄武岩岩浆通过地壳时也会产生混合、同化作用等，取决于其上升速度和岩浆的粘滞性，可有不同的混合程度。

有时候，单单用微量元素来判断岩浆的混合作用并不有效，最好用同位素和微量元素相结合的地球化学方法。

5.4.4 过程判别

在对所研究的一套岩石进行微量元素的岩浆过程判别之前，首先需对这些岩石的岩相学、岩石学及主要成分有一全面了解，以获得对外部条件的前提制约。

从方法论上可采用正演和反演两种方法。正演是先确定一个假设的过程，选择一些合理的参数。如初始物质组成和矿物相组成，然后根据过程的模式进行计算，将计算结果与样品的实测值比较，如果有差异，就修改过程的模式和改变有关参数，直至计算值和实测值比较一致或可以比较时为止。Gast, Schilling 以及 Chen and Frey 等许多学者在讨论夏威夷熔岩的拉斑玄武岩和碱性玄武岩的成因、我们在对临胸玄武岩的成岩模式研究中都使用了这种方法。反演是在对过程机制比较清楚了解的前提下，根据实测的资料，计算出某些参数，从而推断说明过程的性质。相对而言，反演比较严格，是借助地球物理的研究方法，它要求资料准确，可信度高，还需进行可信度检验，微量元素的岩浆过程反演工作开展不多，如 Allegre 等和 Minster 等 (1977, 1978) 对格林拿达岛火山岩的工作。无论正演或反演，可能有一个以上的模型可以同时适合这些资料，这就要进行系统的比较和多因素的考

虑，以选择更合理的。

图解法是鉴别岩浆过程各种定量模型的最常用方法，Allegre 等称之为拓扑法。拓扑图解法鉴别岩浆过程的可能性主要是基于对不同岩浆过程模型微量元素数据点总是限制在坐标空间的某一给定区域内，其坐标变量的选择原则是使得与每一模型相应的区域与其他模型区域不同。用作鉴别过程的元素可以是高不相容元素或超岩浆元素 H，也可以是中等或弱不相容元素，或岩浆元素 M，还可以是 D 大于 1 的相容元素 G。常用的图解有元素—元素、元素—比值和比值—比值图利用这些图我们不仅可以区别各种过程，还可同时求得有关的模型参数。分别作一介绍。

1. 分离结晶作用

对 H 元素，因 $D \ll 1$ ，故 $f = C_H^L / C_H^{RL}$ ，残余岩浆中 H 元素的浓度 C_H^{RL} 直接与 f 成反比，因此，可以把分离结晶作用公式 (5.41) 改写成：

$$C_i^{RL} = C_i^L \cdot (C_H^L / C_H^{RL})^{(D_i-1)} \quad (5.63)$$

其中 C_i^{RL} 为任一微量元素的浓度表达式。对此式两端取对数

$$\ln C_i^{RL} = \ln C_i^L + (D_i - 1) \ln C_H^L + (1 - D_i) \ln C_H^{RL} \quad (5.64)$$

所以，如果绘制 $\ln C_i^{RL} - \ln C_H^{RL}$ 的元素—元素图，将构成一条直线，该直线的斜率为 $1 - D_i$ ，由斜率值可得 D_i 值。对不相容元素， $D_i < 1$ ，则斜率 $1 - D_i < 1$ ，若 i 为高不相容元素， $D_i \rightarrow 0$ ，则斜率值极大为 1，如果图解的斜率大于 1，则必定不是分离结晶过程。对 $D_i > 1$ 的相容元素，则斜率 $1 - D_i < 0$ ，为负值（见图 5.9），因此可根据选择的元素及其图形关系来判断分离结晶作用。

有了 D_i 之后，还可以计算与此结晶作用有关的矿物组成比例。

$$\text{因为} \quad D_i = \sum_{=1}^n K_{di}^{L/L} \cdot X$$

对于 m 种微量元素。可建立 m 个线性方程，写成矩阵形式为：

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ M \\ D_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{11}^{L/L} & K_{12}^{L/L} & \Lambda & K_{1n}^{n/L} \\ K_{21}^{L/L} & K_{22}^{L/L} & \Lambda & K_{2n}^{n/L} \\ \Lambda & M & \Lambda & M \\ K_{m1}^{L/L} & K_{m2}^{L/L} & \Lambda & K_{mn}^{n/L} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X \\ X \\ M \\ X^n \end{bmatrix} \quad (5.65)$$

解此线性方程组，可求得 X。即各矿物相重量分数，选择 $m=n$ ，就得到唯一解。

根据方程 (5.64) 还可进一步估算初始熔体的成分。例如当两种元素 i, j 在方程 (5.64) 所表示的图解上互相平行，则它们的斜率相等，亦即 $D_i = D_j$ ，两平行线的截距之差为 $\ln(C_i^L / C_j^L)$ ，即微量元素在初始熔体中的浓度比。只要设法求得任一高不相容元素的 C_H^L ，由方程 (5.64) 的截距公式可容易得 C_i^L ，这样所有微量元素的初始浓度便可求得。求 C_H^L 通常可以这样做：选择一个 D 值较大的相容元素 g，则在式 (5.64) 所表示的线性图解上的截距 $A = \ln C_g^L + (D_g - 1) \ln C_H^L$ 。如果对 C_g^L 有一个估算值，便可由截距 A 求得 C_H^L ，假设 $D_g = 6$ ，则当 C_g^L 变化一倍时，对 C_H^L 的计算值仅变化 11%，而当 D_g 值更大时， C_H^L 的变化还要小。

当两种元素 i, j 有不同的 D 值时, 它们在残余熔体中的浓度比为 R , 绘制 $\ln R - \ln C_H^{RL}$ 图解 (比值—元素图), 则有

$$\ln R = \ln R_0 + (D_i - D_j) \ln C_H^L + (D_j - D_i) \ln C_H^{RL} \quad (5.66)$$

同样构成一条直线, 斜率为 $D_j - D_i$ 。根据同样的考虑, 若能确定 R_0 , 由上式图解中的截距, 便可求得 C_H^L , 由此可得 C_i^L 和 C_j^L 等。

如果所选择的二个元素分别是 H 和 M 元素, 因 D_j 和 D_i 都远小于 1, 于是有 $C_M^{RL} = C_M^L / f$ 和 $C_H^{RL} = C_H^L / f$, 所以 $C_H^{RL} / C_M^{RL} = C_H^L / C_M^L = \text{常数}$ 。故在 $\ln (C_H^{RL} / C_M^{RL}) - \ln C_M^L$ (或 $C_H^{RL} / C_M^{RL} - C_M^L$ 图) 中, 对分离结晶作用的一套岩石构成一条平行于 X 轴的水平线。

研究一般情况下比值—比值图的特征。设 $A = X/Y, A_0 = X_0/Y_0, X, Y, X_0, Y_0$ 分别为元素 X, Y 在残余熔体和原始熔体中的浓度, 再设 $B = U/V, B_0 = U_0/V_0$, 其含义同上, 由瑞利分馏方程可得

$$B = B_0 (A/A_0)^{[(Du-Dv)/(Dx-Dy)]} \quad (5.67)$$

故在比值—比值 (即 $A-B$) 图上为一条 $y = ax^c$ 的指数曲线, 而在 $\ln A - \ln B$ 图上为一条直线。

2. 部分熔融作用

同样的考虑, 我们可以由分离熔融公式 (5.29) 推出比值—比值关系的方程。亦和分离结晶作用相同。为一指数曲线方程。对于平衡结晶作用和批式熔融的比值—比值关系为一双曲线方程。和通用的二元混合关系的比值—比值关系一致。因此, 在各种演化模型的比值—比值关系图上可以区分出指数曲线和双曲线两大类。对所谓的聚集熔融, 情况较复杂, 在特殊的 D 值时, 为一条接近双曲线形的指数曲线。

选择 H 和 M 元素, 可以在比值—元素图中区分分离结晶作用和批式部分熔融。对批式熔融

因为 $D_H = 0$, 所以 $C_H^{RL} / C_H^L = 1/F$

当 F 亦较小时 $C_M^{RL} / C_M^L = 1 / (D_M + F)$

$$\begin{aligned} \text{所以 } C_H^{LR} / C_M^{RL} &= \frac{C_H^L}{F} \bigg/ \frac{C_M^L}{(D_M + F)} \\ &= \frac{D_M}{C_M^L} \cdot C_H^{RL} + \frac{C_H^L}{C_M^L} \end{aligned} \quad (5.68)$$

故在 $C_H^{LR} / C_M^{RL} - C_M^L$ 图中得到一条斜率为 D_M / C_M^L 、截距为 C_H^L / C_M^L 的直线, 而在分离结晶过程中它构成一条水平线, 以此可区分这二种作用 (见图 5.10)。它表明, 洋脊的样品遵循批式熔融模型, 冰岛的样品遵循分离熔融模型。

应用不相容元素和相容元素, 还可以区分离合作用是岩浆混合还是源区混合。对高不相容元素的比值—比值图解, 如果服从二元混合模型, 它既可以是源区混合, 亦可是岩浆混合, 因为无论是部分熔融还是分离结晶都不会改变、影响它们的比值。但如果同时采用弱不相容元素/高不相容元素, 或相容元素/不相容元素的比值图解时, 若后者不构成混合关系, 则应属源区混合而不是岩浆混合, 若后者亦构成混合关系, 则应为岩浆混合。

原则上，在进行岩浆过程的各种图解判别时，同一类元素都应满足相同的模型。实际上，由于样品可能遭受某种其他类型过程而使某些元素的相关性遭到破坏，或者由于微量元素测试的精度所限，往往使得一部分元素符合某一模型，另一部分元素不符合，或相关性模糊。这时，合理的选择某些元素就很有必要了。一般，事先通过详细的岩石学观察或其他粗略的分析，可放弃某些模型，然后利用图解法进一步去鉴别那一种更合适，可通过同位素资料等作出最可能的判断。

利用岩石中相容元素和不相容元素的浓度变化范围，可以对岩浆过程进行粗略简便的分析，对不相容元素，在部分熔融时，特别是低程度部分熔融时，熔体相中元素浓度变化（富集）较大，对相容元素，在分离结晶时，分离相中元素浓度变化较大。利用岩石中相容元素或不相容元素浓度变化的幅度，可以大致的估计这些岩石主要是通过部分熔融还是分离结晶形成的。图 5.11 表示了这二种过程中元素丰度变化的状况。

5.5 稀土元素地球化学简介

5.5.1 稀土元素概述

稀土元素是指原子序数从 57 到 71 的 15 个镧系元素，在周期表中属 B 族。同族中 39 号元素钇一般也作稀土元素，同族中 21 号元素钪早期也划入稀土元素，但多数将它排除在外，因为它们在自然界中共生关系不密切，性质差别也比较大。

稀土元素在周期表中占一格位置，其化学性质极为相似，这是由它们的电子层结构决定的（见表 5.2）。随着原子序数递增，增加电子填充次外层 4f 层。由于能级比较接近，个别元素有

表 5.2 稀土元素的电子构型和原子、离子半径

原子序数	元素名称	元素符号	原子量	电子构型		原子半径 (pm)	离子半径 (+3)(pm)
				0	+3		
57	镧	La	138.9055	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰	187.7	106.1
58	铈	Ce	140.12	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	182.4	103.4
59	镨	Pr	140.9077	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	182.8	101.3
60	钕	Nd	144.24	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	182.1	99.5
61	钐	Pm	(145)	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	181.0	97.9
62	铈	Sm	150.36	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	180.2	96.4
63	铕	Eu	151.96	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	204.2	95.0
64	钆	Gd	157.25	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	180.2	93.8
65	铽	Tb	158.9254	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	178.2	92.3
66	镝	Dy	162.50	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	177.3	90.8
67	钬	Ho	164.9304	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	176.6	89.4
68	铒	Er	167.26	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹	175.7	88.1
69	铥	Tm	168.9342	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²	174.6	86.9
70	镱	Yb	173.04	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³	194.0	85.8
71	镱	Lu	174.967	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	173.4	84.8

[Xe] 二氙的构型 1s²2s²2p⁶3p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶ 时电子也填入 5d 层。由于这种次外层 4f 电子充填，造成了电子和原子核之间吸引力的连续增加，从而使原子受到压缩。随着原子序数增加，稀土元素的原子（离子）半径减少。这就是“镧系收缩”（见图 5.12）因此，尽管稀土元素之间原子量差异很大，但“镧系收缩”决定了它们的晶体化学、地球化学性质非常相似。

与其他元素作用时，稀土元素的原子总是较易失去 5d 和 6s 两个最外层轨道结合较弱的电子，而转变成特征的正三价状态。这种价态的形成取决于 4f 层上电子能量的稳定状态。对于多数稀土元素来说，是通过 4f 电子转变到 5d 层，与 6s 层一起发生电子丢失，形成三价离子。但 En 和 Ce 例外。En 具有稳定的 4f⁷ 电子状态，4f 电子层上电子很难脱离出来转变到 5d 层，因此它通常是失去 6s 层上两个电子，构成正二价。Ce 则恰好相反，它具有

不稳定的 $4f^1$ 电子充填， $4f$ 层上的一个电子很容易进入 $5d$ 层，和 $5d$ 层的一个电子以及 $6s$ 层上的二个电子一起丢失而构成正四价。En 和 Ce 的这种特殊价态，在稀土元素地球化学研究中具有重要意义。

稀土元素根据它们在物理化学性质上的某些差别，可以将它们分成二组。从 La 到 Eu 称为轻稀土 (LREE)，或铈组稀土。从 Gd 到 Lu，包括 Y 称为重稀土 (HREE) 或钇组稀土。这是因为在 Gd 之后， $4f$ 电子的自旋方向发生改变。这种分组和稀土元素在岩石矿物中的共生情况大致相符。根据稀土元素的分离工艺，又可将它们分为三组，即铈组稀土、钷组稀土和钇组稀土，分别称为轻、中、重稀土。铈组有 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, 钷组有 En, Gd, Tb, Dy, 钇组有 Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu。

三价稀土元素的离子半径和 Ca^{2+} 很接近，很容易以各种类质同象形式进入岩浆作用变质作用和沉积作用中广泛出现的含钙矿物中。由于电离势低，稀土元素呈明显碱性。其碱度处于 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 之间，这是稀土元素广泛进入到钙的铝硅酸盐矿物中的原因。

稀土元素倾向于形成极性键和共价键，因而具有形成络合物的性质。这使稀土元素在迁移过程中，特别是在碱度高和 F^{-} ， CO_3^{2-} ， HCO_3^{-} ， PO_4^{3-} 等存在时，容易形成络合物而迁移。

尽管稀土元素具有很相近的物理化学性质，由于电子构型的规则变化、镧系收缩等，各稀土元素之间仍存在一些性质上的微小不同，造成稀土元素在自然界中发生某些分离。如在含 Ca, K, Th, Sr 的矿物中相对富较轻的稀土，而在 Zr, Mn, Fe, U 的矿物中相对富较重稀土；在高配位数的矿物中富铈组稀土，低配位数矿物中富钇组稀土；在云霞正长岩的晚期相中富较碱性的铈组稀土，而在钠质火成岩晚期相、伟晶岩和热溶产物中容易形成络合物的钇组稀土元素；在吸附能力强的粘土、铁-铝-锰沉积物，有机质和铁-有机质等沉积物中富铈组稀土等等。正是由于稀土元素作为既很相似、又有所不同的一组元素，在自然界的地质作用和各种物理化学环境中的特殊行为，使得有可能根据稀土元素的分离、变化作为地球化学指示剂，去解释各种成岩成矿过程。

5.5.2 稀土元素丰度表示法

在稀土元素地球化学研究工作中，除了用稀土总量和各单个稀土含量直接列表来表示所研究对象的稀土元素含量丰度外，常用作图方法形象地表示，这就是所谓“增田—科里尔 (Masuda-Coryell) 图解”，是由他们二人分别提出的。该图解的纵坐标是稀土元素含量的球粒陨石标准化数值的对数，横坐标为原子序数，因此常称为球粒陨石标准化图解。这种图解的优点在于它可消除原子序数的奇偶效应所造成的各稀土元素间丰度的锯齿状变化，从而使样品中各个稀土元素之间的任何程度的分离能在图中明确的显示出来，因为一般认为球粒陨石中的各种轻、重稀土元素之间是不存在分异的。

目前国际上采用的球粒陨石的稀土元素丰度值尚未完全一致，表 5.3 列出了几种主要丰度值，究竟那个丰度值最可靠并无定论，依研究者的兴趣而异。一般说来轻稀土的球粒陨石值彼此比较接近，差异不显著，重稀土由于含量很低，各个丰度值差异较大，因此在比较细致讨论丰度特征时，必须指

明是采用那一组丰度值。不管使用那一组丰度值，样品中丰度图形的总趋势应该是一样的。

按照稀土元素球粒陨石标准化丰度特征，可将各类样品的分布模式分成三类：

1. 轻稀土富集型

丰度曲线向右倾斜，轻稀土比重稀土富集。具有这种丰度型式的岩石有类酸性岩、页岩、砂岩、碱性岩类、碳酸岩、金伯利岩等，是最常见的类型（见图 5.13）。

2. 轻稀土亏损型

丰度曲线向左倾斜，轻稀土相对重稀土亏损。这类岩石有洋中脊玄武岩、橄榄岩及科马提岩等。

表 5.3 作为标准的球粒陨石和“北美页岩组合样”的 REE 丰度

标准名称	Leedy 球粒陨石	9 个球粒陨石 平均	22 个球粒陨石和 9 个球粒陨石组 样 26 次测定平均	12 个球粒陨石 组合样，测定	40 个北美页岩 平均	推荐值
La	0.378	0.33 ± 0.013	0.32	0.34	32(31.5)*	0.310
Ce	0.976	0.88 ± 0.01	0.94	0.91	73(66.5)*	0.808
Pr	(0.138)	0.112 ± 0.005	0.12	0.121	7.9	0.122
Nd	0.716	0.60 ± 0.01	0.60	0.64	33(27.0)*	0.600
Sm	0.230	0.181 ± 0.006	0.20	0.195	5.7(5.9)	0.195
Eu	0.0866	0.069 ± 0.001	0.073	0.073	1.24(1.18)*	0.0735
Gd	0.311	0.249 ± 0.011	0.31	0.26	5.2	0.259
Tb	(0.0568)	0.047 ± 0.001	0.050	0.047	0.85(0.79)	0.0474
Dy	0.390	0.317 ± 0.005	0.31	0.30	5.8	0.322
Ho	(0.0868)	0.070 ± 0.001	0.073	0.078	1.04	0.0718
Er	0.255	0.200 ± 0.009	0.21	0.20	3.4	0.210
Tm	(0.0399)	0.030 ± 0.002	0.033	0.032	0.50	0.324
Yb	0.219	0.200 ± 0.007	0.19	0.22	3.1(2.97)*	0.209
Lu	0.0387	0.034 ± 0.002	0.031	0.034	0.48(0.44)*	0.0332
文献	增田等	L.A.Haskin	A.G.Herrman	Wakitaetal.	L.A.Haskin	W.V.Boynto n, 1984*

为 1984 年新测出的数据。

3. 平坦型（或球粒陨石型）

丰度曲线呈现近乎水平，既不显示重稀土富集、也不显示轻稀土富集，如 T 型洋中脊玄武岩等。

通常我们把稀轻土富集型和轻稀土亏损型的分布模式简称之为富集型或亏损型。

在上述三种类型基础上，根据图形中曲线在 Eu 和 Ce 处的形态还可再划分出 Eu 亏损型、Eu 富集型、Ce 亏损型和 Ce 富集型等几种类型，这是因为 Eu 和 Ce 有着与其他稀土元素不同的价态而引起的（见图 5.14）。

另一个表示稀土丰度特征的是 Eu ，它表示 Eu 异常的程度。 Eu 的计算是以科里尔图为基础的，它表示在图中 Eu 的理论值 Eu^* （应为 Sm 和 Gd 连线的中点）和实测值之比（见图 5.15），其公式为：

$$Eu = \frac{Eu}{Eu^*} = \frac{Eu_N}{\sqrt{Sm_N Gd_N}}$$

式中下标 N 分别表示该元素的球粒陨石标准化值，若 $Eu > 1.05$ ，通常称正异常，若 $Eu < 0.95$ ，称负异常。如果测试数据中无 Gd ，可用 Tb 含量近似代替。 Eu 值是稀土元素地球化中的一个重要参数，常可作为划分同一大类岩石中的亚类和讨论成岩成矿条件的重要依据。

除球粒陨石标准化之外，某些稀土元素地球化学问题所采用的标准不是球粒陨石，而是与研究对象有关的或可以作为背景的岩石，如在研究地幔岩石时，可采用原始地幔标准化，在研究沉积岩时常以北美页岩为标准，在研究成矿作用中，则以未矿化或未蚀变的岩石为标准等。

稀土元素的各种标准化图解，对于揭示其地球化学性质差异、了解样品中稀土元素的分馏作用以及进行各种地球化学参数的计算是很方便的。另外，由于样品中稀土元素球粒陨石或其他标准化值与稀土元素的原子序数有近于线性的函数关系，因此可以根据这种图解，用内插法求得一些没有实际测定的稀土含量。

在稀土元素地球中，除常用球粒陨石标准化图和 En 值表示稀土元素丰度及特征外，还常用以下一些参数或图解：

REE ，表示稀土元素总量，以 ppm 为单位，多数情况下指从 La 到 Lu 和 Y 的含量之和。

$LREE/HREE$ （或 Ce/Y ），为轻重稀土元素的比值，它能指示稀土元素分异程度，及部分熔融残留体和岩浆早期结晶矿物的特征。

$(La/Yb)_N$ ， $(La/Lu)_N$ ， $(Ce/Yb)_N$ ，均为个别元素对球粒陨石标准化的丰度值比，也反映轻、重稀土的分异程度及图解中曲线的大体斜率。

$(La/Sm)_N$ ， $(Gd/Lu)_N$ ，分别表示轻稀土和重稀土内部分异的状况。

$La - Nd$ ， $Sm - Ho$ ， $Er - Lu$ ，表示轻、中、重稀土的分异和比例。

稀土元素和其他大离子亲石元素及过渡金属元素的球粒陨石标准化（或原始地幔、或其他有关背景值）丰度图。稀土元素（特别是轻稀土）属于大离子亲石元素，严格讲也属于高场强元素。其他大离子亲石元素一般是指 Rb ， Ba ， Th ， U ， Pb ， K ， Sr ， Ta ， Nb ， Cs 等。和稀土元素一样，它们亦属于不相容元素。这种图解的纵坐标同样是球粒陨石或地幔标准化值，横坐标自左至右按元素不相容性程度降低的方向顺序排列（见图 5.16），横坐标中元素排列次序，不同作者略有不同。这种图解最初由孙贤鉢提出，在中国有人称为“孙氏图”，一般可称为“蜘蛛图”（Spidegram）。

5.5.3 自然界中稀土元素的分布

稀土元素并不稀有，其地壳丰度要比 Pb ， Sn ， W ， Mo 及贵金属等高几十

倍或几百倍。稀土元素在自然界各种岩石中的分布如表 5.4 所示。

表 5.4 稀土元素在自然界的分布 (单位 ppm, 据 Webepohl 等)

元素	球粒 陨石	超基 性岩	辉长岩	玄武岩	闪长岩	安山岩	花岗岩	霞石正 长岩	页岩	海水(大 西洋)*	地壳 平均	月海玄 武岩**	克里普岩 (KREEP)*
La	0.32	1.73	9.41	7.28	28.00	44.14	50	125.43	32	0.0034	16	5.54	48.0
Ce	0.94	4.47	21.79	17.38	48.22	64.44	100	241.94	73	0.0012	31	16.9	139.2
Pr	0.12	0.605	3.41	2.89	6.83	8.35	11.4	28.99	7.9	0.00064	4.5	20	-
Nd	0.60	2.49	14.28	13.57	29.00	35.51	46	107.58	33	0.0028	17	11.65	74.7
Sm	0.20	0.61	4.27	4.46	6.07	6.89	8.3	23.43	5.7	0.00045	4.2	3.78	23.0
Eu	0.073	0.23	1.38	1.62	1.82	1.78	1.1	4.87	1.24	0.00013	1.3	0.96	1.87
Gd	0.31	0.81	4.75	6.01	6.13	7.37	7.6	17.86	5.2	0.00070	4.2	5.24	25.6
Tb	0.050	0.13	0.89	1.13	1.32	-	1.12	3.84	0.85	0.00014	0.7	0.74	4.40
Dy	0.031	1.12	4.58	4.36	5.21	5.39	-	16.53	-	0.00091	3.85	5.48	29.65
Ho	0.073	0.17	1.02	1.33	1.38	0.90	1.62	7.91	1.04	0.00022	0.9	3.45	5.2
Er	0.21	0.49	2.51	3.80	2.78	2.15	4.7	12.33	3.4	0.00087	2.6	3.2	17.84
Tm	0.033	0.058	0.38	3.76	0.46	0.40	0.74	4.25	0.50	0.00017	0.4	0.4	1.4
Yb	0.19	0.46	2.44	3.27	2.17	1.66	4.8	15.63	3.1	0.00082	2.3	2.4	15.82
Lu	0.031	0.118	0.49	0.65	0.61	-	0.78	5.47	0.48	0.00015	0.34	0.36	2.31
Y	1.96	3.87	22.97	35.06	27.65	22.04	42	127.42	27	0.0133	23	27	120
共计 ΣY	5.42	17.37	94.54	106.57	167.65	201.02	288	743.48	200	0.026	112	89.14	508.99
	0.71	1.4	1.36	0.80	2.51	4.04	2.05	5.52	3.68	0.50	2.23	1.22	1.29

*单位 ppb ; **为阿波罗 15 和 16 样品(据 A.) ;

各类岩石中稀土元素丰度以碱性、超碱性岩最低(碱性系列岩石除外),酸性岩石及碱性岩(如花岗岩、霞石正长岩)最高,按超碱性—碱性—中性—中酸性—酸性—碱性岩顺序依次递增。碱性、超碱性岩中相对富集钇组稀土,酸性岩、碱性岩则相对富铈组稀土,图 5.17 表示了原始岩浆成分演化过程中稀土元素的分馏作用。

稀土元素在自然界中可形成独立矿物,共约 150 种左右,常见的、具有工业意义的矿物有独居石、磷钇矿、褐钇铋矿、黑稀金矿、硅铍钇矿与易解石等。常见的稀土矿床类型有伟晶岩型、气成热液型、碳酸岩型、沉积变质型、风化壳型及砂矿等。

各类岩石的稀土分配型式是岩石地球化学研究的一个新领域,大量的工作表明,稀土分配型式是评价岩石成因的重要途径。下面非常概略地作一介绍。

1. 超碱性岩类

霞石岩为轻稀土高度富集型。橄榄岩为略亏损型至略富化型,它取决于橄榄岩中橄榄石、单斜辉石和斜方辉石的含量比例。金伯利岩为高度富集型,其 $(La/Yb)_N$ 可达 100 以上。碳酸岩也为富集型,氧化条件下形成的碳酸盐岩,有 Ce 的负异常。蛇绿岩套岩石,作为一组共生岩石组合,具有各种类型分配型式。

2. 碱性岩类

大洋中脊拉斑玄武岩有略亏损至平坦的配分型式，中重稀土分馏不明显。洋岛玄武岩一般为富化型，碱性越强、富化程度越高。大陆拉斑玄武岩和碱性玄武岩均为富化型，后者富化程度更高。大陆裂谷碱性玄武岩和洋岛碱性玄武岩稀土分配型式非常相似。层状辉长岩体变化很大，某些岩石有显著正铈异常。

3. 中性岩类

中性岩类稀土含量居中，安山岩的稀土资料表明，其分配有很大的不同。造山安山岩中随钾含量增高，稀土配分从略亏损至平坦至富化，负铈异常逐渐消失，重稀土分馏不明显，非造山安山岩稀土丰度高、多呈富化型。

4. 花岗岩类

花岗岩类成分复杂，物质来源和形成方式多样，稀土的分配也较复杂。壳型花岗岩呈右倾斜富集的V字型分配，Eu负异常明显，轻重稀土的分馏不强， $(La/Yb)_N$ 平均值小于10。壳幔型花岗岩轻重稀土分馏强烈，Eu负异常减弱，稀土总量降低。幔源花岗岩稀土总量最低，轻重稀土分馏和铈异常最弱。碱性花岗岩则以强烈的铈负异常($Eu < 0.3$)，很高的稀土丰度、和相对富重稀土 $[(La/Yb)_N > 1]$ 为特征。 苕叩南 练岫取 拖喽*

5. 沉积岩和变质岩

沉积作用是在一定的构造环境中进行的，不同的构造环境对沉积岩的稀土元素分配有不同的影响，如地槽区火山作用的强度和火山产物的成分将明显地影响地槽沉积物中稀土元素分布。沉积岩的形成时代对稀土元素分布亦有一定影响。早期地壳沉积物以贫稀土总量、相对富重稀土和富集铈为特征，晚期沉积物则以稀土总量较高、轻稀土富化、轻重稀土分馏明显和亏损铈($Eu < 1$)为特征。因此即便成分相似的沉积岩其稀土分配形式可以非常不同。此外，由于Ce和Eu的变价性质，在不同的沉积环境下常可造成正或负的异常。

与各类岩浆岩和沉积岩相比，变质岩的稀土元素资料还不多。对变质岩来说，人们研究稀土元素及其分布的主要兴趣和目的在于探讨原岩恢复及其形成过程，因为其他一些元素，如K, Rb, U, Th在变质作用过程中有较大的活动性而不能保持原来特征，而稀土元素则相对稳定，对恢复原岩岩性有较好的效果。但是对于高级变质作用中稀土元素是否会发生迁移和分馏作用，还存在一些不同的看法，这是当前研究变质岩中稀土元素地球化学问题的中心。

5.6 微量元素的地球化学意义

在 5.3 5.4 节中我们对岩浆过程中微量元素分配的各种定量模型和岩浆过程性质的判别方法作了较详细的讨论。但是，微量元素在地球化学中的意义和应用绝不是仅限于此。可以说，微量元素的研究和应用涉及地质地球化学的各个领域。限于篇幅，不可能全面的加以介绍。现仅就微量元素的研究方法和某些方面的应用概述如下，作为本章的结尾。

5.6.1 微量元素地球化学数据处理方法

1. 微量元素地球化学对

在将微量元素资料用于地球化学问题研究时，常将两个元素的关系、或将两个元素比值的关系、或两组元素和比值的关系进行对比，可统称为微量元素对，或微量元素地球化学对。一般说来，微量元素对常常是地球化学性质相近的元素，如 Nb/Ta, Zr/Hf, Sr/Ba, Th/U, Cr/Ni, Cl/Br 等，也可以其中一个是主元素，另一个是与其他化性质相似的微量元素，如 K/Rb, Mg/Li, Ca/Sr, Fe/V, Al/Ga, S/Se 等。前述各单个稀土元素比值(如 La/Ce)也常用作元素对。

应该根据研究目的选择不同的元素对。如研究岩浆形成机制和过程鉴别要选择分配性质相同或相反的元素对，如 Ba/Nb, Nb/Th, 以及 Ce - Ni, Cr - Ta 等。要讨论氧化、还原状态，要选择变价元素对，如 Fe^{2+}/Fe^{3+} , V^{3+}/V^{5+} , Eu^{2+}/Eu^{3+} , 以及 Mn/Mg 等。要研究岩体剥蚀深度，要选择元素浓度随深变而增减的，如 Li/Sc, Rb/Bi, Sb/Bi 等。而要进行变质岩原岩恢复，则需选择对变质作用较稳定的元素，如 Zr/Ti, Zr/Ni, Cr/Ti, Zr/Mg 等等。

有时为了加强元素对比值的指示意义，所选择的往往不是二个元素的比值，而是二组元素含量和的比值、或含量积的比值。如 $(Li + Rb + Cs) / (Sc + Zn)$ 或 $(Li \times Rb \times Cs) / (Sc \times Zn)$ ，也可以是一个元素对与第三个元素的比值，如 K/Rb - Ti 等。

2. 微量元素组合关系图解

除元素对关系外，多种微量元素的组合关系也是经常采用的一种方法。如塔乌松等在研究花岗岩分类时选用 Rb, Zr, Zn, Li, Nb, Pb, Cu, Be, Cs, Ta, Sn, W, Mo 等十三种元素，还有采用 25 种元素关系来进行分类的。但比较多的是采用三元素的图解法。如玄武岩类型划分的 $Ti/100 - Zr - Sr/2$, $Ti/100 - Zr - Y \times 3$ 图解。花岗岩类型划分的 $F - Sr + Ba - Li + Rb$ 三角图解。海陆相地层划分的 $Ga - Ba - Rb$ 图解。稀土元素的球粒陨石标准化丰度图、不相容元素的蜘蛛图也可属于这一类。

3. 微量元素组合的多元统计分析

微量元素在矿物、岩石中浓度频率分布类型。元素浓度的频率分布是自然体系形成时的化学状态(化学反应的可逆性)、形成的地质时代等各种因素的函数。Ahrens 首先指出，微量元素在矿物岩石中呈对数正态分布。当几何平均值接近算术平均值时，表示元素在岩石中的均匀分布。当二者差异较大时，元素的分布不均一，可能集中在个别矿物内。后来的研究表明皮尔逊分布可能是更为一般的分布类型。我国华南花岗岩中 Nb, Ta, Be, W, REE 等微量元素的研究表明，它们多属对数分布。沉积岩地层中元素一般为正态

分布，但当某种成矿过程或其他地质过程迭加后。就会使微量元素偏离正态分布而出现对数正态分布。各种元素浓度的分布类型对地质作用有一定的指示意义。

定量研究微量元素之间、微量元素和主元素之间的相关性是微量元素组合的另一类统计分析方法。最简单的就是相关系数的计算，它反映了元素之间关系的密切程度。但在复杂的地质、地球化学过程中，单纯的相关系数不能反映元素之间的客观关系，因而就出现了逐步回归分析，群分析和因子分析等复杂统计分析。逐步回归分析帮助人们在数目众多的变量中找出关系最密切的元素，并给出定量关系表达式。群分析和因子分析则是将元素含量或样品数等作为一个多维空间进行含量投影，关系最密切的元素或标本，其投影点将最靠近。回归分析、因子分析和群分析是微量元素数据处理中最常用的统计方法。

5.6.2 成岩成矿作用过程判据

微量元素在地球化学中最大量和最主要的应用集中表现为：利用微量元素的组成、相互关系等特征作为各类岩石、矿石的成因类型的“指纹元素”，并进一步利用微量元素来探讨和指示地质、地球化学过程。这方面已有大量的国内外文献发表。各种判别图解达几十种甚至上百种之多。也有大量的应用实例。国内已出版的“地球化学”（涂光炽等）、“稀土元素地球化学”（王中刚等）。“变质岩原岩图解判别法”（王仁民等）等书有详细的介绍和实例可供参阅，这里就不列举了。只强调一点，在进行成岩成矿作用过程微量元素图解使用前，必需清楚地了解图解提出的依据、适用的范围、可以解决的问题，以避免盲目的套用，得出矛盾的或错误的结论。

5.6.3 微量元素地质温压计

微量元素地质温度计和压力计是微量元素在地球化学中的另一重要应用。方程（5.10）（5.11）是温压计的理论基础。利用微量元素在平衡两相中的分配的温压计比用主成分的分配作为温压计较为简便，因为微量元素分配服从亨利定律，不需要考虑组份浓度和活度的关系。

已经用天然物质和人工配制物质制作了各种类型地质温度计。比较理想和灵敏的地质温度计应该选用有较大的 H 的平衡矿物对。常用的微量元素温度计有：

Ni 在橄榄石和辉石中的分配，主要用基性岩石的结晶温度计算：

$$\ln K_{Ni}^{Ol/Px} = \frac{16.8}{RT} + 7.65$$

Sr, Ba 和 REE 在斜长石和基质间的分配，用于中酸性侵入岩

$$\ln K_{Sr}^{Pl/L} = 9.05/T - 5.24$$

$$\ln K_{Ba}^{Pl/L} = 10.8/T - 8.85$$

$$\ln K_{La}^{Pl/L} = 7.0/T - 6.40$$

$$\ln K_Y^{Pl/L} = -7.7/T - 1.16$$

以及 Rb 在金云母和透长石间的分配，F 在云母和磷灰石间的分配等。利用黑云母和钾长石间的复合分配系数（Rb/K）可以减少组份对分配关系的影

响。

地质压力计是基于微量元素分配的方程式中产物和反应物间的摩尔体积差 V 随压力变化而制做的，由于固—固相和固—液相反应的 V 不很显著，理想的压力计不多。目前有 Ca 在橄榄石和单斜辉石分配的压力计，黄铁矿中 Se, Te 分配的压力计等。

氧逸度计也是一种压力计，是用来计算体系氧分压的。有 Eu 在斜长石、单斜辉石和熔体间分配的氧逸度计。

参考文献

[1] 王中刚，于学元，赵振华等。稀土元素地球化学。北京：科学出版社，1989：535

[2] 涂光炽等。地球化学。上海：上海科学技术出版社：1984：447

[3] 赵伦山，张本仁。地球化学。北京：地质出版社，1988：40447 [4] 陈道公等。山东新生代火山岩微量元素地球化学。地球化学，1988 (3) : 234 - 247

[5] AllgreCJandMinotcrJF.QuantitativemodelsoftraceelementbehavicurimmagmaticProcesses.EarthandPlanet.Sci.Letert, 1978, 38 (1) : 1-25

[6] LangmuirCHetal.AgeneralmixingequationwithapplicationttclcelandicbasaltsEarthandPlanet.Sci.Lettcre, 1978, 37 (4) : 380-392

[7] DepaolcDJ.Traceelementand isotopiceffectsofcombinedwallrockassimilativnandfractionalcrystallation.EarthandPlanet.SciLetters, 1981, 53 (2) : 189 - 202

[8] 王仁民等。变质岩原岩图解判别法。北京：地质出版社，1978：199.SciLe

[9] 中国科学院地球化学研究所。华南花岗岩类的地球化学。北京：科学出版社，1979：421

[10] 李献华。同位素和微量元素三元混合模式判据及其应用。地球化学，1985 (3) : 250-254</PGN0220.TXT/PGN>

第六章 放射性同位素地球化学及示踪

同位素地球化学是研究地球和宇宙物质中核素的形成、丰度，以及根据这些核素在自然作用中的衰变和分馏来追踪各种地质地球化学作用过程的学科。它是地质学和物理学、化学等相结合的新型学科，是建立在高精度分析测试和实验技术基础之上的。近一二十年来，同位素地球化学获得了广泛的应用和发展，它几乎渗透到地质学的各个领域，是当代地球化学学科的生长点之一。

同位素地球化学有二个重要分支学科。其一是放射性同位素地球化学及放射成因同位素示踪，主要根据放射性同位素的衰变进行地质体系计时、以及根据放射成因产物子体同位素组成进行示踪分析，大量的、尤其是早期的工作主要是计时，所以也称为同位素地质年代学。其二是稳定同位素地球化学，主要利用轻稳定同位素在自然界中的分馏进行地质作用示踪。本章只涉及放射性计时及示踪问题。在叙述之前，先对自然界同位素丰度变化及其特征作一扼要介绍。

6.1 自然界同位素及其丰度变化

原子由原子核和核外电子构成。不同数量的质子和中子按一定结构组成各种元素的原子核，称为核素。核素的质子数和中子数之和等于核素的质量数。自然界存在的核素约 354 种，目前人工合成的核素可达 1400 余种。具有相同质子数的核素构成元素。一种元素的核数可以有不同数量的中子，称为同位素。它们在元素周期表上占据同一位置。核素具有质量、电荷、能量、放射性及丰度等属性。

自然界中某些化学元素和同位素可以自发地通过各种核过程（放射性衰变、裂变、中子反应等）而变成新的元素和同位素，称它们为放射性元素或同位素。另一种则称为稳定元素或同位素。它们的概念是相对的，有很长半衰期的放射性同位素由于测量技术或实际应用等问题可能未被发现。一种元素中各种同位素所占有的原子百分数称为同位素的相对丰度或同位素组成。附录中给出了天然元素的同位素丰度。

自然界同位素组成的测定表明，它们的丰度在某些元素中并非保持恒定。各种核过程可以引起同位素组成的较大变化，它们主要发生在重的放射性同位素衰变所产生的放射成因同位素中，即所谓的子体同位素中，自然界的各种物理化学过程也可引起同位素组成的微小变化，称为同位素分馏，主要发生在轻稳定同位素中。因此，以放射性衰变为主的核过程和同位素分馏是造成自然界同位素丰度变化的主要原因，这种变化和同位素在自然界中存在历史、地质环境、地球化学过程等密切相关，同位素地球化学正是利用这一点来反演、推断地质地球化学作用过程和历史。放射性衰变是地质年代学和同位素示踪的主要依据；同位素分馏则是稳定同位素地球化学的依据。

自然界同位素组成的变化具有以下一些重要特征：

绝对时标特征：由于放射性衰变、核裂变的速率不受外界温度、压力、电磁场等物理化学条件的影响，因此对于一个自然体系形成之后，并一直保持母子体元素比值不变或母子体比值变化遵循一定规律的体系，只要测定体系现在的子体同位素组成和母子体比值，就可计量体系所经历的时间，这一

特征是同位素地质年代学的理论基础。

示踪特征：当一个自然体系发生变化形成新的体系时，其元素组成和母子体比值将随之发生变化，但是，只要发生变化的时间不是相当漫长，体系的同位素组成仍保持原来的特征，这种特征与原体系母子体的比值密切相关，只要通过一定的方法确定体系发生变化时的子体同位素组成，就可追索原体系的地球化学特征和演化历史。这种示踪特征对于近代岩浆作用具有特别意义，如通过新生代玄武岩的研究可以了解地幔源的地球化学特征和演化史。由于地球已经经历了复杂的化学过程，形成了上、下地壳及上、下地幔等层圈构造，长期的母子体分异、核过程和同位素分馏作用已造成了不同层圈放射成因子体同位素和轻质量稳定同位素组成上的明显差异，因此，根据成岩成矿物质的同位素组成可以推断物质的来源及不同源区之间的混合情况。上述二个方面构成了同位素示踪研究的正演和反演两条不同的途径。

能量特征：自然界的核裂变、衰变过程同时也产生可观的能量，这些能量构成了地球演化的主要能源。可以通过放射性母子体同位素组成与分布的研究，探讨地球各区域或各层圈的能量分布情况。同时，核过程所产生的射线、粒子与碎片的动能将在物质中留下径迹和辐射损伤，这些构成了裂变径迹年代学、热发光年代学和电子自旋共振年代学等的研究领域。

物理化学特征：自然界的同位素分馏效应是物理、化学、生物化学等过程所引起的，而一切过程的速度、化学过程的平衡常数等均与环境的物理化学条件（温度、压力、氧逸度、pH值等）密切相关，因此根据体系中不同矿物相在轻元素同位素组成上的差异。可以反推、计算体系曾经存在过的物理化学条件。

上述同位素丰度变化的四个特征便构成了同位素地质年代学和稳定同位素地球化学最基本的基础理论和研究范畴。

6.2 放射性同位素及其衰变

6.2.1 放射性

原子核自发地放射各种射线的现象称为放射性。在磁场中研究放射性射线的性质时，发现放射性射线主要是由 α ， β ， γ 三种射线组成。

能自发地放射各种射线的同位素称为放射性同位素。放射性同位素射出各种射线而发生核转变的过程称为放射性衰变。衰变前的放射性同位素称为母体，衰变过程中产生的新同位素称为放射成因同位素，或叫做子体。

在放射性衰变过程中，母体的原子数日随时间不断减少，子体的原子数则不断增加。若放射性母体经过一次衰变就转变成一种稳定的子体，称为单衰变。有时，放射性母体可经历若干次衰变，每次衰变所形成的中间子体都是不稳定的，本身又会发生衰变，一直持续到产生稳定的最终子体为止，这种衰变叫做连续衰变。由这样的一个放射性母体、若干个放射性中间子体和一个最终稳定子体所形成的衰变链称作衰变系列。大多数放射性同位素是按一种母体只转变成另一种子体的方式发生衰变。少数放射性同位素可以有两种或多种衰变方式，形成不同的子体，即一种母体能同时产生两种子体，这样的衰变称为分支衰变。自然界中这几种衰变类型都存在。

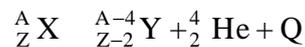
在放射性衰变过程中，放射性母体同位素的原子数衰减到原有数目的一半所需要的时间称为半衰期，记作 $T_{1/2}$ 。放射性母体同位素在衰变前所存在的平均时间称为平均寿命，记作 τ 。半衰期是放射性同位素衰变的一个主要特征常数，它不随外界条件、元素状态或质量变化而变，放射性同位素的半衰期的长短差别很大，短的仅千万分之一秒，长的可达数百亿年，半衰期愈短的同位素，放射性愈强。

6.2.2 衰变类型和规律

放射性同位素衰变方式主要有：

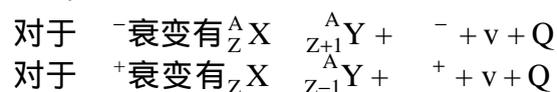
1. α 衰变

原子核自发地放射出 α 粒子而转变成另一种核的过程叫做 α 衰变。对于天然放射性同位素而言，只有质量数 A 大于 140 的重原子核才能产生 α 衰变，特别是原子序数 Z 大于 82 和质量数 A 大于 209 的放射性同位素，都以 α 衰变为主。 α 衰变的通式为：



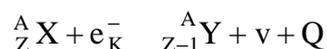
2. β 衰变

粒子有正、负电子之分，放出正电子的称 β^+ 衰变，放出负电子的为 β^- 衰变。 β 衰变的通式，



3. K 轨道电子捕获

原子核从核外 K 层捕获一个轨道电子的过程称为轨道电子捕获。其通式是：



K⁻捕获和 β^+ 衰变所产生的子体是相同的，究竟发生那一类衰变，取决于衰变前后能量的变化。

4. 衰变

射线是从原子核内部放出的一种电磁辐射，常伴随 α 或 β 射线产生。

衰变的母体和子体是同种同位素，只是原子核内部能量状态不同而已。衰变亦可称为同质异能跃迁。

5. 核裂变

重核分裂成两个或几个中等质量的碎片，同时发射出中子和能量的过程称为原子核裂变。自发裂变是在没有外来粒子轰击的情形下自行发生的核裂变，它同样可用半衰期来衡量裂变发生的难易程度。自然界的自发裂变仅见于铀和钚的同位素。比较 β 衰变，铀和钚的自发裂变的分支比很小，几乎可以忽略。

诱发裂变是指原子核在外来粒子轰击下发生的裂变。用各种粒子（中子、质子、 α 射线等）轰击铀和钚的同位素都可以导致诱发裂变。

前面已经提到，放射性同位素的衰变和裂变的速率是不依赖于外界条件而恒定地进行着。但对单个原子，究竟何时发生衰变则无法预测。对大量的放射性原子核，可以从统计意义上确定其整个原子数量是如何随时间而发生变化的。

6. 单衰变定律

对于单衰变，随着时间推移，母体同位素不断减少，子体同位素则不断积累。假定在时间 t 时，有放射性母体核 N ，实验证明，在极短的时间间隔内，即时间从 t 到 $t + \Delta t$ 时，母体原子数 N 发生放射性衰变的数量 ΔN 总是与这时的原子数 N 和这段时间 Δt 成正比，即

$\Delta N = -\lambda N \Delta t$ ，写成等式有：

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

负号表示原子核数量随时间不断减少， λ 为衰变常数，其物理意义为表示一个放射性同位素核在单位时间内发生衰变的机率。当 Δt 趋于零时，便可写成微分方程：

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

对上式进行积分，确定边界条件：若 $t=0$ 时，初始放射性母核数为 N_0 。可得到

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (6.1)$$

这就是单衰变的放射性衰变定律，它表明放射性同位素随时间按指数规律衰减。

对于放射成因子体的积累，则有：

$$D^* = N_0 - N = N_0 (1 - e^{-\lambda t})$$

或

$$D^* = N (e^{\lambda t} - 1) \quad (6.2)$$

如果放射性母体具有分支衰变，则有

$$-dN = \lambda_1 N dt + \lambda_2 N dt = (\lambda_1 + \lambda_2) N dt$$

即衰变常数具有加和性。

按单衰期的定义，当 $t = T_{1/2}$ 时， $N = \frac{1}{2} N_0$ ，

这时有： $T_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0.693 / \lambda$

该式表示了衰变常数和半衰期的关系。

平均寿命 \bar{t} ，根据定义有

$$\begin{aligned} \bar{t} &= \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t \cdot (-dN) = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t \cdot \lambda N dt \\ &= \frac{1}{\lambda} \end{aligned} \quad (6.3)$$

在同位素地质年代学中常用 \bar{t} 或 $T_{1/2}$ 来描述放射性衰变，它们比平均寿命更易理解。图 6.1 表示了放射性母体衰减和稳定子体积累与半衰期的关系。在经过 10 个半衰期后，母体只剩下 $1/2^{10}$ ，母体原子数可视为衰变完了。

7. 衰变系列中的放射性平衡

对于衰变系列，它具有多代子体，而且子体又具放射性，情况就很不相同。对某代子体产物，它既有上代母体衰变的积累，又有自身衰变的减少，因此处于中间产物的原子核衰变一般遵循一种比较复杂的统计规律，可以出现不平衡、暂时平衡和永久平衡三种情况，这里只讨论一种最简单情况，即永久平衡。

设：A，B 为第一代、第二代母体放射性同位素； N_{10} ， N_{20} ，及 N_1 ， N_2 分别为在时间 $t=0$ 和 $t=t$ 时 A 和 B 的原子数； λ_1 ， λ_2 为 A 和 B 的衰变常数。

根据定义，放射性同位素 B 的衰变速率为

$$\begin{aligned} \frac{dN_2}{dt} &= \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \\ \frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 N_2 - \lambda_1 N_{10} e^{-\lambda_1 t} &= 0 \end{aligned} \quad (6.4)$$

这是一阶线性微分方程，求解可得

$$N_2 = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_{10} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_{20} e^{-\lambda_2 t} \quad (6.5)$$

等式右边第一项代表了由 A 衰变产生的 B 又经衰变减少后剩余的 B 原子数。第二项代表初始 N_{20} 随时间 t 衰变后的剩余数，上式即为第二代母体 N_2 产物的衰变规律，假定当 $t=0$ 时， $N_{20}=0$ ，则式 (6.5) 可简化为：

$$N_2 = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (6.6)$$

考虑一个衰变系列，若 $N_{20}=N_{30}=\dots=N_{n0}=0$ ，即初始时无任何中间产物，只有第一代母体，则对衰变系列中任何一个放射性同位素，有

$$N_n = C_1 e^{-\lambda_1 t} + C_2 e^{-\lambda_2 t} + \dots + C_n e^{-\lambda_n t}$$

其中系数

$$\begin{aligned} C_1 &= \lambda_1 \dots \lambda_{n-1} \cdot N_{10} / (\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1) \dots (\lambda_n - \lambda_1) \\ C_2 &= \lambda_2 \dots \lambda_{n-1} \cdot N_{10} / (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2) \dots (\lambda_n - \lambda_2) \\ C_n &= \lambda_1 \dots \lambda_{n-1} N_{10} / (\lambda_1 - \lambda_n)(\lambda_2 - \lambda_n) \dots (\lambda_{n-1} - \lambda_n) \end{aligned}$$

这是一个非常复杂的图解，取决于各 λ 常数的大小和时间的关系，它主要用于放射化学研究中。

考虑第一、二代母体衰变情况，若第一代母体同位素的半衰期比第二代母体要长得多，亦即 $\lambda_1 \ll \lambda_2$ ，则式 (6.6) 经过相当长时间，譬如 10 个第二代母体的半衰期，可简化为：

$$N_2 \cong \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} e^{-\lambda_1 t} = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1$$

如果 $\lambda_2 \gg \lambda_1$ ，方程可进一步简化为

$$N_2 = \frac{1}{\lambda_2} N_1 \quad \text{或} \quad N_2 \lambda_2 = N_1 \lambda_1$$

即子体放射性同位素经过一定时间积累后，达到一个饱和值，这时子核的衰变速率等于母核的衰变速率，这一状态称为长期平衡。

我们把这一状态进一步推广：在一个由非常长寿命的母核和一系列短寿命的中间子核组成的衰变系列中，只要经过一定时间，整个系列可以达到长期平衡。即

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \dots = \lambda_n N_n \quad (6.7)$$

长期平衡建立时，任一不稳定子核的原子数可表示为：

$$N_i = \frac{\lambda_1}{\lambda_i} N_1$$

达到长期平衡时，处于系列末端放射成因的稳定子核的增长速率等于该系列之首的母核衰变速率，因此，长期平衡时系列衰变中形成的放射成因稳定子核数为：

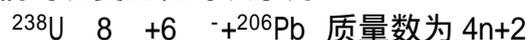
$$\begin{aligned} D^* &= N_{10} - N_1 - N_2 - \dots - N_n \\ &= N_{10} - N_1 \left(1 + \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3} + \dots + \frac{1}{\lambda_n} \right) \\ &= \frac{N_{10} - N_1}{\lambda_1} (\lambda_1 - \lambda_1) \\ &= N_1 (e^{-\lambda_1 t} - 1) \end{aligned} \quad (6.8)$$

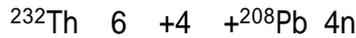
式 (6.8) 和式 (6.2) 完全一样。因此在一个衰变系列中，尽管从母体原子核到最终稳定子核之间经历了多次连续衰变，但只要经过一段时间达到长期平衡后，最终稳定子核的原子数只随第一代母体核原子的衰变速率而增加，而与其经历的中间衰变过程无关，可作为单衰变形式来处理。这一点正是铀-钍-铅法年龄测定的基础。

6.2.3 天然放射性同位素

自然界已知 67 种天然放射性同位素，其中 21 种 ($Z < 79$) 为单衰变，其余 46 种为重元素 ($Z > 79$) 所构成的三个衰变系列。可以把天然放射性同位素分为三类：

1) ^{238}U ， ^{235}U 和 ^{232}Th 及其衰变系列的中间产物。它们分别称为铀系、钍铀系和钍系。这三个天然放射系的母体都是长寿命的，它们的半衰期和地球年龄相当，经过一系列 α 、 β 衰变之后，最终都转变成稳定的铅同位素，而且在较短的时间内都可建立起长期平衡。这三个放射系在同位素年代学上具有重要意义。它们的衰变过程可表示为：





还有一个人工放射系，称镎系，质量数为 $4n + 1$ ，系列中母体为 ^{237}Np ，半衰期为 $2.14 \times 10^6 \text{a}$ ，由于比地球年龄小很多，原先的

表 6.1 某些放射性同位素的衰变特征

同位素	同对丰度(%)	半衰期(a)	衰变常数(a^{-1})	衰变方式	产物
^3_1H	10^{-18}	12.33		-	^3_2He
$^{14}_6\text{C}$	10^{-12}	5730	1.209×10^{-4}	-	$^{14}_7\text{N}$
^2_2K	0.01167	1.250×10^9	4.962×10^{-10}	β^- (89.33 %)	$^{40}_{20}\text{Ca}$
$^{37}_{37}\text{Rb}$	27.8346	4.88×10^{10}	0.581×10^{-10}	K^- (10.67 %)	$^{40}_{18}\text{Ar}$
$^{138}_{57}\text{La}$	0.09	0.94×10^{11}	1.42×10^{-11}	-	$^{87}_{38}\text{Sr}$
$^{147}_{62}\text{Sm}$	15.1	1.060×10^{11}	0.236×10^{-11}	β^- (32 %)	$^{138}_{58}\text{Ce}$
$^{176}_{61}\text{Lu}$	2.61	3.57×10^{10}	0.501×10^{-11}	K^- (68 %)	$^{138}_{56}\text{Ba}$
$^{187}_{75}\text{Re}$	62.60	4.27×10^{10}	6.54×10^{-12}	-	$^{143}_{60}\text{Nd}$
$^{235}_{92}\text{U}$	99.275	4.4683×10^9	1.94×10^{-11}	-	$^{176}_{72}\text{Hf}$
$^{238}_{92}\text{U}$	0.72	7.0381×10^8	1.62×10^{-10}	-	$^{187}_{76}\text{Os}$
$^{232}_{90}\text{Th}$	100	1.401×10^{10}	1.55125×10^{-10}	α , β^-	$^{207}_{82}\text{Pb}$
			9.8485×10^{-10}	α , β^-	$^{206}_{82}\text{Pb}$
			0.49745×10^{-10}	α , β^-	$^{208}_{82}\text{Pb}$

^{137}Np 早已衰变为 ^{209}Bi ，所以自然界未发现镎系。

2) 某些化学元素的放射性同位素、主要是指 ^{40}K ， ^{138}La ， ^{87}Rb ， ^{96}Zr ， ^{147}Sm ， ^{176}Lu ， ^{187}Re 及 ^{10}Be 等。

3) 自然界核反应形成的放射性同位素，如 ^{14}C ， ^3H 等。

要利用放射性同位素计时，必须选择其半衰期和地球年龄相当或者和被测地质体年龄相当的同位素，表 6.1 列出了目前在地质年代学中有实用意义的放射性同位素的半衰期数值。

6.2.4 放射性同位素计时

当岩石或矿物或某个自然体系在某次地质事件中形成时，放射性同位素以一定的形式进入其中，随时间延续，该母体同位素不断衰减，放射成因子体逐渐增加，只要体系中母体和子体的原子数变化仅仅由放射性衰变所引起，那么准确测定岩石矿物中母体和子体的含量，就可根据放射性衰变规律计算出该岩石矿物形成的地质年龄。由此测得的年龄谓之同位素年龄。这种方法称为同位素计时。

可以用各种不同的方法进行同位素计时，最基本的分式可直接由式 (6.8) 给出：

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{D^*}{P} + 1 \right) \quad (6.9)$$

其中 P 为现存的放射性母体同位素量, D^* 为放射成因子体同位素量, 为衰变常数。

通常情况下, 在所研究的自然体系中, 当体系形成时, 就已经存在非放射成因的子体同位素。因此, 体系中存在的子体原子总数为。

$$D = D_0 + D^*$$

D_0 为初始时 ($t=0$) 体系已存在的稳定子体原子数, 因此公式 (6.9) 将写成

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{D - D_0}{P} + 1 \right) \quad (6.10)$$

这里 P 和 D 为实测值, D_0 为一需求得的常数。

要得到一个可靠的同位素年龄, 除了要求放射性同位素的衰变常数准确、衰变最终产物稳定、母体同位素丰度准确、母子体同位素含量准确测定等原理和技术上的要求外, 更重要的是希望体系中不存在除衰变过程之外的母子体的得失, 即保持母子体的封闭, 同时还要求有可靠的方法对样品体系中所含的非放射成因子体的初始量 D_0 作出准确的扣除或校正。

另外, 由于各种岩石和矿物对各种放射性同位素及其子体保持封闭化学体系的初始时间和保持性是不一样的, 因而不同的同位素计时方法测定同一对象或用相同方法测定不同对象所得到的同位素年龄, 可能有不同的地质含义。

原则上任何天然放射性同位素都可用来进行年龄测定。从半衰期的长短来考虑, 可以有长半衰期同位素计时。这是最常用的一类, 主要的衰变系统有: $^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th}-^{208}\text{Pb}$, $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$, $^{87}\text{Rb}-^{87}\text{Sr}$, $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$, $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ca}$, $^{138}\text{La}-^{138}\text{Ce}$, $^{176}\text{Lu}-^{176}\text{Hf}$, $^{187}\text{Re}-^{187}\text{Os}$ 。这些计时方法在宇宙年代学中同样具有重要意义。另一种是短半衰期同位素计时, 它们或者是三个天然放射系的中间子体, 如 ^{230}Th , ^{231}Pa , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb 等; 或者是天然核反应所产生的放射性同位素, 如 ^3H , ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{32}Si 等。短半衰期同位素主要用于测定第四纪地质年龄。前者称铀系法, 后者或可统称沉降核类法。

除了利用放射性衰变的母子体关系进行计时外 (这是最主要和最大量的), 还可能有根据衰变时的射线 (主要是 α 射线) 和裂变碎片对周围物质作用所产生的次生现象的程度不同进行计时的方法, 如裂变径迹法、热释光法、电子自旋共振法、多色晕法、辐射损伤法、反冲径迹法等。

各种同位素计时方法的年龄极限取决于放射性母体的半衰期、含量以及分析测试的技术水平, 上限通常是半衰期的 10 倍, 下限主要受实验条件控制。

6.3 铷锶衰变体系

6.3.1 铷锶计时

自然界铷有二种同位素 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb ，其丰度分别为 72.165% 和 27.835%，其中 ^{87}Rb 具放射性，经 β -衰变形成稳定的 ^{87}Sr ，Rb 的平均原子量是 85.468。锶有四种同位素 ^{84}Sr ， ^{86}Sr ， ^{87}Sr ， ^{88}Sr ，其丰度分别为 0.56%，9.86%，7.04% 和 82.58%，事实上自然界锶同位素组成不是恒定的，特别是在含铷矿物中锶同位素组成取决于其年龄和 Rb/Sr 比值。自然界中 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$ （或者 $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.0068$ ）是不变的，用此值作标准，可校正实际样品测定中锶同位素的分馏效应。

铷锶计时的方程有

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{^{87}\text{Sr}^*}{^{87}\text{Rb}} + 1 \right) \quad (6.11)$$

锶的地球化学性质与钙相近，含钙的矿物岩石都含有一定数量的初始锶，干扰 $^{87}\text{Sr}^*$ 的测定。只有那些不含初始锶的高铷高钾矿物，如天河石、铯榴石、海绿石、钾盐、白云母、锂云母、钾长石、光卤石等，其初始锶和放射成因锶相比可以忽略时，上式才能应用。

对于其他矿物或岩石就必需进行初始锶的校正。由于测定样品中的同位素比值比测定 ^{87}Sr 的原子数容易，故在等式中除以原子数不变的 ^{86}Sr ，这样方程 (6.11) 可写成：

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_0 + \frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} (e^{\lambda t} - 1) \quad (6.12)$$

这里 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 为测定值， $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 为一常数，称为初始锶同位素比值（组成）。

对于单独的一个岩石或矿物而言，除非能够通过某种方式，预先知道初始锶同位素组成，否则，根据式 (6.12) 我们不能得到年龄值。这时就需要岩石或矿物的等时线来求得年龄。

6.3.2 铷锶等时线

等时线年龄是地质年代学中经常使用的行之有效的一种年龄。这种记年方法最初在 1961 年由 Nicolaysen 提出，并首先应用于铷锶体系的。等时线法现在已推广到任何一种放射性衰变计时系统。

假定，一个化学和同位素组成均一的岩浆，由于岩浆结晶分异作用、或结晶固相和残余熔体相之间的分离结晶作用，导致形成一套比学成分不同的火成岩。如果岩浆的冷却过程和其存在时间相比是短暂的，那么由这种岩浆生成的不同化学组成的岩石应该具有相同的初始锶同位素组成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)，但有不同的母子体 Rb/Sr 比。假定这一组岩石在其形成之后一直保持着母子体同位素封闭体系，即除了衰变之外没有发生任何母子体的得失，则属于这一岩浆形成的各个岩石样品将落在以 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_m$ (m 表示测量值) 为纵坐标、以 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 为横坐标的一条直线上，构成一条直线方程

$$Y=b+Mx$$

该直线便称为等时线，等时线的斜率是年龄 t 的函数，等时线的截距为初始锶同位素组成：即

$$m=e^{-\lambda t}-1 \quad (6.13)$$

$$b=(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 \quad (6.14)$$

这种等时线关系可从图(6.2)的铷锶演化图解上得到说明：当结晶作用开始时，各样品有相同的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 比值，但不同的Rb/Sr值，以后 ^{87}Rb 的衰变速率和 ^{87}Sr 的增长速率相同，岩石沿着斜率为-1的平行直线移动。所有样品在任一时间 t_i 时均落在某一条等时线上，随时间增长，斜率增大，直至到时间 t 便构成现在的等时线。等时线始终围绕纵坐标上 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 的点作反时针旋转。

等时线法不仅给出了一组同源岩石的年龄，且能提供初始比的信息，此外，等时线数据点拟合成直线的程度在某种意义上还能检验样品是否保持母子体的封闭体系。等时线法获得了广泛的应用。为了能构筑等时线，从方法上讲，还要求尽可能选用不同母子体比的样品。

理论上，要对一组岩石矿物样品进行等时线处理，必需满足：同源、相同的初始子体同位素组成，即子体同位素均一化。具有相同的成岩年龄。岩石形成后，自始至终保持母子体的封闭体系。

6.3.3 变质岩铷锶等时线

发生变质作用时，会使矿物岩石中的Rb-Sr衰变体系发生不同程度的破坏。如果变质作用强烈，铷锶变成开放体系，大范围内发生锶同位素的迁移和交换。一旦达到锶同位素均一化，则测得的变质岩等时年龄可代表发生变质作用的时间。如果变质作用不很强烈（中等变质作用等），铷锶体系在单矿物中受到破坏，发生从高浓度到低浓度的迁移扩散，形成新的Rb-Sr体系。但这种变化仅发生在矿物之间。就全岩来说仍保持一个封闭体系。这时，如果能选择不同的岩石样品、并在一个岩石中选取不同的单矿物，分别进行Rb,Sr同位素测定，就能得到岩石的形成年龄和发生变质作用的年龄。图6.3表示了全岩和变质矿物中锶同位素的演化。岩石在 t_i 年前形成。 R_1, R_2, R_3 代表具有不同 (Rb/Sr) 比、但具有相同初始锶 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 比的三种岩石， M_2 为选自全岩 R_2 的单矿物，它们同样具有相同的初始比和不同的Rb/Sr比，到 t_m 时发生变质作用，单矿物的Rb-Sr体系遭到了破坏，发生再分配，富K，

Rb的矿物丢失部分放射成因 $^{87}\text{Sr}^*$ ，贫K富Ca的矿物获得部分放射成因 $^{87}\text{Sr}^*$ ，就岩石 R_2 整体而言，Rb/Sr体系未遭受破坏，岩石总体达到 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_m$ 值并均一化，变质作用仿佛对 R_2 全岩没有影响。 t_m 之后， R_2 中的三种矿物仍各自按其Rb/Sr关系发生衰变和积累。这样由图(6.3)可知，由三个全岩样品所得到Rb-Sr等时线代表了全岩的形成年龄 t_i 和初始比 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ ，而由岩石 R_2 和从 R_2 中选用的三个单矿物所得到的Rb-Sr等时线代表的是变质作用的年龄 t_m 和发生变质作用时经历锶同位素均一化的 R_2 全岩的锶同位素初始比 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_m$ 。因此，原则上，只要满足上述锶同位素均一化的条件，

通过全岩等时线可得到岩石形成年龄，通过全岩和其矿物的等时线可得到变质作用的年龄，如果这些岩石是变质岩，则可以分别得到第一次变质作用和第二次变质作用的年龄。关键是能否找到合适的样品和满足上述全岩锶同位素均一化的地质前提。

6.3.4 岩石的锶同位素组成

除了用于年龄测定，铷锶衰变体系的一个研究目的是了解各种岩石的锶同位素组成、及它所反映的在成岩成矿作用中的意义，它构成了所谓“锶同位素地质”。迄今为止，大部分的工作集中在岩浆岩和变质岩，及部分陨石等球外物质。沉积岩的年龄及同位素地质工作，由于 Rb, Sr 在沉积岩中赋存情况复杂，以及陆源碎屑物中继承锶的存在，目前尚处在探索状态。下面就锶同位素地质的概况作一最扼要介绍。

1. 火山岩

火山岩的锶同位素组成研究最为详尽，其同位素组成因其产出的地质构造环境不同而各异。Faure 统计了上千个样品的资料后得到，沿大洋中脊喷发的洋底拉斑玄武岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值最低，平均为 0.70280，洋岛玄武岩的平均为 0.70386，岛弧为 0.70437，大陆火山岩的比值最高为 0.70577。从大洋到大陆，锶同位素比值平均依次增高。由于洋脊和大洋盆地中几乎不存在硅铝层物质，它们的锶同位素组成代表了上地幔的锶同位素组成。它们二者在同位素组成上的差异，一方面反映了上地幔在化学和同位素组成上的不均一性，另外也说明洋脊地区上地幔物质中 Rb/Sr 比值较低，亏损铷和其他元素，而洋岛火山岩来源于地幔铷弱亏损的区域，或者上地幔的原始组成区域。岛弧是俯冲带的一个组成部分，岛弧地区产生的火山岩和深成岩的化学同位素组成和年龄都随离开海沟距离改变而呈现规则变化的趋势。俯冲带内岩浆的物质来源是沿海沟消亡的大洋岩石圈板块，其组成取决于源区物质、熔融程度及和围岩的相互作用，岛弧火山岩的锶同位素组成以地幔物质为主，并有洋壳玄武岩和海水的影响。熔融前锶同位素不均一和富铷物质的优先熔融，可使岩浆中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比母源物质高。大陆火山岩的锶同位素组成变化很大，大陆地区火山岩的源区除陆下上地幔外，还明显的有大陆古老硅铝质岩石的影响。大陆壳底部低 Rb/Sr 比的麻粒岩和类似的高级变质岩的熔融可产生某些中性成分的岩浆。从大洋到大陆的火山岩锶同位素组成的变化总体上反映了地壳组份的作用。

2. 花岗岩

花岗岩的锶同位素组成可以分成：

低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的花岗岩，它们的比值和基性玄武质火山岩一样，落在地幔锶演化范围内（见图 6.4），这些花岗岩是由上地幔物质局部熔融、原始玄武岩浆分异而成。它们没有遭受地壳锶的混染、如中国西藏的曲水岩体，其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在 0.7033 ~ 0.7036。

高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值花岗岩，它们的比值位于图（6.4）中直线 C 两侧及其以上。形成花岗岩的源区物质多半处于硅铝层中，并存在相当长的时间，花岗岩是由这些地壳物质深熔作用产生，或者母岩浆遭受了大量古老硅铝质物质的同化作用所形成。

具有中等 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比的花岗岩，其比值界于大洋玄武岩和地壳平均增长

线之间。这些花岗岩的物质可由幔源和壳源两种混合而成。但亦可能有低 Rb/Sr 比的地壳基底岩石局部熔融所致。大量的复式岩体都具有这一特征，如著名的美国西部的加利福尼亚岩基。

我国学者将华南花岗岩分成典型壳型、壳幔过渡型和碱性花岗岩三大类，大致和锶同位素特征一致。

3. 地球锶同位素演化

地球岩石体系的锶同位素组成主要取决于岩石的 Rb/Sr 比及岩石在该条件下经历的时间。首先确定的是地壳和地幔两大体系。Faure 等对起源于上地幔、未被地壳锶混染的玄武岩和辉长岩的初始锶同位素统计作图，发现从老到新，它们构成一条缓慢的增长曲线。现代上地幔 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 大约在 0.704 ± 0.002 ，其 Rb/Sr 比为 0.027。即在低 Rb/Sr 体系中演化、对大陆壳来说，Rb/Sr 比值很不均一，它可以经历不同时期、不同作用，使 Rb/Sr 比产生很大差异，但大多数情况下地壳体系的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值总是比地幔高，图（6.4）表示了这种壳幔体系锶同位素演化情况。图中 A, B 线表示地幔平均和地幔钼亏损的锶同位素演化， A_1A_2 表示可能的变化范围，C 表示大约在 29 亿年前从上地幔分离出来初始比为 0.7025、Rb/Sr 比为 0.15 的大陆壳的锶演化，其现代比值 0.720 代表了大陆壳的平均锶同位素组成。地幔演化线的起点为 BABI 值（玄武质无球粒陨石最佳初始比值），其锶同位素比值为 0.69897 ± 0.00003 ，被认为是地球初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的最好代

表，该值是对具相当低的 Rb/Sr 比的玄武质无球粒陨石多次测定结果的平均。代表了该类陨石母体冷却结晶时的比值。BABI 值在宇宙化学研究中有重要意义。

6.4 钾-氩衰变体系

6.4.1 钾氩计时

钾是常量元素，也是主要造岩元素，可形成多种含钾矿物，这有利于钾氩计时的广泛使用。钾有三种同位素： ^{39}K 93.08%， ^{40}K 0.0119%， ^{41}K 6.91%。其中 ^{40}K 是放射性的，可通过 β^- 和 K^- 捕获衰变成 ^{40}Ca 和 ^{40}Ar 。 $\text{K}-\text{Ar}$ 计时就是基于其于 K^- 捕获分支衰变的。其计时方程可推导为：

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{40}\text{K}} + 1 \right] \quad (6.15)$$

一般认为含钾矿物岩石形成时，原先存成的 Ar 会逸入大气空间，因而体系形成时并不含有初始的 ^{40}Ar 。测得的 ^{40}Ar 都是体系形成后由 ^{40}K 衰变的放射成因子体 ^{40}Ar 。不需要进行初始 ^{40}Ar 的扣除。一旦发现有除 ^{40}Ar 以外的 ^{36}Ar ， ^{38}Ar 同位素，便可看作是大气氩的混入、需按大气氩的同位素组成扣除这部分氩。大气氩的组成是恒定的，它们是 ^{40}Ar 99.6%， ^{38}Ar 0.063%， ^{36}Ar 0.337%。其中 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=295.55$ ，被称为尼尔值，用来作为校正大气氩和质谱测定的基础。含钾矿物形成时不含初始 ^{40}Ar 的假说，有时候并不成立，为了检查，必需采用等时线法。

钾氩计时是最早用于测定岩石、矿物的计时方法之一。由于其放射成因子体是气体同位素，易于用物理方法比较准确的加以测定。加之含钾矿物普遍存在，在同位素年代学发展的早期，钾氩计时得到最广泛的应用。但其不足之处是由于氩是气体，易于在各种地质作用过程中发生丢失，而使得年龄变得年青，不可靠。60年代以后出现的 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 计时可以克服氩的丢失问题

6.4.2 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 计时

$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 计时是把含钾样品放入核反应堆中接受快中子照射，此时 ^{39}K 核被射入一个中子，放出一个质子，即发生 $^{39}\text{K}(n, p)^{39}\text{Ar}$ 反应。产物 ^{39}Ar 具有放射性，其半衰期为269年，在实验测定的有限时间内，其数量可视为不变。把接受快中子照射后的样品，测定其 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比值，换算成 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{K}$ 后计算其年龄。这样，可以把常规 $\text{K}-\text{Ar}$ 计时方法中钾的测定转化为氩的测定。

在 $^{39}\text{K}(n, p)^{39}\text{Ar}$ 反应中，一定量样品所产生的 ^{39}Ar 除与样品中钾含量有关外，还取决于照射时的中子通量、反应截面和照射时间，因此照射后样品所产生的 ^{39}Ar 原子数为：

$$^{39}\text{Ar} = ^{39}\text{K} \int_0^T \phi(E) \sigma(E) dE \quad (6.16)$$

式中 ^{39}K 是样品中同位素的原子数， T 是照射时间， $\phi(E)$ 是能量为 E 的中子通量密度， $\sigma(E)$ 是核反应中 ^{39}K 对能量为 E 的中子捕获截面，积分号表示对全部入射中子各种能量加和。上式是在核反应堆中实现的，因 ϕ 和 σ 这些照射参数是可变的，难以定量估算，求解困难。

比较式(6.15)和(6.16)，可以得到：

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}} = \frac{k^-}{k^-} \cdot \frac{{}^{40}\text{K}}{{}^{39}\text{K}} \cdot \frac{e^{-t-1}}{\Delta T \int \phi(t) dt}$$

令 $J = \frac{{}^{39}\text{K}}{k^-} \cdot \Delta T \int \phi(t) dt$

可得 $\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}} = \frac{e^{-t-1}}{J}$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + J \cdot \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}} \right) \quad (6.17)$$

因此，只要求得 J 值、 ${}^{40}\text{Ar}^*$ 和 ${}^{39}\text{Ar}$ ，便可按上式求算年龄，J 是一个无量纲照射参数。是一个随几何位置和时间 t 而变的随机变量，一般是将一个年龄已知的标准样(通量监测体)和被测样放入反应堆内相同位置进行照射，照射后分别测定标准样和样品的 ${}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar}$ 比值，根据标准样的年龄按式(6.17) 求出 J 值，然后再计算样品的年龄。

在反应堆中除进行 ${}^{39}\text{K}(n, p){}^{39}\text{Ar}$ 反应外，还产生其他核反应，如 ${}^{40}\text{Ca}(n, na){}^{36}\text{Ar}$ ， ${}^{42}\text{Ca}(n, a){}^{39}\text{Ar}$ ， ${}^{40}\text{K}(n, p){}^{40}\text{Ar}$ 等都产生氩同位素，影响测定。因此必须对这些反应进行校正，特别是对低 K/Ca 的样品，校正必不可少。

将照射后的样品放在析氩的高真空系统内加热，使其一次性熔化释放出全部氩气，由此得到的年龄称为全熔融年龄或全氩释放年龄。这种年龄的意义基本上类似于常规 K-Ar 年龄，其优点在于把钾的测定转化为氩的测定，把钾、氩的绝对测量转化成 ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ 的相对测量。钾、氩的测定在同一份样品中实现，既可减少样品用量，也可避免由于样品不均一性带来的分析误差。

${}^{40}\text{Ar}-{}^{39}\text{Ar}$ 计时的最大优点还在于可用分阶段升温加热法。即把样品逐步升温，每隔一定温度范围提取一次氩量，进行 ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ 分析，直至最后熔融。这样，对应于每一个温度都可以得到该温度下的 ${}^{40}\text{Ar}-{}^{39}\text{Ar}$ 年龄，从而在一个样品中获得一组年龄。如果以获得之年龄为纵坐标，以析出的 ${}^{39}\text{Ar}$ 累计百分数为横坐标作图，可得到该样品的年龄谱图(见图 6.5)。根据这种谱图的形状特征，可以判断样品形成后是否遭受过后期热扰动，从而了解样品所经历的热历史。这种方法特别适宜于年青造山带地区的岩石年龄。测定 ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ 计时的不足之处在于需使用核反应堆，技术条件要求高，还有一定的放射性污染。

6.4.3 钾氩等时线

一般说来，由于氩是气体，在矿物中容易扩散丢失，使年龄偏低。但有时矿物中存在过剩氩，使年龄明显偏高。过剩氩的产生有二种方式，一是矿物形成时从成矿介质获取的原始氩或矿物形成后扩散进入矿物中的非大气氩。它们均和矿物中钾的衰变无关。如金伯利岩岩筒侵位期间氩的高分压、矿物内流体包裹体以及地壳和地幔中较古老含钾矿物的去气作用都可导致过剩氩的产生。另一种是岩石矿物形成时从先前岩石中继承下来的氩，也称继

承氩。例如在变质或重结晶作用时保留下来的变质前放射成因氩、交代作用时形成的钾矿物中残存下来的原岩矿物的部分放射成因氩等。过剩氩对低钾年青样品的影响尤为显著。当矿物中出现过剩氩时，为求得真实年龄和初始氩同位素组成就必需使用等时线。

1. ^{40}K - ^{39}Ar 等时线

对于有过剩氩的样品：

$$^{40}\text{Ar} = ^{40}\text{Ar} + ^{40}\text{Ar} + ^{40}\text{Ar}^* \quad (6.18)$$

式中 m , e , a , $*$ 分别表示测定值、过剩氩、大气氩和放射成因氩。令：

$$^{40}\text{Ar} = ^{40}\text{Ar}_m - ^{40}\text{Ar}_a$$

即指样品中扣除大气氩之后的 ^{40}Ar 量，它包括了放射成因氩和过剩氩。将上式代入式 (6.19)，得

$$^{40}\text{Ar} = ^{40}\text{Ar}_e + \frac{K^-}{K} K (e^{-t} - 1) \quad (6.19)$$

这是一个以 ^{40}K 和 ^{39}Ar 为坐标的直线方程，若一组同成因样品的数据点能拟合成一条直线，则根据直线的斜率和截距，就可求得样品的真实年龄和初始过剩氩的同位素含量。事实上许多样品并不存在过剩氩，而有氩的丢失，如果一组样品的氩丢失量相等，则上述等时线仍有效。

图 (6.6) 表示了一组同成因样品的 ^{40}K - ^{40}Ar 等时线和单个样品年龄 (视年龄、表面年龄) 之间的关系。若等时线通过原点，样品既无过剩氩，亦无放射成因氩丢失，等时年龄和视年龄一致。若等时线有负截距，截距表示放射成因 $^{40}\text{Ar}^*$ 的丢失量，单个样品的视年龄小于等时年龄。若等时线有正截距，则表示有初始过剩氩，这时，单个样品的视年龄大于等时年龄或真实年龄。

^{40}K - ^{40}Ar 等时线法在火山岩和区域变质岩中用得较广，对于变质岩，等时年龄可看作是变质作用的年龄。

2. $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 等时线

将式 (6.19) 除以 ^{36}Ar ，并令 $^{40}\text{Ar} = ^{40}\text{Ar}_e + ^{40}\text{Ar}_a$ ，可得

$$\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}} \right)_m = \left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}} \right)_e + \frac{K^-}{K} \cdot \frac{^{40}\text{K}}{^{36}\text{Ar}} (e^{-t} - 1) \quad (6.20)$$

该式构成了以 $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_m$ 和 $(^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar})$ 为坐标的等时线方程。如果实验是在超高真空系统下进行，大气氩的混入降低到最低限度，以致可以忽略，则等时线的截距表示了初始氩的同位素比。该等时线要求各样品有相同的初始 (过剩) $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值，并保持母子体的封闭。等时线的拟合程度反映了样品对钾氩保持封闭及具有相同初始氩比值的符合程度。初始氩的存在不影响真实年龄的获得，若等时线截距大于 295.55，说明样品有过剩 ^{40}Ar ，若截距小于 295.55，说明样品有过剩 ^{36}Ar 。前者使视年龄增大，后者则视年龄变小。

这二种等时线在形式上和其他等时线法相似，但它们有更大的局限性， ^{40}K - ^{40}Ar 等时线多用来处理放射成因氩的丢失， $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 等时线多用来处理过剩氩样品。它们使用的条件比较苛刻，因此处理和解释需格外谨慎。

慎。

3. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 等时线

这是用于 ^{40}Ar - ^{39}Ar 计时的一种等时线，其方法和原理类似于 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ 等时线。该等时线不需要对大气氩校正。数据点对等时线的拟合程度反映了样品是否遭受过后期热扰动，对于那些具有不一致年龄谱的样品，如果把低温馏份或异常的数据摒弃，只用高温馏份或坪区（年龄不随温度和 ^{39}Ar 累积量改变的一组年龄区域）的同位素比值来拟合等时线，同样可以得到有意义的等时年龄。

6.4.5 钾氩计时的适应性

随着钾氩年龄资料的大量积累，出现了不少与野外地质现象不相符的情况。这主要是由于氩丢失引起的年龄变年青，从机理上看，放射成因氩的丢失有二种情况，一是连续的扩散，这是由长期的缓慢冷却造成的；二是阶段性不连续丢失，主要是后期地质作用使封闭体系遭到破坏。

1. 冷却年龄概念

在缓慢冷却情况下，当矿物岩石处于较高温环境条件时，放射成因氩的积累和由于分子热运动导致的氩扩散数量相当，矿物中不能保存放射成因氩，只有当岩石冷却到某一临界温度以下，体系中因扩散作用而引起氩的丢失与放射成因氩的积累相比可以忽略时，K-Ar 衰变体系这一放射性时钟才能启动。因此，在临界温度以上，体系对 K-Ar 衰变系统是开放的。这样，所得到的年龄不反映岩石矿物的形成时间，而表示了冷却到临界温度（封闭温度）以后所经历的时间。因此，对深成岩和变质岩的钾氩年龄必需考虑缓慢冷却史的影响。这种情况下得到的年龄即被称为冷却年龄（或封闭年龄、保存年龄）。显然，冷却年龄要比深成岩的侵入年龄或变质年龄低。对于迅速冷却的火山岩或浅成侵入岩，测得的 K-Ar 年龄可以代表其喷出或侵入的年龄。

冷却年龄、封闭温度的概念可以推广和应用于铷锶、铀钍铅衰变体系。只是因为其放射成因子体是固体，不象氩那样易于扩散，因而封闭温度较高，年龄值较大。

根据对矿物中氩扩散的实验研究，发现不同的矿物对于 K-Ar 计时有不同的封闭温度，角闪石的封闭温度最高，云母次之，长石最低。因此一般情况下，选择角闪石的年龄更接近岩石结晶年龄。目前已可利用二种不同封闭温度的矿物，或者同种矿物在不同计时系统中的封闭温度的差别来推算岩体的冷却速率或上升隆起过程，这对于了解造山带和地盾区的年龄资料有相当的意义，因为这些岩石都经历过长期冷却和隆起过程。

2. 变质岩年龄

变质岩的钾氩年龄解释，同变质温度有很大关系。低级变质作用中形成的含钾云母适合年龄测定，但需区分碎屑成因和变质成因。碎屑云母的存在会使年龄偏高。多数情况下板岩、千枚岩和片岩的全岩 K-Ar 年龄是不很可靠的。高压低温地质作用下的岩石往往有继承氩的存在，不易获得合适的样品。中高级变质岩石中，已达到化学和同位素的平衡，变质温度超过 K-Ar 计时的封闭温度，因此得到的都是冷却年龄。一般的年龄顺序是：白色云母 Rb-Sr 年龄 > 白色云母 K-Ar 年龄 > 黑云母 K-Ar 年龄。

3. 后期地质作用影响

后期岩浆活动及区域性的热扰动、动力作用下的机械摩擦和破碎、交代作用和化学风化作用等都可以引起 K-Ar 体系的破坏，影响年龄测定，有人对此作过许多估计。单纯的地热增温率可使深埋岩石温度升高，在 10 公里深处就无疑会引起氩的丢失，这些因素在 K-Ar 计时时必需充分考虑。

含钾矿物中放射成因 ^{40}Ar 的保存性研究是正确运用钾氩计时系统、合理解释钾氩年龄的关键。这一方面需进行不同温度下的氩扩散实验研究，另一方面应结合地质实例，从大量的实践中总结规律。

表 6.2 适合 K - Ar 计时的一些常见矿物

矿物	岩石类型			
	火山岩	深成岩	变质岩	沉积岩
长石				
透长石				
歪长石				
斜长石				
似长石				
白榴石				
霞石				
云母				
黑云母				
白云母				
金云母				
锂云母				
海绿石				
普通角闪石				
辉石				
全岩				

表示经常使用， 表示有时候使用

4. 适用的对象

已经表明，角闪石和云母是最适合于 K-Ar 计时的。年青的火山岩全岩及其各类长石也是 K-Ar 计时的理想对象，深成岩和变质岩中的含钾造岩矿物，以及仔细挑选过的沉积岩中的海绿石都适用于 K-Ar 计时，表 6.2 列出了由 Darlymple 和 Lanphere 给出的用于 K-Ar 计时的一些主要造岩矿物。

5. 年龄范围

K-Ar 计时有很宽的年龄范围，陨石年龄、最古老岩石的年龄都可用 K-Ar 计时测定。但 K-Ar 计时常给出偏低的年龄，因此对非常古老的岩石，K-Ar 法不很理想，当然有时也能提供一些地质信息。对经历了复杂地质历史的样品，K - Ar 计时一般只表示最后一次事件的时间，或者不表示任何意义， ^{40}Ar - ^{39}Ar 计时能提供部分的信息。测定中、新生代岩石年龄是 K-Ar 计时的最合适范围，特别是 1—60 百万年的新生代岩石，K - Ar 计时几乎是唯一能准确测定的计时方法。目前所测定的最年青样品（火山岩中的透长石）可以

比较准确的测定至 1—10 万年，已经可以与铀系、裂变径迹等第四纪年代学方法衔接起来。

6.5 铀-钍-铅衰变体系

6.5.1 铀-钍-铅计时

1. 自然界中的铀、钍和铅

铀和钍都是放射性的锕系元素，岩石中铀的含量一般在 1ppm 左右，钍的含量在几个 ppm 左右。从基性岩到酸性岩，岩石中铀、钍含量增高。铅在自然界中最主要独立矿物是方铅矿，其次是各种硫酸盐。岩石中铅的最重要载体是钾长石，其次是云母。各种岩石中铅的含量不一，超基性岩最低，平均 0.3ppm，花岗岩最高，平均 20ppm。

铀有六个放射性同位素，在地质年代学中有意义的是： ^{238}U ， ^{235}U 和 ^{234}U ，其同位素丰度为 99.275%，0.720% 和 0.005%， $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}=137.88$ 。钍也有六个同位素， ^{232}Th 丰度近似为 100%，其余的同位素半衰期很短，丰度极微，通常不考虑自然界铅共有九个同位素，其中 ^{204}Pb ， ^{206}Pb ， ^{207}Pb ，和 ^{208}Pb 是稳定同位素，其余是三个放射系的中间子体同位素。四个稳定同位素中 ^{204}Pb 是非放射成因的，其余三个分别是铀系、锕铀系和钍系的最终放射成因稳定子体这四个。定同位素的丰度分别是：1.4%，24.1%，22.1% 和 52.4%。最近研究表明 ^{204}Pb 亦是放射性的，它通过一次 α 衰变而转变为 ^{200}Hg ，只不过其半衰期极长，可以把它看作是稳定的。

严格说来，自然界中的铅，特别是岩石、矿物中的铅，随着样品的形成时代和环境不同是不一样的。所有放射衰变体系的子体同位素都具有这一特点。铅同位素地球化学研究正是基于这一点。

习惯上把铅分成原生铅、原始铅、放射成因铅和普通铅，其含义如下：

原生铅：是指地球形成前，在宇宙核素形成时与铀、钍等所有其他元素同时形成的铅，由 ^{204}Pb ， ^{206}Pb ， ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 组成，相对而言，它最富 ^{204}Pb 。

原始铅：指地球形成的最初时刻的铅，其同位素组成相当于原生铅加上从元素形成到地球形成这段时间内所积累的由铀钍衰变而来的放射成因铅。地球各部分原始铅的组成是否均一，主要取决于地球凝固形成过程持续的长短，如果这一过程和地球年龄相比很短促，那么地球各处的原始铅同位素组成是相同的，反之则会有差异。目前一般认为原始铅的组成在全球是相同的。它通常取铁陨石中的陨硫铁相铅同位素组成作为地球原始铅的代表，其铀钍含量极低。原始铅同位素和以夏威夷玄武岩为代表的现代铅同位素组成列于表 6.3 中。原始铅值普遍采用 Tatsumoto (1973) 的资料。

放射成因铅：一般意义上是指由铀、钍放射衰变而形成的铅，包括 ^{206}Pb ， ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 。或者，特殊意义上是指在含铀、钍的矿物岩石体系形成以后由它们衰变而生成的铅，这是比较习惯的用法。

表 6.3 现代铅和原始铅同位素组成

	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
原始铅. Murthy and Patterson (1962)	9.56	10.42	29.71
Tilton (1973)	9.310	10.296	29.57
Tatsumoto (1973)	9.307	10.294	29.476
现代大洋玄武岩	± 0.006	± 0.006	± 0.018
Tatsumoto (1978)	18.24	15.47	38.08

普通铅：普通铅的概念不十分明确，一般是指在一个含铀、钍的矿物岩石体系中，从周围介质混入的、不是由体系中铀、钍衰变的那部分铅，同一地质环境中形成的矿物和岩石常常具有相同的普通铅同位素组成。从广泛的意义上讲，原始铅也是一种普通铅，所有普通铅都是由原生铅加一部分放射成因铅构成。一个不含铀、钍或 U/Pb, Th/Pb 比很低的矿物岩石形成时刻所具有的铅也称为普通铅，这个体系形成后就不发生铅同位素的演化，因为不存在母体元素，如方铅矿和长石中的铅就是普通铅。普通铅中又有正常铅和异常铅之分，这是在铅同位素矿床地质中采用的名词。

2. 铀-钍-铅计时方程

当含铀、钍的矿物岩石形成后，经过一定的时间，衰变体系建立起长期平衡，这时就可以把它们看作单衰变而生成放射成因铅，可得到下述三个方程：

$$^{206}\text{Pb} = ^{206}\text{Pb}_0 + ^{238}\text{U} (e^{238t} - 1) \quad (6.21)$$

$$^{207}\text{Pb} = ^{207}\text{Pb}_0 + ^{235}\text{U} (e^{235t} - 1) \quad (6.22)$$

$$^{208}\text{Pb} = ^{208}\text{Pb}_0 + ^{232}\text{Th} (e^{232t} - 1) \quad (6.23)$$

等式两边除以稳定的 ^{204}Pb ，得

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{238t} - 1) \quad (6.24)$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{235t} - 1) \quad (6.25)$$

$$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}} (e^{232t} - 1) \quad (6.26)$$

联合方程 (6.24) 和 (6.25)，可得：

$$\begin{aligned} \frac{(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) - (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0}{(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) - (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0} &= \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} \right)^* \\ &= \frac{1}{137.88} \left(\frac{e^{235t} - 1}{e^{238t} - 1} \right) \end{aligned} \quad (6.27)$$

上述各式中 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ， $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ， $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为样品中现在的铅同位素比值， $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$ ， $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$ ， $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$ 为样品形成时混入的初始铅（普通铅）的同位素比值。上述四式即是铀-钍-铅计时的基本方程。只要测定样品中铀、钍、铅的含量和铅同位素组成，用合适的办法求得样品的普通铅同位素组成。便可计算或查表求得样品的年龄。式 (6.27) 的一个优点是不必求铀含量，可直接根据放射成因铅组成求得年龄值。

铀-钍-铅法计时的特点是一个样品可同时获得四个不同的年龄方程，很容易进行结果可靠性的内部检验。如果四组年龄一致或接近，其年龄的可信度是毫无疑问的。由于体系没有保持封闭，或者由于普通铅扣除不当，这四组年龄经常是不一致的。如果年龄的不一致是由于子体的丢失，则其年龄关系表现为 $t_{207/206} > t_{207} > t_{206} > t_{208}$ 。这时 $t_{207/206}$ 最接近真实年龄。因为这组年龄对铅的丢失不灵敏，特别是近期的铅丢失，基本上不影响年龄值。反之，如果是由于母体铀的丢失。则年龄关系为： $t_{207/206} < t_{207} < t_{206}$ ， t_{208} 值同样最接近真实年龄。如果年龄不一致是由于普通铅扣除不当引起；则年龄之间无规律可循。另外，对于含铀高的矿物， t_{208} 这组年龄经常是不可靠的，而对于主要为含钍的矿物， t_{208} 则往往是最可信的。虽然接近一致的 U-Th-Pb 年龄可以在文献中见到，但在多数情况下这四组年龄是不一致的，这时就需要进一步通过 U - Pb 谐和图、等时线和多阶段模式处理来解释这些不一致年龄的地质意义。

在各种含铀、钍的矿物中，由于锆石是岩石中常见的副矿物、所以是 U-Th-Pb 计时的主要对象。最新的操作可以使用极少量、甚至是单颗粒的锆石进行年龄测定，对锆石的研究也很仔细，甚至出现所谓“锆石年代学”。

3. 普通铅的校正

在一个 U - Th - Pb 同位素体系中，或多或少地都会有普通铅的存在，事实上，在对矿物进行铅同位素组成测试时，只要发现有 ^{204}Pb 的存在，就说明有普通铅存在。这几乎没有例外。因此，准确的普通铅扣除，对于获得正确的年龄数据是至关重要的，目前主要采用的办法是：

采用与含放射性铀、钍矿物共生但不含铀、钍的方铅矿、钾长石或其他硫化物中的铅作为普通铅来扣除。例如，某花岗岩中锆石测得的铅同位素组成为： $^{204}\text{Pb}0.048\%$ （原子数）， $^{206}\text{Pb}80.33\%$ ， $^{207}\text{Pb}9.00\%$ ， $^{208}\text{Pb}10.63\%$ ，测得的长石铅同位素组成为： $^{204} \quad ^{206} \quad ^{207} \quad ^{208}=1.00 \quad 16.25 \quad 15.51 \quad 35.73$ ，则放射成因铅的组成为：

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)^* = \frac{80.33}{0.048} - 16.25 = 1657.28$$

同样可以得到 $\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)^*$ 和 $\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)^*$ ，分别为 171.99 和 185.73。

采用解方程的办法。测定二个锆石样品的铅同位素组成。假定它们的初始普通铅同位素组成相同，可以用消元法解得 $\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_0$ 等。

采用单阶段铅演化模型，根据大地构造旋回划分不同时期的普通铅组成，或用物相分析办法从含铀矿物中提取出硫化物等普通铅。

第一种校正方法最有效、可靠。

6.5.2 不一致铀-钍-铅年龄处理

1. U-Pb 谐和图

由方程 (6.24) 和 (6.25)，可得

$$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U} = e^{238t} - 1$$

$$^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U} = e^{235t} - 1$$

这里

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}^*}{{}^{238}\text{U}} = \frac{({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}) - ({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_0}{({}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb})} \quad (6.28)$$

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}^*}{{}^{235}\text{U}} = \frac{({}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}) - ({}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_0}{({}^{235}\text{U}/{}^{204}\text{Pb})} \quad (6.27)$$

理论上，对于任一给定的 t ，总对应于一个确定的 ${}^{207}\text{Pb}^*/{}^{235}\text{U}$ 和 ${}^{206}\text{Pb}^*/{}^{238}\text{U}$ 值，选择不同的 t ，则在以 ${}^{206}\text{Pb}^*/{}^{238}\text{U}$ 为纵坐标、以 ${}^{207}\text{Pb}^*/{}^{235}\text{U}$ 为横坐标的图解上可以得到一条连续的曲线。这条曲线称为谐和曲线或一致曲线 (Concordia Curve)，图解称为谐和图，最初是由 Wetherill 在 1956 年提出来的。它的意义在于对任一个 U - Th - Pb 保持封闭的体系，其 ${}^{206}\text{Pb}^*/{}^{238}\text{U}$ 和 ${}^{207}\text{Pb}^*/{}^{235}\text{U}$ 两组年龄必然相同。且落在一致曲线上，反之，落在一致曲线上的任何一点、其二组年龄相同。实际上其 $({}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})^*$ 这组年龄亦相同。如果体系在其存在过程中曾发生过铅丢失或铀获得，其坐标点将落在曲线的下方。而铀丢失的样品将落在曲线上方。如果发生了铅的获得 (实际上发生可能性小)，由于其同位素组成未知，则无法进行判断。一致曲线的这些性质如图 (6.7) 所示。

若 U-Th - Pb 体系形成后，在某次地质事件中丢失部分放射成因铅，随后又保持封闭体系，那么对一组经历同样地质事件、但放射成因丢失量不同的样品，在 ${}^{206}\text{Pb}^*/{}^{238}\text{U}$ - ${}^{207}\text{Pb}^*/{}^{235}\text{U}$ 坐标图上构成一条直线，称为不一致线。不一致线上每个点都具有互不相同的不一致年龄，它代表了不同的铅丢失量。不一致曲线和一致曲线有二个交点，上交点代表了样品的形成年龄，下交点表示这种后期作用时间年龄。这种方法即为 U-Pb 谐和图法。谐和图中的不一致线可由最小二乘法拟合，其方程为：

$${}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U} = a ({}^{207}\text{Pb}/{}^{235}\text{U}) + b$$

式中 a, b 分别为直线的斜率和截距。上、下交点的年龄值可用计算机迭代法求解，它们必须同时满足一致曲线方程和不一致曲线方程。

让我们证明谐和图的成立。

设 t 为体系的形成时间；

为体系发生扰动产生子体丢失的后期作用时间。这种子体丢失时间应该是插入式或幕式 (episodic) 的，即和其存在时间相比是短暂的。

时子体放射成因丢失百分量为 n ，有 $0 \leq n \leq 1$ 。

${}^{238}\text{U}_0$ 和 ${}^{238}\text{U}$ 为体系形成时和现在的母体数量。根据放射衰变定律，体系中子体的积累应为：

$${}^{206}\text{Pb}^* = {}^{238}\text{U}_0 [(1 - e^{-\lambda_{238}t}) - n(1 - e^{-\lambda_{238}(t-t')})] \quad (6.50)$$

因为 ${}^{238}\text{U}_0 = {}^{238}\text{U} e^{\lambda_{238}t}$

所以 ${}^{206}\text{Pb}^*/{}^{238}\text{U} = (e^{\lambda_{238}t} - 1) + n(e^{\lambda_{238}t} - e^{\lambda_{238}t'})$

同理 ${}^{207}\text{Pb}^*/{}^{235}\text{U} = (e^{\lambda_{235}t} - 1) + n(e^{\lambda_{235}t} - e^{\lambda_{235}t'})$

假定 $n = 0$ ，则有

$${}^{206}\text{Pb}^*/{}^{238}\text{U} = e^{\lambda_{238}t} - 1$$

$${}^{207}\text{Pb}^*/{}^{235}\text{U} = e^{\lambda_{235}t} - 1$$

它表示没有丢失铅，这二个年龄将落在一致曲线上，为体系的形成年龄。假定 $n = 1$ ，则有

$${}^{206}\text{Pb}^*/{}^{238}\text{U} = e^{\lambda_{238}t} - 1 \quad (6.31)$$

$$^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U} = e^{235t} - 1 \quad (6.32)$$

它表示全部丢失，二个年龄值将落在年龄为 t 的一致曲线上，即代表了发生幕式丢失的时间，这时失去了关于 t 的信息。

由 $n=0$ 和 $n=1$ 两点所规定的直线的斜率为：

$$b = \frac{e^{238t} - e^{235t}}{e^{235t} - e^{235}} \quad (6.33)$$

为了证明任意丢失量的点亦落在此直线上，只需证明该任意点和 $n=0$ 的点所规定的斜率同上式即可，当 $n=n$ 时，

$$\begin{aligned} b &= \frac{(^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U})_{n=0} - (^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U})_{n=n}}{(^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U})_{n=0} - (^{209}\text{Pb}^*/^{235}\text{U})_{n=n}} \\ &= \frac{(e^{238t} - 1) - \left\{ (e^{238t} - 1) + n(e^{238t} - e^{235t}) \right\}}{(e^{235t} - 1) - \left\{ (e^{235t} - 1) + n(e^{235t} - e^{235}) \right\}} \\ &= \frac{e^{238t} - e^{235t}}{e^{235t} - e^{235}} \end{aligned}$$

两者斜率相同，得证。

铀-钍-铅计时中的不一致年龄，以谐和图法应用最广泛，特别是对锆石的不一致年龄处理。锆石的不同粒径、颜色、晶形以及成分的环带构造都可能给出有意义的信息。因为锆石是难熔矿物，在各种地质作用过程中，有可能不同程度地被保存下来，从而加以区分。

谐和图法不仅可提供受扰动的后期地质作用的年代信息，还能根据样品在图上的位置确认其受扰动的子体丢失程度。造成 U-Th-Pb 年龄不一致的原因是多方面的，除了插入式丢失的谐和图法解释外，还有所谓的连续扩散模式，扩容模式，蚀变模式，低温退火模式及其他一些提法，不管哪一种模式，其上交点为形成年龄是共同的。下交点是否有什么含义就不一定了。因此，对谐和图法或其他方法关于下交点年龄的意义，都必需依地质事实为根据。不能仅根据图解数字来推断。

2. U-Th-Pb 等时线

U-Th-Pb 等时线和铷锶计时所采用的等时线的原理和方法完全一样。一组样品要进行等时线处理必需满足具有相同的时间、相同的初始普通铅同位素组成和保持母子体的封闭这三个基本条件。这样式 (6.24) — (6.27) 便构成四个等时线方程。它们在 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ， $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ， $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 坐标图中呈一条直线。一般说来，由于铀或铅在地质作用过程中易发生丢失，在很多情况下全岩的 U-Pb 等时线是不成功的，有时能得到较好的 Th-Pb 等时线，而 Pb - Pb 等时线应用最广（在 6.5.4 节还要提到）。U-Th-Pb 等时线的一个方便之处在于它不需要象谐和图那样预先进行普通铅校正，可直接用样品中的测定值作图。不仅如此，还可获得进入矿物岩石中的普通铅同位素组成的信息。

6.5.3 普通铅计时

普通铅计时和铀-钍-铅计时都是利用 U(Th)-Pb 衰变体系。但两者情况正好相反：

铀-钍-铅计时研究的是高 U/Pb，Th/Pb 体系、以含铀、钍矿物岩石为研

研究对象；普通铅计时研究的是低 U (Th) /Pb 体系，以不含铀、钍矿物岩石为对象。

铀-钍-铅计时测定的年龄是指岩石或矿物从其形成并保持封闭所经历的时间；普通铅计时测定的年龄是指从地球形成或某种地质作用发生以来到体系生成、母子体不再演化所经历的时间。

铀-钍-铅计时需避免和校正普通铅的混入；而普通铅计时则要尽量避免放射成因铅的混染。

普通铅计时方法最早是在 1946 年由 Holmes 和 Houtermans 两人独立提出，现时称为 H - H 模式。

该模式的提出基于以下前提：在地球形成的最初阶段，铀、钍、铅组成均一，原始铅同位素组成全球一致；地球以后发生化学分异，造成铀、钍、铅、及 U/Pb, Th/Pb 比的区域性差异；以后的铅同位素组成变化仅仅是由于铀、钍的放射性衰变；在普通铅从不同的 U/Pb, Th/Pb 体系分离出来后，同位素组成不再发生变化，现今测得的同位素组成代表了分离作用时的同位素组成。

考虑把整个地球看作一个年龄为 T (地球年龄) 的 U, Th, Pb 体系，则其子体积累服从下式：

$$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 + (^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}) (e^{238T} - 1) \quad (6.34)$$

这里 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $\text{U}/^{238}\text{Pb}$ 为地球现代值、 $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$ 为原始铅组成。

假定在某一时间 t，铅从全球体系中分离出来，则分离时刻、亦即现时的铅同位素组成应为：

$$\begin{aligned} (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t &= (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{238T} - 1) \\ &\quad - \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{238t} - 1) \\ &= (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{238T} - e^{238t}) \end{aligned} \quad (6.35)$$

令 $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 = a_0$, $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 = b_0$, $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 = c_0$, $(^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}) = \mu$, $(^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}) = K$, 可以得到：

$$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 = a_0 + \mu (e^{232T} - e^{232t}) \quad (6.36)$$

$$(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t = b_0 + \frac{\mu}{137.88} (e^{235T} - e^{235t}) \quad (6.37)$$

$$(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t = b_0 + \mu K (e^{232T} - e^{232t}) \quad (6.38)$$

联合式 (6.36) (6.37), 有

$$\frac{(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t - b_0}{(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t - a_0} = \frac{1}{137.88} \left(\frac{e^{235T} - e^{235t}}{e^{238T} - e^{238t}} \right) = \quad (6.39)$$

此即 H - H 模式方程。

只要测定不含铀、钍的普通铅体系中铅同位素组成，选定 a_0 , b_0 , 求得值后便可查表得到 H - H 模式年龄，象这样在普通铅体系形成前只经历全球平均的 μ 和 K, 即在一个 U - Th - Pb 封闭体系内演化的铅，称为单阶段铅或

正常铅。H - H 模式年龄亦称单阶段模式年龄。大量事实表明，地球上许多普通铅在其形成之前曾经历过不同的 μ 和 K ，即在一个以上的 U - Th - Pb 体系中演化，它们称为异常铅或多阶段铅。

如果把式 (6.39) 中的 $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})$ 和 $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})$ 作为二个变量，并且以这二个变量为纵、横坐标作图，则它们构成一系列以 a_0, b_0 为出发点的点斜线，每一直线的斜率唯一地由 t 确定，即每一给定的斜率 只对应一个年龄值，一条直线只规定一个年龄值，这个年龄也就是 H-H 模式年龄，因此该模式年龄也可称为一阶段等时年龄。图 (6.8) 为 H-H 模式年龄的图解表示。

图 (6.8) 中铅的演化由一簇从原始铅 (a_0, b_0) 坐标点出发的扇形曲线表示，这种曲线称为铅的生长曲线，每一条生长曲线对应于一个确定的 μ 值。 μ 值越高，铅同位素增长越快，地球上大量的岩石和矿石是从 $\mu = 7 \sim 10$ 的体系中演化而来，原始地球 (或地幔) 的平均 μ 值约 7.8 左右。图 (6.8) 中还表示了在同一时间 t 从源区中分离出来的单阶段铅的等时线。所有铅生长曲线都在 $t = 0$ 的零等时线上终止。零等时线亦称地球年龄线 (Geochron)。所有地球和陨石中单阶段演化铅都落在这条直线上，因此它也是陨石等时线。对于正常铅而言，每个坐标点既位于一条增长曲线上，又落在一条等时线上。图中 P 点即表示该普通铅是在 30 亿年前从 $\mu = 10$ 的源区分离出来的。

H-H 模式年龄不仅提供了单阶段演化铅从源区析出的时间，而且可以求得源区的现代 μ 值和 Th/U 比。从式 (6.36) 可得

$$\mu = (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - a_0) / (e^{238T} - e^{238t}), \quad (6.40)$$

$$\begin{aligned} \text{Th} / \text{U} = K &= [^{232}\text{Th} / ^{204}\text{Pb}] / [^{238}\text{U} / ^{204}\text{Pb}] \\ &= \frac{1}{\mu} \cdot \frac{^{208}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb} - c_0}{e^{232T} - e^{232t}}. \end{aligned} \quad (6.41)$$

经与 U-Th-Pb 法比较，对于小于 10 亿年的样品，普通铅年龄常常低于放射年龄，对于大于 20 亿年的样品，普通铅年龄常高于放射年龄。只有 10—20 亿年的年龄段，两种年龄才比较接近，由于普通铅法计时的误差较大，也由于普通铅年龄还取决于 a_0, b_0 和地球年龄 T 的取值，因此单阶段的普通铅年龄只能给出关于其形成时代的大致估计，而不是精确定年。

6.5.4 多阶段铀-钍-铅体系

1. 一般通式

无论是铀-钍-铅计时还是普通铅计时，所讨论的主要都是单阶段铀钍铅演化，U-Th-Pb 计时是研究体系形成后的演化，普通铅计时则研究体系形成前的演化。U-Th-Pb 计时不同程度地会受到普通铅的混染。普通铅计时则会受到放射成因铅的混染，这都影响它们的正确使用。能否有一个好的办法来统一考虑体系形成前、后的 U-Th-Pb 演化呢？这就是多阶段铀-钍-铅体系。什么是单阶段与多阶段的实质区别呢？所谓单阶段就是体系只在一个 U/Pb 和 Th/Pb 比值下进行演化，U-Th-Pb 计时是指体系形成后处于高 U/Pb, Th/Pb 状态下铅同位素演化，普通铅计时则是指在体系形成前只在一个 U/Pb, Th/Pb 状态下铅的演化，体系形成后由于极低的 U/Pb, Th/Pb, 铅同位

素被冻结而不发生演化，多阶段体系就是把二者结合起来，不管体系形成前后处于什么样的 U/Pb, Th/Pb 比，它只考虑当研究物质所处的环境由一种 U/Pb, Th/Pb 状态转化为另一种 U/Pb, Th/Pb 状态时，这一体系便从一个阶段进入另一个阶段，也就是说它们经历了多阶段演化。大多数岩石中的铅同位素组成反映了这种多阶段历史，它们在形成前后曾经历了不同的 U/Pb, Th/Pb 阶段。经历的时间长短也各不相同。

在上一节我们已指出，在一个年龄为 T 的地球 U-Th-Pb 体系中，若在时间 t 时从该系统分离出来的铅同位素的比值可由下式给出：

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_t = a_0 + \mu \left(e^{238T} - e^{238t} \right), \quad (6.42)$$

其中 μ 为源区现在的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 值。

现在考虑二阶段的情况，如果铅从全球系统中分离出来前在 t_1 时由一种 U/Pb 状态进入另一种 U/Pb 状态，即其源区为一不均一源，当在时间 t_2 ，铅作为独立体系析出时，其同位素组成应为

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = a_0 + \mu_1 \left(e^{238T} - e^{238t_1} \right) + \mu_2 \left(e^{238t_1} - e^{238t_2} \right) \quad (6.43)$$

其中 μ_1 为第一阶段源区演化到现在的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ， μ_2 为第二阶段源区现在的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 。

若 $t_2=0$ ，即表示铅的现代析出。对于二个以上的阶段，可以写成通式：

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = a_0 + \sum_{i=1}^n \mu_i \left(e^{238t_{i-1}} - e^{238t_i} \right) \quad (6.44)$$

或者

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{i-1} + \mu_i \left(e^{238t_{i-1}} - e^{238t_i} \right)$$

对于 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ，可以写出类似的形式，从略。同样可得 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 关系，为

$$\begin{aligned} & \frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{i-1}}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{i-1}} \\ &= \frac{1}{137.88} \cdot \frac{\left(e^{235t_{i-1}} - e^{235t_i} \right)}{\left(e^{238t_{i-1}} - e^{238t_i} \right)} \end{aligned} \quad (6.45)$$

多阶段演化体系同样可用图解表示，如果以 $\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i$ 和 $\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i$ 为纵、横坐标作图，则它们是一个通过点 $P \left[\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{i-1}, \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{i-1} \right]$ 的直线方程，该直线的斜率由体系在该阶段的停留时间间隔决定。即

$$m = \frac{1}{137.88} \left[\frac{e^{235t_{i-1}} - e^{235t_i}}{e^{238t_{i-1}} - e^{238t_i}} \right] \quad (6.46)$$

图 6.9 表示了这种多阶段演化状况：第一阶段铅沿着 H-H 模式的生长线演化，第二阶段铅落在与一阶段增长线相交于 P 点的二阶段等时线上，其斜率取决于在第二阶段的停留间隔 $t_1 - t_2$ ，如果一套样品在同一时间从 t_1 ($\mu_1=8.99$) 分离出来后，进入具有不同 μ_2 值的第二阶段，而且从第二阶段分离的时间都是 t_2 ，则这组样品将构成一条二阶段等时线。如果这组样品从第二阶段进入第三阶段时，各样品的同位素组成能达到均一，即有共同的 $\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_2$ 和 $\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_2$ ，则这些样品可以构成三阶段等时线，只

要它们在第三阶段的停留时间相同。依次类推。

铀-钍-铅体系从一个阶段变化至另一阶段可由各种过程实现，如岩浆在地幔中的形成及侵入地壳或喷出地表。或者再往后，²⁶¹Pb可能在某种沉积过程中形成方铅矿，进入另一个体系，或者由于岩浆分异使体系的U/Pb从一个值变化至另一个值。这些过程有的有明显的地质证据，可以观察到，有的则无法证实。

2. 主要 Pb-Pb 等时线模式

尽管有了多阶段 U-Th-Pb 演化的表达式，但运用这些方程、推导出符合实际地质现象的各阶段演化时间及特征几乎是不可能的。目前应用最广的还只是通用的 Pb-Pb 等时线、二阶段演化模式，对三阶段的研究仅处于探索阶段。

1) 岩石 Pb-Pb 等时线根据 (6.24) (6.25) 式，可以得到

$$= i + \mu (e^{238t} - 1) \quad (6.47)$$

$$= i + \frac{\mu}{137.88} (e^{235t} - 1) \quad (6.48)$$

式中 i ， i 为样品 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 和 ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 的现代测定值， i ， i 为样品形成时 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 和 ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 的初始值，合并上两式并消去 μ ，得到

$$= (i - m i) + m \quad (6.49)$$

其中

$$m = \frac{e^{235t} - 1}{e^{238t} - 1} \cdot \frac{1}{137.88}$$

对于具有共成因的一组样品， i ， i 和 t 都是相同的，因此 $(i - m i)$ 和 m 均为常数，样品的 i 和 i 之间为线性关系。这就是岩石 Pb-Pb 等时线，构成 Pb-Pb 等时线的前提条件是必须在年龄 t 时产生铅同位素均一化，这种均一化可以是一种岩浆作用，或较强的变质作用，化学沉积作用，泥质岩石的沉积作用等。

2) 岩石铅二阶段模式它是 Ulrych 在 1967 年提出、由 Russell 等改进的一种二阶段模式，最初是用来处理岩石铅、特别是年青火山岩中铅的演化模式的。

铀铅谐和图用来处理 U-Th-Pb 体系中由于热扰动导致的年龄不一致问题，作图时要扣除普通铅。岩石铅二阶段模式借用这种谐和图来处理全球的 U-Th-Pb 体系，它所扣除的普通铅为地球形成时的原始铅。如果把地幔同位素体系粗略地看作是全球的，那么当它在单一的 U/Pb 体系演化时，年青火山岩的现代 ²⁰⁶Pb*/²³⁸U 和 ²⁰⁷Pb*/²³⁵U 的点将落在谐和图一致曲线上年龄为 45.5 亿年的点上。如果地幔岩浆结晶形成的火山岩中 U/Pb 值由于某种原因产生铀的得失或铅的丢失，则这些岩石的数据点将落在从原点到谐和线上 45.5 亿年点的连线的非一致曲线上。如果源区在演化过程中发生过 U/Pb 的“幕式”变化，而在岩浆喷发过程中 U/Pb 比没有发生明显变化。则这些体系应该落在一条与一致曲线相交的不一致曲线上，下交点表示源区 U/Pb 发生变化的时间。我们可以把这种情况推广到各种时代的火成岩，这种模式把等时线和谐和图结合起来。

对于二阶段 U-Th-Pb 体系，若令 $t_2=0$ ，则有

$$X = a_0 + \mu_1 (e^{238T} - e^{238t_1}) + \mu_2 (e^{238t_1} - 1) \quad (6.50)$$

$$Y = b_0 + \frac{\mu_1}{137.88} (e^{235T} - e^{235t_1}) + \frac{\mu_1}{137.88} e^{235T} - e^{235t_1} \quad (6.51)$$

若 $t_2 = 0$ (非年青岩石)，结果是同样的。

令

$$= \frac{X - a_0}{\mu_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2} (e^{238T} - e^{238t_1}) + (e^{238t_1} - 1) \quad (6.52)$$

$$= \frac{Y - b_0}{\mu_2} \times 137.88 = \frac{\mu_1}{\mu_2} (e^{235T} - e^{235t_1}) + (e^{235t_1} - 1) \quad (6.53)$$

，相当于谐和图中的 $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ 和 $^{238}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ 。

对于一组具有相同 T 和 t_1 的岩石，它们应该在，坐标图上呈线性相关。有

$$\begin{aligned} &= \frac{e^{238T} - e^{238t_1}}{e^{235T} - e^{235t_1}} \cdot (e^{238t_1} - 1) \\ &= \left(\frac{e^{238T} - e^{238t_1}}{e^{235T} - e^{235t_1}} \right) (e^{235t_1} - 1) \quad (6.54) \end{aligned}$$

此方程规定的直线与谐和图的上交点给出地球年龄，下交点给出体系发生 U/Pb 比值改变的时间 t_1 。很显然，

当 $\mu_1 = \mu_2$ ，只有一个阶段演化，这时， $a_0 = e^{238T}$ ， $b_0 = e^{235T} - 1$

当 $\mu_1 = 0$ ，表示直到 t_1 时，体系才形成，这时， $a_i = e^{238t_1}$ ， $b_i = e^{235t_1}$

坐标为 (a_0, b_0) 和 (a_i, b_i) 的两个点对应于一致曲线上的两个交点。

如果我们把样品中实测的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 着作 μ_2 ，则可以求得 μ_1 和幕式变化发生时间 t_1 。每个样品的 μ_1 值可由下式获得：

$$\mu_1 = \mu_2 \cdot \frac{a_i - a_0}{a_0 - a_i} \quad \text{或者} \quad \mu_1 = \mu_2 \cdot \frac{b_i - b_0}{b_0 - b_i}$$

理论上，各样品的 μ_1 值应该互相接近或一致。实际应用时，只要选择一组具共同 t_1 的样品，测定 U, Pb 含量和铅同位素组成，计算 a_i, b_i 值，并拟合线性方程，给出 a_0, b_0, a_i, b_i 和 T, t_1 值以及 μ_1 。并根据 T, μ_1 等的数值来判断方法的合理性。

可以把这种全球二阶段模式推广至其他类型岩浆岩：对于一组共成因岩石，只要初始时刻其同位素达到均一化，并在以后发生了变质作用或其他扰动，使岩石体系的母子体发生了改变，但未达到新的同位素均一化。这时，设 t_1, t_2 为成岩时间和后期扰动时间， μ_1 和 μ_2 为扰动前、后的现代 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 值，这种 U-Pb 二阶段体系可写成：

$$= a_i + \mu_1 (e^{238t_1} - e^{238t_2}) + \mu_2 (e^{238t_2} - 1) \quad (6.55)$$

$$= i + \frac{\mu_1}{137.88} (e^{235t_1} - e^{235t_2}) + \frac{\mu_e}{137.88} (e^{235t_2} - 1) \quad (6.56)$$

令：

$$* = \frac{-}{\mu_2} i = (e^{238t_1} - e^{238t_2}) + (e^{238t_1} - 1)$$

$$* = \frac{-}{\mu_2} i \times 137.88 = \frac{\mu_1}{\mu_2} (e^{235t_1} - e^{235t_2}) + (e^{235t_2} - 1)$$

合并上二式，可得

$$* = K + m_1 *$$

和上述全球演化模式作同样处理，在 * 对 * 的坐标图上它们可构成线性相关，直线和一致曲线的上、下交点便代表了 t_1 和 t_2 。

和全球演化模式的区别在于这种模式作图时需扣除初始铅同位素 i 和 i_0 ，而不是 b_0 。

3. 三阶段模式

Pb-Pb 等时线不需要事先扣除初始铅。它通过求斜率、截距等直接计算年龄，但它不能解决受扰动体系的年龄计算。岩石二阶段模式可以计算受扰动体系的扰动年龄和成岩年龄，但必需事先扣除初始铅。当放射成因铅含量不高时，正确的扣除初始铅往往很困难。应用三阶段模式方法可以克服上述二种方法的缺点。对三阶段铅演化，有

$$= a_0 + \mu_1 (e^{238T} - e^{238t_1}) + \mu_2 (e^{235T} - e^{235t_2}) + \mu_3 (e^{238t_2} - 1) \quad (6.57)$$

$$= b_0 + \frac{\mu_1}{137.88} (e^{235T} - e^{235t_1}) + \frac{\mu_2}{137.88} (e^{235t_1} - e^{235t_2}) + \frac{\mu_3}{137.88} (e^{235t_2} - 1) \quad (6.58)$$

两式合并可得：

$$= m_1 i + m_2 \mu_3 + K \quad (6.59)$$

其中

$$m_1 = \frac{e^{235t_1} - e^{235t_2}}{e^{238t_1} - e^{238t_2}} \cdot \frac{1}{137.88}$$

$$m_2 = \frac{1}{137.88} \cdot (e^{235t_2} - 1) - m_1 (e^{238t_2} - 1)$$

$$K = (b_0 - m_1 i_0) + \mu_1 \left[\frac{1}{137.88} \cdot (e^{235T} - e^{238t_1}) - m_1 (e^{238T} - e^{238t_2}) \right]$$

对于给定条件的一组样品， T ， t_1 ， t_2 和源区初始 μ_1 值都相同，因而 m_1 ， m_2 ， K 是常数，式 (6.59) 是一个平面方程。在 i ， μ_2 ， μ_3 的三维空间作图应构成一个平面。通过二元回归分析，可直接求出 m_1 与 m_2 ，因此年龄 t_1 ， t_2 可用迭代法解出。

矿石铅二阶段等时线

方铅矿矿床常不是一个时代形成的，它可以是两次矿化作用铅的不等比例混合，或成矿物质来源于地壳中两个不同时代岩石，成矿时铅同位素没有均匀混合，那么在同一矿区中的不同铅矿石的同位素组成用 i 和 i_0 作图可构

成直线，该直线为矿石铅二阶段等时线，其斜率为

$$m = \frac{e^{-235t_1} - e^{-235t_2}}{137.88(e^{-238t_1} - e^{-238t_2})} \quad (6.60)$$

这时，只有知道其中一个成矿年龄，才能解出另一个年龄。或者从该直线与全球层状方铅矿构成的单阶段生长线的交点也可大致估计出 t_1 和 t_2 年龄值。因为全球层状方铅矿接近 μ 为 8~9 的单阶段演化线。

6.6 钐钕和其它衰变体系

6.6.1 钐钕计时

1. 自然界的钐和钕

钐和钕都是稀土元素，其化学性质和地球化学性质十分相似，在自然界总是一起出现。它们在各种岩石中的含量从基性岩到酸性岩依次增加。岩石中 Sm 的含量一般为几个 ppm，Nd 的含量是 Sm 的 2—7 倍。一般说来，基性超基性岩石的 Sm/Nd 比值比中酸性岩石要高，但总的分异不很明显。Sm/Nd 比的这一特征，有别于其他各衰变系 (Rb/Sr, U(Th)/Pb)，后者都是酸性岩偏高。就此而言，Sm-Nd 计时更适合于基性和超基性岩石。

钐和钕各有七种同位素，其丰度如表 6.4。其中 ^{147}Sm 通过衰变为 ^{143}Nd 。由于 ^{147}Sm 的半衰期很长，放射成因 ^{143}Nd 增长极慢，在地球存在的 45 亿年内，陨石中 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值才增加约 1.2%， $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值变化万分之一将产生 40ma 的年龄加偏差，由此可见，Sm-Nd 计时仅适合古老岩石的年龄测定。而且需要精度达十万分之几的质谱同位素分析。267

表 6.4 Sm、Nd 的同位素丰度 (%)

Sm	^{144}Sm	$^{147}\text{Sm}^*$	$^{148}\text{Sm}^*$	$^{149}\text{Sm}^*$	^{150}Sm	^{152}Sm	^{154}Sm
丰度	3.1	15.1	11.3	13.9	7.4	26.6	22.6
Nd	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{148}Nd	^{150}Nd
丰度	27.16	12.18	23.8	8.29	17.19	5.75	5.63

Sm-Nd 体系和 Rb-Sr, K-Ar, U-Th-Pb 等主要计时体系相比，要稳定得多，它基本不受各种后期地质作用影响，一般的交代作用和变质作用也不会产生 Sm, Nd 的分馏，因此能在漫长的地质历史中保持封闭，这是 Sm-Nd 计时的优点。

2. Sm-Nd 计时方程

Sm-Nd 的计时方程为

$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right) + \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}} (e^{147t} - 1) \quad (6.61)$$

式中 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 和 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 为样品的现时测定值， $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0$ 为样品形成时的初始值，t 为样品年龄。对于单个样品的测定，由于不可能合理推测岩石矿物形成时的初始值而无法获得年龄，必需根据 Sm-Nd 演化的某种假定，求算模式年龄，或采用一组样品用等时线法求等时年龄。

3. 钐钕模式年龄

钐钕模式年龄是由 Depaolo 和 Wasserburg 在 1976 年提出的。他们提出了 CHUR (Chondrite Uniform Reservoir) 的概念，即球粒陨石均一库。因为球粒陨石中的 Sm/Nd 比值代表了整个地球或未经化学分异的原始地幔中的 Sm/Nd 比，因而它们有相同的演化方式。在假设的 CHUR 地幔源中，Nd 同位素的演化方程为：

$$T_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}}(t) = I_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}}(0) - (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}^0 (e^{-t} - 1) \quad (6.62)$$

其中 $I_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}}(0)$ 和 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}}$ 分别代表 CHUR 地幔源中 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 和 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 的现在比值, $I_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}}(t)$ 为 CHUR 地幔源在时间 t 时的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值。他们测定了许多古老岩石的 Sm-Nd 年龄和岩石形成时的初始 $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值。发现这些岩石的初始 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 很多都落在 CHUR 演化线上, 因而提出: 假若地壳岩石产生于 CHUR 地幔源, 并且稀土元素的化学分馏作用主要发生在岩石从 CHUR 中分离并形成地壳岩石的过程中。那么, 岩石形成时的初始 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值也就是 CHUR 地幔源演化到那时候所具有的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, 即 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i = I_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}}(t)$ 。Sm-Nd 模式年是指岩石从 CHUR 地幔源中分离出来至今所经历的时间。根据年龄方程有:

$$\begin{aligned} (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_m &= (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0 + (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_m (e^t - 1) \\ &= I_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}}(0) - (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}^0 (e^t - 1) \\ &\quad + (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_m (e^t - 1) \end{aligned} \quad (6.63)$$

经变换得:

$$t_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}} = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{I_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}}(0) - (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_m}{(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}^0 - (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_m} \right] \quad (6.63)$$

这就是 Sm-Nd 模式年龄的表达式, 其中 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_m$ 和 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_m$ 是样品的现在测定值。模式年龄可写成另一种形式:

$$t_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}} = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{\text{Nd}(0) \cdot I_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}}(0) \times 10^{-4}}{f_{\text{Sm}/\text{Nd}} \cdot (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}^0} \right] \quad (6.65)$$

其中

$$\begin{aligned} \text{Nd}(0) &= \left[\frac{(^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_m - 1}{(^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0} \right] \times 10^4 \\ &= \left[\frac{(^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_m - 1}{I_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}}(0)} \right] \times 10^4 \end{aligned} \quad (6.66)$$

$$f_{\text{Sm}/\text{Nd}} = \left[\frac{(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_m - 1}{(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}^0} \right] \quad (6.67)$$

$\text{Nd}(0)$ 是岩石中 Nd 同位素的现今比值对 CHUR 地幔源中 Nd 同位素现今比值的万分偏差。它与 $f_{\text{Sm}/\text{Nd}}$ 有关。 $f_{\text{Sm}/\text{Nd}}$ 表示岩石中母子体比的现代值与 CHUR 地幔源中母子体比的现代值的相对偏差, 表示了母子体分馏的程度, 称为分馏因子或富集系数。 $f_{\text{Sm}/\text{Nd}} < 0$, $\text{Nd}(0) < 0$ 是大陆地壳岩石的特征, $f_{\text{Sm}/\text{Nd}} > 0$, $\text{Nd}(0) > 0$ 则是海洋玄武岩和幔源岩石的特征。

3. 钐钕等时线

钐钕等时线的原理和方法与前述几种等时线完全一致。只要符合等时线的条件, 即同源同时形成并保持封闭, 选择合适的一组样品, 便可从等时线的斜率和截距求得年龄和初始钐同位素值。方程 (6.61) 就是等时线方程。

Sm-Nd 等时线已成功地应用于陨石、月球和地球古老样品的年龄测定。一般情况下, 一组同源的基性和超基性岩石, Sm/Nd 比值的差异足够满足等时线的要求。酸性岩类的 Sm/Nd 比值变化小, 有时不宜作等时年龄, 但可用模式年龄测定之。斜方辉石、单斜辉石、斜长石及磷灰石等矿物是内部等时线测定的常用对象。

6.6.2 放射性碳计时

自然界有三种碳同位素： ^{12}C ：98.89%， ^{13}C ：1.11%， ^{14}C ： $1 \times 10^{-12}\%$ 。其中 ^{14}C 是宇宙成因的放射性同位素。它是宇宙射线的热中子在大气圈上层（12—16km）与大气氮通过（n, p）反应生成的：



生成的 ^{14}C 通过各种氧化作用、同位素交换反应进入 CO_2 气体中，随后进入地球的生物圈、岩石圈等各圈层。 ^{14}C 的半衰期只有 $5730 \pm 40\text{a}$ ，因而进入岩石圈的 ^{14}C 经过一定时期 ^{14}C 将耗尽。只有在生物体内，由于植物的光合作用等不断地与环境进行物质交换，生物体的 ^{14}C 能够保持动态的平衡。一旦生物体死亡，停止了 ^{14}C 的补给，死亡的生物体内的 ^{14}C 将随着时间而衰变、放射性碳法就是根据这一原理来计时的。其计时方程为：

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A_0}{A} \right) \quad (6.68)$$

A_0 是处于交换过程中的生物样品的碳的放射性比度，常以每克碳每分钟衰变次数为单位：dpm/g。A 则是测得的含碳样品中的放射性比度。t 是样品碳停止 ^{14}C 交换以来所经历的时间。通常称为 ^{14}C 年龄。

^{14}C 计时是建筑在如下假设基础之上的： ^{14}C 在所有发生交换的储库中均匀分布、不随地理位置和物质种类而变化；若干万年以来，大气 CO_2 的 ^{14}C 放射性比度不随时间而变化，样品初始放射性比度 A_0 与现代碳的比度相同；样品停止 ^{14}C 交换后就保持封闭，不再受到周围环境和后期作用的影响。因而可以把 A_0 看作常数，其数值为现代碳的 ^{14}C 放射性比度 13.56dpm/g。

由于半衰期的限制， ^{14}C 法测年的范围不超过五万年，主要应用于第四纪地质研究以及古地理、古气候、海洋、考古等方面。主要对象是几万年以来发生过 ^{14}C 交换的含碳物质，如动植物残骸（木头、果实、骨头等）含同生有机质的沉积物（泥炭、淤泥）、生物碳酸盐（贝壳、珊瑚）及含碳的古代文化遗物（陶瓷、织物）等。

近期的研究表明，由于宇宙射强度的少量变化、地球磁场的改变、以及全球气候的变化都对碳同位素 ^{14}C 的产生和分馏产生一定的影响，需要对 ^{14}C 法所测得的年龄进行必要的校正，以提高 ^{14}C 法的测定精度。

6.6.3 各种计时方法的概括

以上各节介绍了根据放射性衰变原理来进行计时的几种主要方法，上述各种方法在地质年代学中应用广泛，现对计时方法作一扼要概括。

尽管放射性计时的基本方程如式（6.9）所示，但在如何确定母体和放射成因子体的具体方法上因方法、对象而别，概括起来有：

（1）直接测定母体 P 和 P_0 。放射性碳属于这一类。应用 ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th 衰变的中间子体来计时的铀系不平衡年代学方 271 法原则上也是直接测定 P_0 和 P，只不过要复杂些。

（2）测定母子体现代比值。K-Ar 计时属于这一类、测定母子体比很高

的样品，如晶质铀矿的 U-Pb 年龄也属这一类。

(3) 测定初始与现在的子体同位素组成与母体含量的方法。它适用于 D_0 在子体同位素中占有有一定份量的对象，如大量的 U-Pb 计时属于这一类。但要确定岩石形成时 D_0 的绝对量是非常困难的，这时为了求得年龄，必需找到一个子体元素中没有放射成因子体积累的的稳定同位素，如子体元素 Pb 中的 ^{204}Pb ，Sr 中的 ^{86}Sr ，作为参照，同时还需找到一个不含母体元素的共成因矿物，以求得 D_0/D_s 。这时年龄计算公式为：

$$t = \frac{1}{\lambda} \left[\frac{(D/D_s) - (D_0/D_s)}{(P/D_s)} + 1 \right] \quad (6.69)$$

(4) 等时线法。在极大多数情况下，要直接测定 D_0/D_s 仍有一定困难。因此最常用和最可靠的计时方法就是应用等时线求算年龄。几乎各种放射性衰变体系都可应用等时线。它要求在同一岩石体系中采集一组具有不同母子体比值的岩石或矿物样品（数目要大于或等于 3）等时方程可以写为

$$\left(\frac{D}{D_s} \right) = \left(\frac{D_0}{D_s} \right) + \left(\frac{P}{D_s} \right) (e^{\lambda t} - 1) \quad (6.70)$$

(5) 应用参考体系消去 D_0 的方法。在某些年龄计算中，可以找到与待测样品具有同样初始值发展历史的参考体系。在许多情况下可以用整个地球或地幔作为参考系，整个地球可以看作是一个最好的封闭体系。如 Sm-Nd 的模式年龄计算即属这一类。H-H 模式年龄和其它 Pb, Sr 同位素模式年龄也是以整个地球作为参考系，大体上也属于消去 (D_0/D_s) 的这一类。

上述各种方法可以根据不同的对象和年龄精度的要求选择。

6.7 同位素示踪体系

放射性衰变除了用来计时外，另一个重要意义是进行示踪研究。当一个自然体系形成、或从一种状态变化为另一种状态时，衰变体系中的母子体按各自的地球化学学习性发生改变，但是只要这种变化过程不是延续相当长时期，则过程前后的子体同位素组成仍保持不变，只有在经历了相当长时期后，子体同位素将按新的母子体关系发生改变，这就是所谓的同位素长时效应。把同位素的长时效应和母子体作为元素的短时效应相结合，就可用正演或反演的方法探讨体系形成的地球化学过程和演化历史，这便是同位素示踪。

6.7.1 示踪同位素表示方法

为了更清楚地表示和比较地球上各种岩石同位素组成的差异，反映它们的成岩过程和源区性质，常需要用与标准参考物质的相对差异来表示，应用平均地球值作为参考系可以表示成岩源区同位素或母子体比值的相对富集与亏损特征。因此参考点一般选用平均地球（未分异地球）的现代值、原始值，或者将地球看作是封闭的单阶段体系，取不同时期单阶段演化值。确定未分异地球的现代或初始同位素比值及母子体含量也是地球化学研究的一个重要课题，这些值中的一部分通过球粒陨石、玄武质球粒陨石和陨硫铁等的研究已较好地确定下来。但许多现代值不能直接从陨石获得，而要通过地球物理和其它途径来确定，还存在一定的不确定性，根据目前的地球化学研究成果，一些重要的参考系数值列于表 6.5。

以整个地球作为参考系的示踪同位素的相对偏差的表示方法有：

1. δ_I 值：直接表示测定的样品体系同位素组成 I_m 与平均地球 I_E 的相对偏差，它可以用样品的现代值进行比较，记为 δ_I^0 ，也可以用样品形成时间 t 时的初始同位素组成和 t 时的全球平均值进行比较，记作 δ_I^t 。分别有：

$$\delta_I^0 = [(I_m^0 / I_E^0) - 1] \times 10000 \quad (6.71)$$

$$\delta_I^t = [(I_m^t / I_E^t) - 1] \times 10000$$

$$= \left[\frac{I_m^t}{I_E^0 - \left(\frac{P}{D_s} \right)_E^0 \cdot (e^{-\lambda t} - 1)} - 1 \right] \times 10^4 \quad (6.72)$$

表 6.5 地球参考系中某些重要的参考数据

	平均现代值	原始值
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.7044 ~ 0.7047	0.69898
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.512638	0.50682
$^{177}\text{Hf}/^{176}\text{Hf}$	0.28286	
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	17.33 ~ 17.51	9.307
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15.33 ~ 15.43	10.294
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	37.47 ~ 37.62	29.476
Rb0.67ppm		
Sr21ppm		
Sm0.23ppm		
Nd0.97ppm		
$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	0.0839	
$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	0.1965	
μ 7.8 ~ 7.95		

早期工作中亦有把 μ 写成 μ 值的。放大倍数也曾用过 1000。这种表示方最常见的用于 Sr 和 Nd 同位素的表述。

2. f_{P/D_s} 值：反映了岩石平均的 $(\text{P}/\text{D}_s)_m$ 和全球平均 $(\text{P}/\text{D}_s)_E$ 的相对偏差。它可以是岩石中现在的直接测定值 $(\text{P}/\text{D}_s)_m^0$ 与地球的现代值的相对偏差，有：

$$f_{\text{P}/\text{D}_s}^0 = \left[\frac{(\text{P}/\text{D}_s)_m^0}{(\text{P}/\text{D}_s)_E} - 1 \right] \quad (6.73)$$

也可取岩石形成后时间 t 内的 $(\text{P}/\text{D}_s)_m$ 平均的相对偏差，有

$$f_{\text{P}/\text{D}_s}^0 = \frac{I_m^0 - I_E^0}{(\text{P}/\text{D}_s)_E (e^{-\lambda t} - 1)} = \left[\frac{(\text{P}/\text{D}_s)_m^0}{(\text{P}/\text{D}_s)_E} - 1 \right] \quad (6.74)$$

也可以取整个地球年龄时间内的平均偏差，有

$$f_{\text{P}/\text{D}_s}^T = \frac{I_m^0 - I_E^0}{(\text{P}/\text{D}_s)_E (e^{-\lambda T} - 1)} = \left[\frac{(\text{P}/\text{D}_s)_m^T}{(\text{P}/\text{D}_s)_E} - 1 \right] \quad (6.75)$$

这二种表示方法的含义可从图 6.10 清楚地反映出来。

6.7.2 部分熔融的同位素

由部分熔融的微量元素定量演化模型可知，不相容大离子亲石元素如 Rb, Sr, U, Pb, REE 等在部分熔融过程中将向岩浆液相富集，放射性衰变体系的母子体元素多属于这一类。由于各元素的固/液相分配系数的差别，造成了它们在岩浆与残留固相中母子体比值发生改变。对于实比批式平衡部分熔融过程，设 D_p 和 D_0 分别为母、子体的固液相总分配系数。根据公式 (5.19) 和 (5.20)，部分熔融后熔体相和残留相的母子体比值 $(\text{P}/\text{D})_t$ 和 $(\text{P}/\text{D})_s$ 分别有：

$$(P/D)_1 = (P/D) \cdot \frac{(1-F)D_D F}{(1-F) \cdot D_D F}$$

$$(P/D)_s = (P/D) \cdot \frac{(1-F) \cdot D_D F}{(1-F) \cdot D_D F} \cdot \frac{D_p}{D_D}$$

令 $\phi_1 = \frac{(1-F) \cdot D_D + F}{(1-F) \cdot D_p + F}$, $\phi_s = \frac{(1-F) \cdot D_D + F}{(1-F) \cdot D_p + F} \left(\frac{D_p}{D_D} \right)$, 则有

$$(P/D)_1 = (P/D) \cdot \phi_1 \quad (6.76)$$

$$(P/D)_s = (P/D) \cdot \phi_s \quad (6.77)$$

其中 (P/D) 表示部分熔融前母子体的比值。可见 ϕ_1 和 ϕ_s 的物理意义在于：分别表示了部分熔融后液相和残余固相的母子体比对于熔融前母子体比的比。它是部分熔融程度 F 、母子体总分配系数 D_p 和 D_D 的函数。

如果我们把地壳看成是整个地球部分熔融派生的岩浆，近似地把上地幔看作残留相，在不同时期派生的岩浆地壳保留到现在时，其子体同位素的组成可以表示为

$$I_1^0 = I_E^T + (P/D)^0 [(e^T - e^t) + \phi_1 (e^T - 1)] \quad (6.78)$$

同样，派生出岩浆以后残留地幔保留到现在时的子体同位素组成可表示为：

$$I_s^0 = I_E^T + (P/D)^0 [(e^T - e^t) + \phi_s (e^T - 1)] \quad (6.79)$$

对于原始未分异地球的现今子体同位素组成为：

$$I_E^0 = I_E^T + (P/D)^0 (e^T - 1) \quad (6.80)$$

这里 I_E^0 为地球形成时的初始同位素组成

$(P/D)^0$ 为现今地球平均母子体比值

T 为地球年龄， t 为地壳岩浆形成年龄。

在不同时间、经历不同部分熔融的岩浆液相和原始未分异地球物质的子体同位素组成的现代差异万分数为

$$l = \frac{I_1^0 - I_E^0}{I_E^0} \times 10^4 = \frac{(P/D)^0 \cdot (\phi_1 - 1) \cdot (e^T - 1)}{I_E^0} \times 10^4 \quad (6.81)$$

因为 $\phi_1 - 1$ 即表示了熔融前后岩浆液相母子体比值对于全球值的相对偏差，即 $f_{P/D}^1$ 。所以上式可写成：

$$l = f_{P/D}^1 \cdot \frac{(P/D)^0}{I_E^0} \cdot (e^T - 1) \times 10^4 \quad (6.82)$$

同理，对于残留地幔，可得：

$$s = f_{P/D}^s \cdot \frac{(P/D)^0}{I_E^0} \cdot (e^T - 1) \times 10^4 \quad (6.83)$$

对于 Nd, Sr 同位素，把有关地球参数值代入，并 $e^{t-1} = t$ ，对岩浆液相，有

$$\begin{aligned} l_{Nd} &= 24.7 f_{(sm/Nd)}^1 \cdot t \\ l_{Sr} &= 16.5 f_{(Rb/Sr)}^1 \cdot t \end{aligned}$$

对残留地幔，有

$$\begin{aligned} \frac{s}{Nd} &= 24.7f_{(sm/Nd)}^s \cdot t \\ \frac{s}{Sr} &= 16.5f_{(Rb/Sr)}^s \cdot t \end{aligned}$$

这里 t 的单位为 10^9a 。

由此可以得到地壳和残留地幔的 Nd, Sr 同位素关系为

$$\frac{l}{Nd} = 1.5R_f^l \cdot \frac{l}{Sr} \quad (6.84)$$

$$\frac{s}{Nd} = 1.5R_f^s \cdot \frac{s}{Sr} \quad (6.85)$$

其中 $R_f^l = \frac{f_{(Sm/Nd)}^l}{f_{(Rb/Sr)}^l}$, $R_f^s = \frac{f_{(Sm/Nd)}^s}{f_{(Rb/Sr)}^s}$ 。

主要母子体元素在各常见矿物相中的固/液相分配系数如表 6.6 所示, 只要我们选取不同的 F 值, 以及 D_P, D_D , 就可得到不同 F 下的 $f_{(P/D)}^s$ 和 $f_{(P/D)}^l$ 值。由于在地幔熔融过程中 Rb, Sr 的不相容性和 Sm, Nd 的不相容性程度相反, 即 $D_{Rb} < D_{Sr}$, 而 $D_{Sm} > D_{Nd}$, 所以无论在地壳还是地幔系统中 Nd, Sr 同位素总是呈相反关系。这为观察到的地质事实提供了理论依据。

表 6.6 母子体元素在常见矿物相的固/液分配系数

元素	橄榄石	斜方辉石	单斜辉石	石榴子石	斜长石
Rb	2×10^{-4}	$3 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-4}$	$0.03 \sim 2 \times 10^{-3}$	$0.01 \sim 2 \times 10^{-3}$	$0.02 \sim 0.07$
Sr	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	$0.02 \sim 7 \times 10^{-4}$	$0.1 \sim 0.5$	$0.08 \sim 2 \times 10^{-3}$	$1.5 \sim 4.4$
Sm	$0.01 \sim 7 \times 10^{-4}$	$0.022 \sim 3 \times 10^{-3}$	$0.026 \sim 0.09$	$0.05 \sim 0.22$	
Nd	$7 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-4}$	$0.013 \sim 2.2 \times 10^{-4}$	$0.065 \sim 0.17$	$0.015 \sim 0.087$	
U	0.04	1×10^{-4}	0.05	0.003	
Th	0.05	0.04			0.05
Pb			$0.02 \sim 0.04$		$0.11 \sim 0.78$

对于连续分离部分熔融、即地幔每次发生少量熔融即被移去, 熔体进入地壳。对这种过程, 给予它和平衡部分熔融完全相似的考虑, 可以得到:

$$R_f^l = \frac{\frac{D_{Nd}}{D_{Sm}}(1-F)^{Z_1} - 1}{\frac{D_{Sr}}{D_{Rb}}(1-F)^{Z_2} - 1} \quad (6.86)$$

$$R_f^s = \frac{(1-F)^{Z_1} - 1}{(1-F)^{Z_2} - 1} \quad (6.87)$$

其中

$$Z_1 = \frac{1}{D_{Sm}} - \frac{1}{D_{Nd}}, \quad Z_2 = \frac{1}{D_{Rb}} - \frac{1}{D_{Sr}}$$

两种熔融过程得到的结果基本是一致的。而且分离部分熔融使不相容元素更快地进入液相, 并且和实际观察值更为接近。例如当 F 很小时, $R_f^s / Z_1 / Z_2 = -0.22$ 。而大洋地区各种玄武岩的 Nd - Sr 同位素反相关的 R_f^s 大约为 -0.25。因为整个地壳不可能是一次平衡熔融产生, 而是不断地多次低程度熔融的最终结果, 所以分离熔融更接近实际。图 6.11 表示了平衡部分熔融和分

离部分熔融时不同 F 值对 $f_{\text{Sm/Nd}}$ 和 $f_{\text{Rb/Sr}}$ 影响的差异。

6.8 同位素混合体系

所谓同位素混合体系指的是被研究的自然体系（对象）是由若干个具有不同同位素组成的原始体系经不同比例的混合而成的新的同位素体系。形象地可用图 6.12 表示。同位素混合体系的研究是了解地球各层圈及派生岩浆的演化过程、岩石水体等各种体系的物质来源的重要示踪方法，在地球化学研究中有着广泛的应用。

6.8.1 二元混合体系

二元混合体系是最简单和最实用的。以锶同位素为例来说明二元混合体系中应遵循的同位素关系。对二元混合，应该有

$$\begin{aligned} \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right) &= \frac{{}^{87}\text{Sr}_A + {}^{87}\text{Sr}_B}{{}^{86}\text{Sr}_A + {}^{86}\text{Sr}_B} \\ &= \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}_A}{{}^{86}\text{Sr}_A} \right) \cdot \frac{{}^{86}\text{Sr}_A}{{}^{86}\text{Sr}_A + {}^{86}\text{Sr}_B} + \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}_B}{{}^{86}\text{Sr}_B} \right) \cdot \frac{{}^{86}\text{Sr}_B}{{}^{86}\text{Sr}_A + {}^{86}\text{Sr}_B} \end{aligned}$$

写成一般形式，

$$I = I_A \cdot X_A + I_B \cdot X_B = I_A \cdot X_A + I_B (1 - X_A) \quad (6.88)$$

这里 X_A, X_B 是指分母同位素在混合体系中各自所占的比例， I, I_A, I_B 为研究体系和两个原始体系（源区）的同位素比值。

在特定情况下对某些同位素（如陨石中的氩），其 I_A, I_B 是不变的，根据测得的 I 可求得 X_A, X_B 等。一般情况下，人们更感兴趣的是原始体系的体积或重量的比例关系，即分母同位素的浓度，而不是分母同位素的比例。

设 C, C_A, C_B 分别为混合体系和源 A, B 的分母同位素浓度， $279X_A$ 表示混合体系中来自源 A 的重量分数，则

$$X_A = \frac{C_A \cdot X_A}{C} = \frac{C_A \cdot X_A}{C_A \cdot X_A + C_B(1 - X_A)} \quad (6.89)$$

求解方程，可得：

$$I = \frac{I_A C_A - I_B C_B}{C_A - C_B} + \frac{C_A C_B (I_B - I_A)}{C_A - C_B} \cdot \frac{1}{C} \quad (6.90)$$

这就是同位素比值和分母同位素之间二元混合关系。只要二组份的同位素比值差异不十分大，常常可以把分母同位素浓度近似地以该同位素的元素浓度来代替。因此方程（6.90）就是一个元素和其相应同位素的二元混合方程，对于二元混合体系， I 和 $1/C$ 应符合线性关系。因此检验研究体系是否为二元混合的最简单同位素示踪方法就是测定一系列样品中的 I 和 C 值，作图看它们是否在 I 和 $1/C$ 关系上呈线性。

如果考虑二元混合体系中的二种同位素，由方程（6.90）可得：

$$I_1 = K_1 + m_1 \cdot \frac{1}{C_1} \quad (6.91)$$

$$I_2 = K_2 + m_2 \cdot \frac{1}{C_2} \quad (6.92)$$

其中

$$K_i = \frac{I_{Ai}C_{Ai} - I_{Bi}C_{Bi}}{C_{Ai} - C_{Bi}} \quad i = 1, 2$$

$$m_i = \frac{C_{Ai}C_{Bbi}(I_{Bi} - I_{Ai})}{C_{Ai} - C_{Bi}} \quad i = 1, 2$$

通过推导，可得到

$$P_1 I_1 + P_2 I_1 I_2 + P_3 I_2 + P_4 = 0 \quad (6.93)$$

其中

$$P_1 = C_{A1}C_{B2}I_{A2} - C_{B1}C_{A2} \cdot I_{B2}$$

$$P_2 = C_{B1}C_{A2} - C_{A1}C_{B2}$$

$$P_3 = C_{A1}C_{B2}I_{B1} - C_{B1}C_{A2}I_{A1}$$

$$P_4 = C_{B1}C_{A2}I_{A1} - C_{A1}C_{B2}I_{B1}I_{A2}$$

式(6.93)为一双曲线方程，该方程和5.3节中的通用二元混合方程(5.62)一致，只不过这里纵横坐标分别为二种同位素的比值。它是通用二元混合方程的同位素表达式。

因此，对于二种同位素关系的二元混合体系，同样具有图5.6所示的形状，双曲线的端点坐标分别为二个源区的同位素组成(I_{A1}, I_{A2})和(I_{B1}, I_{B2})。如果测定了一系列具有二个相同源区但比例不同的岩石样品，应该得到一条双曲线。双曲线的斜率 $r = C_{A1}C_{B2}/C_{B1}C_{A2}$ 。只有当 $r=1$ 即二个源区中两种元素的浓度比相等时， I_1 与 I_2 才构成线性关系。常见的二种同位素的二元混合方程可采用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim ^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim ^{180}/^{160}$ ，以及 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ，因为后者是同一种元素的两种同位素。所以混合曲线恒为一直线。

要进行二元混合作用检验，同位素体系示踪是最理想的。因为它不受各种地质作用影响、能保存原来的特征。典型的二元混合体系是岛弧，大陆边缘的钙碱性岩浆，如安第斯地区；溢流玄武岩，如哥伦比亚河玄武岩及德干高原玄武岩。中国某些新生代玄武岩也具有二元混合特征。

从二元混合角度来看，各种衰变系的等时线也同样可以看成是一种混合线，构成所谓的“假等时线”。要区分究竟是等时线还是混合线可以对 I 和 $1/C$ 作图，如是混合关系，应仍为线性，等时关系不满足线性，进一步还可根据母子体 Rb/Sr ， Sm/Nd 等的相关性来判断体系是源区长期演化还是混合。有时同位素关系不能明确加以区分，需要其它方面条件共同进行制约。

二元混合体系较多地应用于岩浆过程，结合同位素和各种类型微量元素二元混合方程、图解，可以进行多种地球化学示踪，如检验混合作用是否存在，如果存在的话，可对端元组份进行限制；可以检验是物质源区混合还是岩浆混合；检验是物源区长期演化还是近代混合，从而对成岩作用过程有更深刻的认识。如我们对鲁皖苏一带新生代玄武质岩石的成因研究表明，可以把它模拟成两种源区物质经各自不同的部分熔融后的岩浆以不同比例混合而成。从这个意义上，同位素组成是二元的，化学元素是多元的，研究还表明，同位素组成控制源区混合的比例，而微量元素浓度主要受部分熔融程度制约。

6.8.2 多元混合体系

对于多元混合体系，可以建立同位素比值、浓度和比例关系的线性方程组，有

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ M \\ I_i \\ M \\ I_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_1^1 T_1^1 / C_1 \Lambda & C_1^j I_1^j / C_1 \Lambda & C_1^m I_1^m / C_1 \\ C_i^1 T_i^1 / C_i \Lambda & C_i^j I_i^j / C_i \Lambda & C_i^m I_i^m / C_i \\ C_N^1 T_N^1 / C_N \Lambda & C_N^j I_N^j / C_N \Lambda & C_N^m I_N^m / C_N \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} X_j \\ M \\ X_m \end{bmatrix} \quad (6.94)$$

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ M \\ I_i \\ M \\ I_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_1^1 \Lambda & C_1^j \Lambda & C_1^m \\ C_i^1 \Lambda & C_i^j \Lambda & C_i^m \\ C_N^1 \Lambda & C_N^j \Lambda & C_N^m \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} X_j \\ M \\ X_m \end{bmatrix} \quad (6.95)$$

其中 I_i 表示第 i 个子体元素在混合体系中的同位素比值；

C_i 表示第 i 个子体元素在混合体系中的分母同位素浓度；

C_i^j 表示第 i 个子体元素在源 j 中的分母同位素浓度；

I_i^j 表示第 i 个子体元素在源 j 中的同位素比值；

X_j 表示来自源 j 中的物质占混合体系的质量分数；

N 为所研究的同位素比值和浓度的个数，即研究的样品数；

m 为源区的数目。

多元混合体系仅具有理论上的意义，尚无实际应用。取决于 N, m 值关系以及对每一样品是否同时测量同位素比值和浓度不同而有不同的解法，目前所能见到的只是三元混合体系，对 Nd, Sr, Pb 同位素的三元混合方程，可有若干种不同的表示方法。如：

$$\begin{aligned} & A \cdot C_P \cdot \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} + B \cdot C_{Sr} \cdot \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} + C \cdot C_{Nd} \cdot \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} + D = 0 \\ & A \cdot \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} + B \cdot \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} + C \cdot \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} + D \cdot \frac{^{87}\text{Sr} \cdot ^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Sr} \cdot ^{204}\text{Pb}} \\ & \quad + E \cdot \frac{^{87}\text{Sr} \cdot ^{143}\text{Nd}}{^{86}\text{Sr} \cdot ^{144}\text{Nd}} + \frac{^{206}\text{Pb} \cdot ^{143}\text{Nd}}{^{204}\text{Pb} \cdot ^{144}\text{Nd}} \\ & \quad + G \cdot \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \cdot \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \cdot \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} + H = 0 \\ & A \cdot \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} + B \cdot \frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} + C \cdot \frac{1}{^{204}\text{Pb}} + D = 0 \\ & A \cdot \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} + B \cdot \frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} + C \cdot \frac{1}{^{86}\text{Sr}} + D = 0 \end{aligned}$$

等等。它们表示了比值—比值—比值和比值—比值—含量关系。如果作图，则构成三元混合曲面方程。宏观上地幔、下地壳、上地壳物质的循环即构成了三元混合。地幔中各种不同同位素特征的源区有时候用三元混合模型理论比二元混合更符合在玄武岩中所观察到的同位素资料。

6.8.3 AFC 模式中的同位素

在微量元素一章的岩浆作用定量模型中，我们已经给出了同时产生同化混染和分离结晶混合作用时微量元素的浓度方程。它只在特殊情况下有解。这里我们进一步把它应用于同位素比值关系。

(1) 当 $M_a = M_c$ ，并且 M_m 为一常数时，从公式 (5.55) 可得出：

$$\frac{I_m - I_m^0}{I_a - I_m^0} = \frac{C_a}{D \cdot C_m} \left[1 - \exp\left(-\frac{D \cdot M_a}{M_m}\right) \right] \quad (6.97)$$

其中 I_m 为以 C_m 作为分母同位素的某元素在岩浆中的同位素比值；

I_a 为以 C_a 作为分母同位素的某元素在围岩中的同位素比值；

I_m^0 为岩浆初始时刻的同位素比值。

这时 I_m 和 $1/C_m$ 之间无线性相关性。

(2) 当 $M_a / M_c = r < 1$ ，且为一常值时，由方程式 (5.58) 可得出：

$$I_m = \frac{C_a(1-f^{-Z}) \cdot I_a + C_m^0 f^{-Z} \cdot I_m^0}{C_a(1-f^{-Z}) + C_m^0 \cdot f^{-Z}}$$

$$= \frac{C_m^0 \cdot I_m^0 - C_a \cdot I_a}{C_m^0 - C_a} + \frac{C_a \cdot C_m^0 (I_a - I_m^0)}{C_m^0 - C_a} \cdot \frac{y}{C_m} \quad (6.89)$$

在这种情况下，对某一元素和其同位素而言，结晶分异同化混染模式和简单的混合模式相比，它们具有相同的 $I_m \sim 1/C_m$ 之间线性关系，具有相同的 I_m^0 ， $1/C_m^0$ 起始端，但具有不同的混合终端。简单混合模式的终端在 I_a ， $1/C_a$ ，而结晶分异同化混染模式在 I_a ， $1/C_a$ 。当 $r = 1$ 时，式(6.98)和式(6.90)相同，两种模式的相关线一致，AFC 模式在 $D > 1$ 时，相关线的斜率减小，在 $D < 1$ 时的斜率增大。这种情况如图 6.13 所示。

对于两个同位素混合体系的示踪与简单混合模式相比，它具有更加复杂的曲线形状。不同的 r ， D ， C_a ， C_m^0 值具有不同的形态和终端。

参考文献

[1] 福尔 G. 著，潘曙兰，乔广生译。同位素地质学原理。北京：科学出版社，1983：351

[2] 魏菊英，王关玉。同位素地球化学。北京：地质出版社，1988：166 版

[3] 许荣华，张宗清，宋鹤彬。稀土地球化学和同位素地质新方法。北京：地质出版社，1985：159

[4] 朱炳泉等。大陆与大洋地幔 Nd-Sr-Pb 同位素特征与三组分混合—四京：体系再循环模式。中国科学，1989(10)：1092—1102

[5] 陈道公。郯庐断裂带中南段新生代玄武岩地球化学。中国新生代火山：岩年代学与地球化学(刘若新主编)，北京：地震出版社，1992：171—200

[6] Zindler A and Hart S. Chemical Geodynamics. Ann. Rev. Earth —

200 Planet. Sci , 1986 (14) : 493 - 571

[7] Langmuir CH. et al. A general mixing equation with application —
200 to Iceland basalts. Earth and Planet. Sci. Letters , 1978 , 37 (4) : 380
- 392

[8] Depaolo DJ. Trace element and isotopic effects of combined) :
wall rock assimilation and fractional crystallization. Earth and Planet. Sc
i. Letters , 1981 , 53 (2) : 189—202

第七章 稳定同位素地球化学

稳定同位素地球化学研究自然界稳定同位素的丰度及其变化。同位素丰度发生变化的主要原因是同位素的分馏作用，即轻同位素和重同位素在物质中的分配发生变化，造成一部分物质富集轻同位素，另一部分富集重同位素。同位素及其化合物在物理或化学性质上的差异叫做同位素效应。同位素效应的产生从根本上讲是由于同位素在质量上的差异引起的，同位素质量差越大，所引起的物理化学性质上的差异也就越大。因此，对质量较轻的元素，其同位素的相对质量差异较大。如 H 与 D 质量差 100%， ^{16}O 和 ^{18}O 质量差 12.5%，而 ^{204}Pb 和 ^{206}Pb 质量差仅 1%，在目前技术条件下，能测量到的由于同位素效应所造成的自然界同位素丰度变异仅限于质量数小于 40 的元素内。这就是稳定同位素地球化学目前所涉及的同位素仅限于元素氢 (H/D)、碳 ($^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$)、氧 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)、和硫 ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) 以及硼 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$)、氮 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) 的原因所在。

7.1 同位素分馏和组成的表示

7.1.1 同位素分馏

由于同位素效应所造成的同位素以不同比例在不同物质或不同相之间的分配称为同位素分馏。这里需引入二个概念。

同位素比值：定义为单位物质中某元素的重同位素和轻同位素的原子数之比，如在陨石中硫同位素比值为：

$$R=^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 1/22.22$$

当我们谈论同位素比值时，总是指重同位素和轻同位素之比。

同位素分馏系数：定义为在平衡条件下，经过同位素分馏之后二种物质（或馏份）中某元素的相应同位素比值之商。

设某二种物质为 A, B, 某元素的同位素比值为 R_A, R_B , 则同位素分馏系数为：

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad \text{或} \quad \alpha_{B-A} = \frac{R_B}{R_A}$$

所以当我们讨论同位素分馏系数时，必须指明是那种物质对那种物质。一般 α 值为接近 1 的一个数字，离 1 愈远，同位素分馏就愈大， $\alpha=1$ 表示物质间无同位素分馏。 R 值可通过具体对象的测定而获得，某种物理化学环境下的 α 值则可通过实验过程确定。把 R 和 α 两者联系起来，可用来探讨地质过程的物理化学状况。

7.1.2 同位素标准

在稳定同位素地球化学研究中，人们感兴趣的是物质同位素比值的微小变化，而不是绝对值的大小，同时为了便于进行比较，物质的同位素组成除了用同位素比值 R 表示外，更常用 δ 值表示，其定义为：

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{样}}}{R_{\text{标}}} - 1 \right) \times 1000\text{‰} \quad (7.1)$$

它表示了样品中两种同位素比值相对于某一标准的对应比值的相对千分差。当 δ 值大于零时，表示样品的重同位素比标准富集，小于零时则相反。实际应用中， δ 值就是物质同位素组成的代名词。

由于样品的 δ 值总是相对于某个标准而言的，同一物质，比较的标准不同，得出的 δ 值也各异。所以对样品同位素组成进行对比，必须采用同一标准，或者将各实验室的数据换算成国际公认的统一标准，才能进行对比。

一个好的标准应该满足以下一些要求：同位素组成均一，大致为天然同位素组成变化范围的中间值；数量大，以供长期使用；化学制备和同位素测试操作较易。目前国际上公认的标准主要是：

SMOW (Standard Mean Ocean Water) 是标准平均大洋水，作为氢、氧同位素标准。SMOW 的 $D/H=156 \times 10^{-6}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}=2005 \times 10^{-6}$ ，根据定义，其 $\delta D=0$ ， $\delta^{18}\text{O}=0$ 。

NBS-1 (National Standard Bureau) 是美国 Potomac 河的蒸馏水，其 $D/H=149 \times 10^{-6}$ ， $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}=1989.4 \times 10^{-6}$ ，以 SMOW 作标准，其 $\delta D=-47.1\text{‰}$ ，

$^{18}\text{O} = -7.89\text{‰}$ 。

PDB (Peedee Belemnite) 是美国南卡罗莱纳州白垩系皮狄组地层中的美洲拟箭石，用作碳同位素标准，最初由芝加哥大学 Ureg 等制备的，现已耗尽，但文献中仍沿用它作为碳同位素标准。在古气候研究中也用作碳酸盐氧同位素标准，其 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 1123.72 \times 10^{-5}$ ， $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 2067.1 \times 10^{-6}$ ，根据定义，其 $^{13}\text{C} = 0$ ，相对 SMOW，其 $^{18}\text{O} = 30.86\text{‰}$ 。

CDT (Canyon Diablo Troilite) 是美国亚利桑那州迪亚布洛峡谷中铁陨石中的陨硫铁。用作硫同位素标准。其 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 4500.45 \times 10^{-5}$ ， $^{34}\text{S} = 0$ 。

除此之外，还有一些其他氢、氧、碳、硫标准，V-SMOW, SLAP, NBS-28, NBS-18, LTB-1 等。在实践工作中，不可能在实验中把所有测定样品和国际标准进行对比，实际中总是利用各实验室的“工作标准”或“参考标准”。它们的值已严格测定，然后把样品对于工作标准的值换算成样品对于国际标准的值。

任一样品对于不同标准之间值的关系可进行如下换算，设 X, A, B 分别为待测样和二标准，则根据值的定义可推导得：

$$X-A = X-B + \frac{X-B}{B-A} \times 10^{-3}$$

$X-A$, $X-B$, $B-A$ 分别为样品对标准 A、样品对标准 B 和标准 B 对标准 A 的值。

7.1.3 同位素富集系数

在同位素平衡的前提下，两种不同化合物的同类同位素组成值的差，称为同位素富集系数，有

$$A-B = \frac{A}{B} \quad (7.2)$$

对于同一元素的一系列化合物而言，其富集系数有简单的相加关系，即

$$A-C = A-B + B-C$$

给出同位素富集系数和同位素分馏系数两者的关系

$$A-B = \frac{R_A}{R_B} = \frac{1 + \frac{A}{B} \times 10^{-3}}{1 + \frac{B}{B} \times 10^{-3}}$$

$$\ln A-B = \ln(1 + \frac{A}{B} \times 10^{-3}) - \ln(1 + \frac{B}{B} \times 10^{-3})$$

当 $\frac{A}{B} \times 10^{-3}$, $\frac{B}{B} \times 10^{-3} \ll 1$ 时，可简化为

$$1000 \ln A-B = \frac{A}{B} - \frac{B}{B} = \frac{A-B}{B} \quad (7.3)$$

因此，只要测得样品的值，就可得到二物质间的 $10^3 \ln$ ，它同样表示了二者同位素分馏的程度，称为简化分馏系数。利用简化分馏系数值可用来绘制同位素分馏曲线、拟合同位素分馏方程和计算同位素平衡温度等。

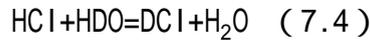
7.2 同位素分馏机理

同位素的质量差产生了同位素效应，造成不同物质间的同位素分馏，它可以由物理、化学和生物等各种作用引起。物理作用如扩散、蒸发、凝聚等在某些特定条件下可造成比较大的分馏，生物作用实质上是一种复杂的物理化学过程，对其机理和过程目前还不十分清晰。化学作用则可通过同位素交换反应等实现。

7.2.1 同位素平衡分馏

当体系处于同位素平衡时，同位素在两种或两种以上物相间的分馏称为同位素平衡分馏，这时可以不考虑分馏的具体机理，而把所有的平衡分馏看作是同位素交换反应的结果。

同位素交换反应和普通化学反应一样，可列出反应方程式，如氯化氢溶解到重水中：



同位素交换反应有如下一些特点：

同位素交换反应是可逆反应，和化学反应一样，可用平衡常数 K 来描述交换反应进行的程度。如上一反应有：

$$K = \frac{[\text{DCl}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCl}][\text{HDO}]} \quad (7.5)$$

同位素交换反应是等分子反应，反应前后的分子数和化学组成不变，只是同位素浓度在各化学组份间的重新分配。

同位素交换反应的热效应非常小，比元素的化学反应热效应小 2—4 个数量级，因此同位素交换反应基本上是在恒温下进行。

同位素交换反应达到平衡时，同一元素的重同位素一般富集在氧化态较高或键合力较强的化合物中。

同位素交换反应的平衡常数是温度的函数，由于热效应很低，因而平衡常数随温度变化的趋势也很小。当温度趋于无穷大时，同位素之间交换速度差异消失，平衡常数 $K = 1$ 。

平衡常数和分馏系数是二个不同概念的常数，前者是对某一交换反应而言，指在平衡时反应前后各组份浓度分布关系。后者是对某一分馏过程而言，指把一个体系分成二部分时，同位素浓度分布的比例关系，这个分馏过程可以是一个简单的交换反应，也可以是包含若干反应的复杂情况。

对于如式 (7.4) 那样的只有一个同位素原子参加交换反应的反应中，平衡分馏系数等于反应的平衡常数，即 $\alpha = K$ 。对于有 n 个同位素原子参加的交换反应，则有 $\alpha = K^n$ 。

7.2.2 瑞利分馏

除同位素交换反应代表的同位素平衡分馏外，瑞利分馏过程也具有同位素平衡分馏的性质。只是体系处于瞬时平衡状态，某相生成物一旦形成，即离开平衡区域，旧的平衡随之破坏、新的平衡开始建立。因此瑞利分馏过程

中两相的同位素组成随时间会发生不断地变化，分馏系数除了和平衡分馏系数有关外，还与两相物质的相对数量有关。

假定反应物 A 是无限的，能不断地得到补充，则在同位素平衡条件下产物 B 的同位素组成 $R_B = \alpha_{B-A} \cdot R_A$ 。

假定反应物 A 是有限的，考虑 B 的微量产物 dn 从初始反应物 A 中生成并发生分离。设

N_1 为反应物中重同位素的数量

N_2 为反应物中轻同位素的数量

dn_1 为重同位素从 A 转移到 B 的数量

dn_2 为轻同位素从 A 转移到 B 的数量根据瞬时平衡的前提，有

$$\frac{dn_1 / dn_2}{(n_1 - dn_1)(n_2 - dn_2)} \approx \frac{dn_1 / dn_2}{n_1 / n_2} = \alpha_{B-A}$$

对上式积分， n_1 从 $n_{0,1}$ 到 n_1 ， n_2 从 $n_{0,2}$ 到 n_2 ，则有

$$\frac{n_1}{n_{0,1}} = \left(\frac{n_2}{n_{0,2}} \right)^{-\alpha_{B-A}}$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{n_{0,1}}{n_{0,2}} \cdot \left(\frac{n_2}{n_{0,2}} \right)^{-\alpha_{B-A}-1}$$

因为 n_2 是轻同位素、数量占绝大多数， n_1 是重同位素， n_1 和 $n_{0,1}$ 均是极少量。所以，

$$\frac{n_2}{n_{0,2}} \approx \frac{n_1 + n_2}{n_{0,1} + n_{0,2}} = f$$

f 为分馏过程任一瞬间初始反应物的残余分数。所以 $R_A = R_{0,A} \cdot f^{-\alpha_{B-A}}$

(7.6)

$R_{0,A}$ 和 R_A 分别是反应物的初始同位素比值和分馏到 f 时刻的反应物同位素瞬时比值。

f 时刻的产物 B 的同位素组成为

$$R_B = \alpha_{B-A} \cdot R_A = \alpha_{B-A} \cdot R_{0,A} \cdot f^{-\alpha_{B-A}-1} \quad (7.7)$$

如果分馏产物聚集在某处，根据质量平衡原理，有

$$R_{0,A} = R_A \cdot f + \bar{R}_B (1 - f) \quad (7.8)$$

这里， \bar{R}_B 为产物 B 的平均同位素组成，

$$\bar{R}_B = (R_{0,A} - R_A f) / (1 - f)$$

$$= R_{0,A} \cdot (1 - f^{-\alpha_{B-A}-1}) / (1 - f)$$

对于诸如海水蒸发成云、雨从云中形成这样一些过程而言，常常用到这种分馏公式，当然，这里要求 α 为常数，亦即 T 不变。如果温度发生变化，要划定 α 不变的几个阶段来处理。

7.2.3 同位素动力分馏

自然地质体系往往出现同位素不平衡现象，它可在二种情况下产生，其一是体系形成时本身就未达到同位素平衡。如晶出矿物的同位素均一化速度

太慢，跟不上晶体生长的速度，致使先晶出部分与后晶出部分具有不同的同位素组成。其二是当体系形成时达到了同位素平衡，但体系形成后外界条件发生了变化，如温区的改变，新组份的加入或原有组份的逸散等，使体系产生同位素的再平衡，但这种再平衡作用还达不到新的平衡状态，因为它受反应速度控制。

同位素动力分馏是指偏离同位素平衡分馏的分馏现象。各种物理、化学、生物过程的动力学性质都能引起同位素的动力分馏。在动力分馏过程中同位素在不同物相间的分配随时间和反应程度而不断变化，这种变化是由反应速度不同引起的。

动力同位素分馏是一个很复杂的过程，如在化学反应中的单向不可逆过程，其进行的程度和反应物的消耗数量有关，轻同位素的反应速度比重同位素快，因而轻同位素在产物中要比反应物中富，但如果反应物全部耗尽，则产物的同位素组成和反应物的同位素组成相同，没有净分馏。如消耗反应物的数量少，则产物可产生较大分馏，因而观察到的动力分馏是不断变化的。这种情况表明，在反应物转换成产物过程中，除动力分馏以外，实际上还存在一个由动力分馏向平衡分馏的转变问题。如果时间足够长，最后终究达到同位素平衡，或者反应物和产物同位素组成相同。

7.3 氢、氧同位素地球化学

自然界氢有 H, D 和极微量的氚三种同位素, 相对丰度为 99.9844% 和 0.0156%。氢同位素相对质量差最大, 同位素分馏也最明显。氧有 ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O 三种同位素, 其相对丰度为 99.762%、0.038%、0.200%。

氢、氧为分布最广的元素, 氢、氧同位素研究涉及宇宙、月球、地球各层圈, 包括岩石圈、水圈、气圈, 特别是各种各样水的氢、氧同位素研究, 它对多种成岩成矿作用过程及物质来源具有重要意义。7.3.1 水的氢、氧同位素组成

1. 大气水

大气水、或雨水, 是指新近参加大气循环的雨、雪、河、湖、地下水等一类水的总称。大气水的同位素组成变化幅度大, D 值从 +50 到 -500‰, ^{18}O 从 +10 到 -55‰, 总的讲大气水比海水贫 D 和 ^{18}O 。

大气水的同位素组成呈有规律的变化: 从赤道到高纬度地区、从海洋到大陆内部、从低海拔到高海拔地区, 重同位素的亏损依次递增, 构成所谓的纬度效应, 大陆效应和高度效应, 以及季节效应, 降水量效应等。这是由于水在蒸发、凝聚过程中的同位素分馏 293 效应, 蒸发时轻同位素优先汽化, 凝聚时重同位素优先液化, 随着蒸发、凝聚过程的不断进行, 造成轻同位素在逐渐增加。

大气水同位素组成的另一特点是 D 和 ^{18}O 之间有明显线性关系, 有

$$D = 8 \quad ^{18}\text{O} + 10 \quad (7.9)$$

称为雨水线方程或 Craig 方程, 如图 7.1 所示。这个方程的实质是: 在 $T=25$ 时,

$$^{18}\text{O}_{\text{水-汽}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{水}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{汽}}} = 1.0092$$

$$D_{\text{水-汽}} = \frac{(D/H)_{\text{水}}}{(D/H)_{\text{汽}}} = 1.074$$

亦即:

$$^{18}\text{O}_{\text{水}} - ^{18}\text{O}_{\text{汽}} = 9.15$$

$$D_{\text{水}} - D_{\text{汽}} = 71.4$$

将上两式相除, 即可得 Craig 方程。因此方程中的斜率反映了同位素平衡条件下水汽二相氢、氧同位素富集系数之比, 而截距则反映了汽相中氢、氧同位素组成的绝对值差。但如果只考虑海水蒸发和大气凝聚的平衡过程, 则 $^{18}\text{O}_{\text{海水}} = 0$, $D_{\text{海水}} = 0$, 处于平衡水汽中的 $^{18}\text{O}_{\text{汽}} = -9.14$, $D_{\text{汽}} = -74$, 应该是 $D_{\text{水}} = 8 \quad ^{18}\text{O}$, 没有截距, 不完全符合 Craig 方程, 可见式 (7.9) 是考虑了分馏的动力学特征。由于温度及过程进行的程度不一, 各地区的氢、氧同位素组成有时并不严格服从 Craig 方程, 但原则上方程斜率可用特定温度下大气水凝聚过程同位素平衡交换结果解释, 截距则包含了动力分馏结果, 它是由同位素质量差、温度、环境等诸因素决定的。

2. 温泉地热水、深成热卤水

根据对美国几个主要热泉和我国西藏地区地热田的工作表明, 它们主要是大气降水经深部循环的加热产物。其 D 值和纬度效应一致, ^{18}O 值则变化较大, 偏向更大值, 这种氧同素和大气降水值的漂移取决于热水温度, 围

岩的 ^{18}O 值和水岩交换作用中水/岩的比值等。热卤水是富含金属成矿物质的高浓度盐水物质，热卤水的氢、氧同位素大致和大气水一致，部分来自深海水。

3. 岩浆水、变质水

岩浆水是在高温岩浆状态下始终与岩浆保持化学和同位素反应与平衡的一种水。硅酸盐熔浆中水的重量可达 5%，人们无法取得岩浆水的样品，只能根据岩浆矿物气、液包裹体的同位素组成来推断。岩浆大多形成于 700—1000 的高温，高温下岩浆与水之间的平衡分馏系数很小。所以也可根据火成岩和矿物的同位素组成来估算。大多数火山岩和深成岩具有比较一致的同位素组成，其范围是：

$$^{18}\text{O} : +5.5 \sim +8.5\text{‰}, \quad \text{D} : -40 \sim -80\text{‰}.$$

变质水是指区域变质作用时存在于岩石孔隙或与岩石伴生的水，其同位素组成是通过矿物包体测温和平衡计算间接得出。在 300—600 变质温度下，变质水的 $^{18}\text{O}=5\text{‰} \sim 25\text{‰}$ ， $\text{D}=-20\text{‰} \sim -65\text{‰}$ ，主要受原岩性质和变质温度控制。

来自地幔的与超基性岩平衡的水称为原生水或初生水，由于温度很高，分馏系数趋近于 1。水的同位素组成接近岩石，其 $^{18}\text{O}=6\text{‰} \sim 8\text{‰}$ ， $\text{D}=-50\text{‰} \pm 20\text{‰}$ ，是根据幔源金云母的 D/H 比值估算的。

7.3.2 岩石中的氢、氧同位素

1. 火成岩

火成岩中氢主要存在于角闪石、黑云母等含水矿物。其 D 值可从 -30‰ 到 -180‰，与岩石类型及成因没有简单的明确关系。火成岩中氧同位素组成总的变化范围约为 ^{18}O 从 5‰ ~ 13‰。其变化趋势是从基性到酸性， ^{18}O 值依次增大。

火成岩的 ^{18}O 值变化与其组成矿物的 ^{18}O 密切相关，其造岩矿物的 ^{18}O 同样反映了与岩浆结晶分异顺序相一致的变化规律。即从孤立岛状四面体的橄榄石到链状辉石、层状云母和架状长石、石英， ^{18}O 依次升高。这种变化规律首先是与各矿物的结晶温度有关，温度越高，同位素分馏越弱， ^{18}O 越低，其次和矿物的晶体化学性质有关。因为硅酸盐中阳离子与氧结合力及阳离子的质量大小控制着分子的振动频率，键愈短，则键力愈大、振动频率就高，阳离子质量愈小，振动频率也愈高。而从同位素分馏理论来看，振动频率高的氧原子的硅酸盐富 ^{18}O ，这就说明为什么石英中 ^{18}O 最高。

未遭受后期地质作用叠加的岩石中各种矿物的 ^{18}O 值亦成有规律变化，如花岗岩中达到氧同位素平衡时的 ^{18}O 值，依次有石英（8—11）、碱性长石（7—9）、斜长石（6—9）、白云母、角闪石（6—7）、黑云母（4—7）、磁铁矿（1—3）等。各矿物间相差 1‰—2‰，如果不符合以上顺序或偏离太大，则说明平衡可能遭到了破坏。

幔源镁铁质岩石具有很窄的 ^{18}O 值，一般为 5‰—7‰，与球粒陨石一致。愈向酸性，岩石中 ^{18}O 愈大且分散，这种变化可由诸多因素造成，如岩浆的结晶温度、岩浆水的 ^{18}O 、岩浆分离结晶作用、岩浆与围岩及水溶液的作用、以及在固相线下矿物重新平衡所产生的退化效应等。

2. 沉积岩

沉积岩中的氢、氧同位素组成主要受二种因素控制：一是水岩同位素交换反应，低温下分馏强，如碳酸盐岩、粘土岩具高的 ^{18}O 和 D 值。二是生物沉积岩中的生物分馏，往往造成岩石中很高的 ^{18}O 和 D 值。总体上讲沉积岩以富 ^{18}O 和 D 为特征。

碎屑岩的同位素成分有时未与环境达到平衡，以石英为主的碎屑岩的 ^{18}O 8‰—15‰。自生石英和碎屑石英组成不同。在沉积条件下，砂粒级石英的同位素交换很弱，在搬运、沉积和成岩过程中不会改变原来的同位素组成，因此碎屑石英的 ^{18}O 值可用来鉴别是火成成因还是变质成因。长石也有类似的情况。

粘土岩或粘土矿物主要是硅酸盐矿物化学风化产物，部分是沉积和成岩作用形成，其同位素组成取决于其粘土—水体系的平衡分馏，粘土矿物形成过程中介质水的组成和环境温度。研究表明，粘土矿物的氢、氧同位素关系可用下式表达：

$$D=A \cdot ^{18}\text{O}+B$$

其中 A 取决于氢、氧同位素分馏程度比，与环境温度有关， B 取决于体系中水的同位素组成对

蒙脱石： $D=7.3 \ ^{18}\text{O}-260$

对高岭石： $D=7.5 \ ^{18}\text{O}-220$

该方程大致平行 Craig 线，但在相同 ^{18}O 情况下其 D 值明显偏低。

3. 变质岩

由于变质岩原岩物质的多样性和变质作用温度范围的宽广性，其同位素组成变化范围也很大。各种含羟基矿物的 D 可从 -30‰ ~ -110‰。在许多情况下和火成岩含水矿物和沉积粘土矿物的 D 值重叠。变质岩的 ^{18}O 也介于火成岩和沉积岩之间，为 6‰ ~ 25‰。变质岩及其矿物的氧同位素组成可提供有关原岩性质、变质温度、矿物反应机理、流体相（水蒸汽、 CO_2 ）的来源和数量、同位素交换的程度等方面的重要信息。

4. 氧同位素地质温度计

同位素地质温度计测定的是地质体中同位素平衡的建立和“冻结”时的温度。由于同位素交换反应是等体积分子置换，并不引起晶体结构本身的变化，因而同位素地质测温不受压力变化的影响，无需考虑压力校正。

同位素交换反应的平衡分馏系数是温度的函数，和温度 T 之间关系的确定，既可从理论上计算，也可实验测定，但两者往往有较大不同，故常用实验法确定。一般有：

$$1000\ln \alpha = A/T^2+B \quad (7.10)$$

其中 A, B 为常数，与矿物种类有关， T 是绝对温度，此式即为同位素地质温度计基本公式。公式的适用范围大致是 100 —1200 。当温度接近或低于 100 时，下列关系更接近实验结果。

$$1000\ln \alpha = A'/T+B'$$

即简化分馏系数和温度的倒数呈线性关系。

实验测定时很难得到矿物与矿物之间的同位素交换反应数据，一般都是测定矿物与水之间分馏关系，然后根据同位素富集系数相加原理换算成矿物与矿物之间分馏方程。表 2.1 和图 7.2 列出了某些矿物对的同位素计温方程和分馏系数与温度关系图。表 2.1 中 A, B 含义如公式 (7.10) 所示。

由图 7.2 和表 2.1 可知石英—磁铁矿矿物对具有最灵敏的氧同位素地温

计。因为石英的 ^{18}O 最大而磁铁矿的 ^{18}O 最小，所以两者有最大的分馏系数，而且石英、磁铁矿分布比较广泛，在火成、变质、热液等各种矿床中紧密共生，所以石英磁铁矿氧同位素温度计应用最广，可靠性也较强。

氢同位素地温计无论在研究程度上还是地质应用上远不如氧同位素地温计。

表 7.1 矿物—矿物氧同位素计温方程

矿物—矿物	A	B
石英—磁铁矿	+5.57	0
石英—斜长石	+0.97-1.4 *	0
石英—白云母	+2.20	-0.60
斜长石—白云母	+1.23-1.04	-0.60
斜长石—辉石	+1.70-1.04	0
斜长石—橄榄石	+2.94-1.04	0
斜长石—石榴石	+1.91--1.04	0
斜长石—角闪石	+2.178-1.04	-0.30
斜长石—黑云母	+2.720-1.04	-0.60
斜长石—钛铁矿	+4.32-1.04	0
斜长石—磁铁矿	+4.60-1.04	0
辉石—橄榄石	+1.24	0
辉石—石榴石	+0.20	0

据 Bottinga 和 Javoy (1975)

* 为长石中钙长石的克分子百分数

要得到一个可信的同位素地温计，其前提是：测定的二矿物是共生的，而且达到了同位素平衡；矿物对形成之后，其同位素组成不再发生变化，被“冻结”，未受后期作用改造；希望矿物对化学组份有明显差别，共生矿物对的差值要大；待测温度应在实验测得的参数有效应用范围内。自然界共生矿物达到同位素平衡的判别有二种方法：一是图解法，根据不同矿物对的分馏曲线和温度关系，将不同矿物对的点连成直线，若这些直线近于垂直、温度相似，说明达到平衡。二是共生矿物按其晶体化学特性应有规律改变其同位素值，对 ^{18}O ，依次降低的顺序应该是：石英、正长石、斜长石、白云母、黑云母、角闪石、辉石、橄榄石、磁铁矿，如果各矿物的同位素组成符合上述规律，也说明达到平衡。

氧同位素地温计测得的是同位素平衡时的温度，并不等于其结晶温度。如深成岩的同位素富集系数值一般高于火山岩，说明它是在比火山岩还低的温度下达到平衡，由于深成岩的埋藏深度大，保温良好，冷却速度很慢，因而改变了原有同位素组成，在更低的温度下达到了新的同位素平衡。所以深成岩的同位素温度计，应当注意这种现象。

氧同位素测温的另一个应用是通过测定生物碳酸钙壳层与水之间的氧同位素组成来确定古海洋的温度。Epstein 等提出的经验公式是：

$$t = 16.9 - 4.2 (C - W) + 0.13 (C - W)^2$$

对生物沉淀的霏石，Grossman 等给出如下公式：

$$t=19.00-3.52(C-W)+0.03(C-W)^2$$

式中 ${}^18\text{O}$ 是 25 时碳酸钙与 100%磷酸反应所释放出的 CO_2 的 ${}^{18}\text{O}$ 值 (CO_2 -方解石=1.01025, CO_2 -霏石=1.01034), ${}^18\text{O}$ 是 25 时与水处于同位素平衡的 CO_2 的 ${}^{18}\text{O}$ 值 ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O} = 1.0412$)。

利用生物成因碳酸钙进行海水温度测定同样需要考虑碳酸钙壳层和海水之间氧同位素平衡问题，以及同位素组成的“冻结”等。

古海洋温度计原理同样适用于海相无机沉淀的碳酸钙，对于各种淡水的生物和非生物碳酸钙（贝壳、地下水碳酸盐和洞穴沉积物等），原则上也可获得温度资料，但需确切知道淡水的 ${}^{18}\text{O}$ 值，而且只有在平衡条件下沉淀的碳酸钙才能提供正确的古气候温度资料。

7.4 硫同位素地球化学

硫有四种稳定同位素： ^{32}S ， ^{33}S ， ^{34}S ， ^{36}S ，其大致丰度为 95.02%，0.75%，4.21%，0.02%。以 $\text{S}^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 来表示硫同位素的分馏。硫同位素标准是 CDT。自然界硫同位素组成范围大，最重的硫酸盐的 ^{34}S 为 95‰，最轻的硫化物为 -65‰。

硫可以呈 S^{2-} ， S_2^{2-} ， S^0 ， S^{4+} ， S^{6+} 等多种价态，有时还出现 S_x^{2-} ， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等亚稳定络合物，不同价态含硫原子团富集 ^{34}S 的能力不同。硫化物和硫酸盐之间的氧化还原作用，地表条件下微生物的还原作用，以及硫酸盐和硫化物的溶解度的极大差异，是造成硫的轻、重同位素分馏的重要原因。

7.4.1 硫同位素分馏

硫同位素的分馏过程主要有：各种硫化合物（硫酸盐、硫化物）之间的同位素交换反应，是一种平衡的同位素分馏；硫化合物发生价态改变的单向化学反应，是一种不可逆的氧化还原反应，具有动力分馏的性质，它既可是无机环境改变引起，也可是生物细菌的有机作用，而且生物细菌的作用往往能引起大的动力分馏。

岩浆环境和 250 以上热液流体中的硫酸盐和溶解的硫化氢、火山喷气口的二氧化硫和硫化氢气体、热液流体中溶解的硫化氢和沉淀的硫化物等是同位素平衡交换的典型体系，平衡条件下硫的重同位素倾向于富集在具有较强硫键的化合物中，由高价到低价， ^{34}S 依次降低，因此各种含硫原子团富集 ^{34}S 的顺序是： SO_4^{2-} HSO_4^{1-} $>$ SO_2^{2-} $>$ SO_2 $>$ S_x $>$ H_2S HS^{1-} S^{2-} 。图 7.3 表示了一些含硫化合物和 H_2S 之间的同位素分馏曲线，硫化物— H_2S 达到平衡时各种硫化物富 ^{34}S 的顺序大致如下：辉钼矿 $>$ 黄铁矿 $>$ 闪锌矿（磁黄铁矿） $>$ H_2S $>$ 黄铜矿 $>$ (HS^{1-}) $>$ 铜蓝 $>$ 方铅矿 $>$ 辰砂 $>$ 辉铜矿（辉锑矿） $>$ 辉银矿 $>$ S^{2-} 。实测数据和理论计算结果大致相符。低

温状态下 SO_4^{2-} — H_2S 体系分馏最大，理论计算分馏系数可达到 1.075，实际上低温下反应很难达到平衡。溶解 SO_4^{2-} 和沉淀硫酸盐之间的硫同位素分馏系数很小。

硫化物的无机氧化还原作用是一种非平衡的单向化学反应。硫化物氧化为硫酸盐是一种动力分馏过程，但分馏不明显。硫酸盐无机还原为硫化物的同位素动力分馏效应比较明显。如用 HI 作还原剂的反应： $\text{SO}_2^{4-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ ，低温下的分馏系数可达 1.022。该反应中还原速度由 SO_2^{4-} 转化为 SO_3^{2-} 或者 SO_2 转变为过渡络合体时所发生的第一对 S—O 键破坏所控制，它的同位素效应比较明显。但硫酸盐的无机还原作用需要较高的活化能，低温下参与反应的物质数量很少，因而有实际意义的反应多发生在约 250 以上的热液体系和地壳深部环境，如热液流体中水溶性硫酸盐被还原成水溶硫化物，火山气体中 SO_2 被 H_2S 还原

成元素硫，海水 SO_4^{2-} 被海底热火山中 Fe^{2+} 还原成 H_2S ，并形成硫化物。在海底火山作用条件下，反应



是海水演化成为成矿热液的重要反应。

生物的动力学分馏主要是各种细菌引起的，包括硫酸盐的同化还原过程，即硫酸盐在生物作用下合成为有机硫化物；有机物分解产生 H_2S ；细菌氧化硫化物为硫酸盐；细菌还原硫酸盐为硫化物等。不同细菌引起分馏的程度很不相同，低温下厌氧细菌对硫酸盐的还原作用能产生明显的动力同位素分馏。

细菌还原硫酸盐为硫化氢的过程是相当复杂的，视体系是开放的或封闭的而有很大不同。若体系是开放的，在还原过程中 SO_4^{2-} 和 H_2S 浓度保持不变，即 SO_4^{2-} 可以不断地输入体系，不随过程进行而下降， H_2S 与金属形成硫化物，不随过程进行而减少，这时只要环境条件不发生变化，动力分馏会保持在一定范围内，如黑海静海底发生的还原过程，这种环境下测得的硫化物的 ^{34}S 比海洋硫酸盐低 40‰—60‰。如果体系对 SO_4^{2-} 是封闭的，则需用瑞利过程来描述硫同位素分馏，半封闭的浅海和半咸水环境就是这种封闭体系。

7.4.2 各类岩石的硫同位素组成

各类陨石中都含有硫，铁陨石含硫可达 10% 以上，球粒陨石次之，约为 1%，无球粒陨石最低，小于 1%。它们以各种硫化物形式出现，已发现 20 多种含硫矿物，但绝大多数是以陨硫铁 (FeS) 形式出现。各类陨石中总硫同位素组成与含硫量无关，非常稳定， ^{34}S 值在 $0 \pm 0.7\text{‰}$ 范围内。不同硫化物的 ^{34}S 变化范围稍大，在 -2‰ — $+3\text{‰}$ 之间。一般是硫酸盐富 ^{32}S ，陨硫铁富集 ^{32}S 。

基性岩和超基性岩是地幔成因，其硫同位素组成和陨石接近，但变化范围较宽，推测地幔硫的 ^{34}S 值平均为 1‰ — 2‰ ，可能和地球早期分异时丢失一些富 ^{32}S 的蒸汽有关。酸性岩中硫化物的 ^{34}S 变化范围增大， ^{34}S 变化于 -10‰ — $+10\text{‰}$ ，反映成岩的复杂性。S 型花岗岩比 I 型花岗岩有更大的变化范围，其组成与母岩有一定继承性。高温岩浆作用中母岩和岩浆之间无同位素分馏，取决于体系的氧逸度状况，由熔体中分离出来的水溶液中可以富 H_2S ，亦可富 SO_2 ，但同样无同位素分馏产生。

沉积岩中硫同位素组成变化极大，可从 -40‰ — $+50\text{‰}$ 。这主要是由细菌参与的氧化还原反应造成明显的同位素分馏，是表生循环作用硫同位素分馏的主要机制。这种同位素分馏的程度除与细菌的繁殖和新陈代谢速率有关外，还与体系性质有关，如前述海洋硫酸盐—硫化物体系，如果硫酸盐的储库是无限大或可连续补给，假定细菌的新陈代谢速率也不发生明显变化，则 H_2S 或硫化物的 ^{34}S 低于海水硫酸盐，并基本保持不变；相反，如果储库是有限的，或以较大的氧化还原比例进行，则随过程进行，残余海水硫酸盐的同位素组成将因 ^{32}S 的大量移去而升高，结果在后期形成的各种硫化物中， ^{32}S 的富集程度降低。这种累积效应可使蒸发盐盆地的残余海水及晚期形成的硫酸盐和硫化物达到极高的 ^{34}S 值，比如 $+50\text{‰}$ — $+70\text{‰}$ 以上，并且由底部向顶部增高。

7.4.3 热液体系中的硫同位素

热液体系中各种硫化物与硫酸盐的形成条件严格地受体系中温度、pH值、氧逸度、总硫浓度等物理化学环境控制。这些矿物沉淀时与热液之间按一定的分馏系数产生同位素分馏。热液晶出矿物的硫同位素组成主要取决于下列因素：热液中总硫浓度和同位素组成；温度、pH值、氧逸度、离子强度等物理化学参数；结晶矿物的类型和相对数量。因此，简单地根据某些硫化物的硫同位素组成变化大或者 ^{34}S 偏离零值较远就认为是细菌生物成因或沉积成因的观点是不合适的。

70年代初期，Ohmoto根据热力学数据和同位素分馏系数定量地计算了成矿溶液的性质对热液矿物硫（和碳）同位素组成的影响，他在 f_{O_2} -pH图解上给出了各种矿物 ^{34}S 和 ^{13}C 的变化范围，只要测定了某些矿物 ^{34}S 和 ^{13}C 值，就可反过来推断成矿物质的物化条件。图 7.4 为 250 时 ^{34}S 和 ^{13}C 等值线与

Fe-O-S 矿物、方解石、石墨及绢云母（白云母）稳定范围的 $\text{Log}f_{\text{O}_2}$ -pH图解。Ohmoto提出的这种相图方法，可以称为“大本模式”，它告诉人们，矿物的硫同位素组成不仅反映了热液中硫同位素组成，而且受制于热液体系的各种物理化学环境，也就是说矿物的 ^{34}S 值并不等于热液中的 ^{34}S 值。当我们测定了同一矿区不同矿物或同种矿物的 ^{34}S 值时，不能简单地进行算术平均，它可能代表了不同期次热液的产物、或者不同物化条件下的晶出。用大本模式可以得到更准确的解释，它把矿物稳定场和稳定同位素资料二者结合起来了。

在建立稳定同位素组成与 f_{O_2} ，pH关系时，需要各种化学反应平衡常数、活度系数的资料，因此这样一种图解关系的存在，是建立在成矿时水溶原子团之间、水溶原子团与沉淀物之间达到化学平衡和同位素平衡的假说基础上的。而且假定了热液体系中 $^{34}\text{S}_s$ 和 $^{13}\text{C}_c$ 不变，即硫化物沉淀时带出的硫量和总硫量相比可忽略不计，也就是说要求一个无限大开放体系的环境，因此大本模式也只能看作是一种近似估计。实验资料表明， f_{O_2} -pH- ^{34}S - ^{13}C 图解对许多形成温度高于 150 的热液体系矿床是合适的。但在低温热液条件下，或者当热液的T，P， f_{O_2} ，pH突然发生改变而引起矿物快速沉淀而来不及达到平衡，或者对于多少是处于封闭体系中形成的硫化物沉淀，使用这种图解就必须谨慎，或许就不可靠了。

7.4.4 硫同位素温度计

硫同位素温度计的原理和方法与氧同位素测温完全一样，对二个平衡共存相间硫同位素的分馏系数可表示为：

$$1000\ln \alpha = A \cdot T^{-2} \times 106$$

应用实验方法测出常数 A 后，便可根据实测样品的 α 值求得平衡温度。

表 7.2 为常见含硫矿物及化合物与 H_2S 平衡分馏同温度关系的实验系数。两种矿物间的同位素富集系数 可用加和法得到。

表7.2 同位素富集系数 δ_{i-H_2S} 与温度关系方程参数的实验值

i	A	i	A
MoS ²	0.45 ± 0.1	CuS	-0.40 ± 0.1
FeS ²	0.40 ± 0.08	PbS	-0.63 ± 0.05
NiS ²	0.40 ± 0.1	Cu ² S	-0.75 ± 0.1
ZnS , FeS	0.1 ± 0.05	Ag ² S	-0.80 ± 0.1
CuFeS ²	-0.05 ± 0.08	HgS	-0.70 ± 0.1
S ⁰	-0.16	CaSO ₄ , BaSO ₄	5.26
HS ¹⁻	-0.06 ± 0.15		

还可以利用三种硫化物（如黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿）的同位素富集数进行测温，如果它们是在同一温度下形成的，则在以矿物间的 δ 值为坐标所作的三角形图解，在理想的情况下三条直线应交于一点或落入一个很小的区域。这样可以提高测温的可靠性和精度。

各种硫同位素温度计中，以硫酸盐—硫化物温度计最灵敏，一般仅适用于高温（> 300 °C）矿物组合，温度较低时硫化物和硫酸盐之间往往未达到同位素平衡。但应用最广的还是硫化物矿物对的温度计。如黄铁矿—闪锌矿、磁黄铁矿—方铅矿、黄铁矿—闪锌矿等，其灵敏度按次序递减。

7.5 碳同位素地球化学

碳在地球中是作为一种微量元素出现的，但分布广泛。是地球上生命赖以存在的基础。它主要出现在生物圈，也分布在地球各层圈，包括地壳、地幔、水圈、大气圈中。以氧化形式存在的碳有 CO_2 ， CO ， H_2CO_3 ， HCO_3^- ， CO_3^{2-} 及各种成因的碳酸盐矿物。以还原形式出现的碳，主要是存在于有机化合物中的 CH_4 等各类碳氢化合物和矿物燃料，还有一部分以石墨和金刚石等自然元素形式存在。

自然界碳有二种稳定同位素 ^{13}C 和 ^{12}C ，其丰度为98.89%和1.11%。碳同位素标准是PDB。自然界碳同位素分馏可达到160‰。最重的碳是出现在碳质球粒陨石中的碳酸盐， ^{13}C 达70‰，最重的白云石 ^{13}C 达55‰。最轻的碳是天然气甲烷， ^{13}C 值低至-90‰。

图7.5 概略地表示了天然物质中碳同位素的大致组成。

7.5.1 碳同位素分馏

地球上碳同位素分馏主要发生在如下一些反应和过程中：

光合作用，是碳同位素的一种动力分馏，也是碳的还原反应，其反应方程为：



其动力学机制是 $^{12}\text{CO}_2$ 比 $^{13}\text{CO}_2$ 优先被溶解到植物细胞中，优先转化为磷酸甘油酸，使得细胞质中剩余溶解的 CO_2 相对富 ^{13}C ，植物或者从根部、或者在夜间通过叶子的吸呼将富 ^{12}C 的 CO_2 排走，经过多级的分馏过程使得光合作用形成的化合物中富集 ^{12}C 。大多数陆生植物的 ^{13}C 在-24‰~-34‰左右，水生植物在-16‰~-19‰左右，因此根据沉积物中的有机质碳同位素组成可以推测其为海相或陆相成因。

氧化还原反应，是自然界无机碳同位素分馏的主要机制，其方程为：



该反应在150—600℃温度范围内有很高的分馏系数，在1.010~1.035之间。在各种还原条件下可以发生这种由 CH_4 和 CO_2 的反应，如在陨石中、岩浆过程、火山喷气过程等。反应结果 CO_2 富集 ^{13}C ， CH_4 则富集 ^{12}C 。类似的反应还有石墨和 CO_2 ，金刚石和 CO_2 ，元素碳（金刚石、石墨）的 ^{13}C 值介于 CH_4 和 CO_2 之间。

除对 HCO_3^- - CO_2 体系进行过大量实验外，其余各种碳化合物的平衡分馏很少进行实验研究，其分馏系数是通过理论计算而获得的。各种碳化合物达到同位素平衡分馏时， ^{13}C 的增加顺序如下： CH_4 ，石墨C，金刚石C， HCO_3^- ， MCO_3 ，表明随价态升高，重同位素富集。低温下对于气态 CO_2 、水溶含碳原子团和 CaCO_3 之间的同位素平衡交换，其 ^{13}C 的增加顺序为： CO_2 （气） CO_2 （液）、 H_2CO_3 （液）、 CO_3^{2-} （液）、 HCO_3^- （液）、 CaCO_3 ，而在温度较高时情况正好相反， CaCO_3 和 CO_2 （气）、 HCO_3^- 和

CO₂ 气分馏的换向温度分别为 193 和 148 。这种分馏反应的分馏系数都很小，由于大气圈 CO₂ 是一个巨大的碳储库，因此对于各种条件下形成的碳酸盐的碳同位素起到缓冲作用，致使各种沉积碳酸盐有相近的 ¹³C 值。另外水溶液中含碳原子团的存在形式和相对比例取决于溶液的 pH 值。海水的 pH 值一般在 7.5—8.4，海水中 HCO₃¹⁻ 离子几乎占含碳组份的 99%，淡水的 pH 值比较偏向于 6—7，含碳组份主要为 H₂CO₃ 和 CO，由于二者碳化合物的存在形式的差异，它们与大气中 CO₂ 的碳同位素分馏也不同，所以海水通常要比淡水富 ¹³C。海水较淡水富 ¹³C 的另一个原因是淡水中更易混入富 ¹²C 的生物有机碳。

7.5.2 各类岩石中碳同位素

陨石中碳的平均含量比地球火成岩高，但各类陨石的含碳量差异较大，某些碳质球粒陨石碳含量可高达 3% 以上。碳在陨石中以碳化物、元素碳、金属相中固体溶液、碳酸盐和碳有机物等形式出现。它们的碳同位素组成有很大不同，其中石墨的 ¹³C 在 -5‰ ~ -8‰，陨硫铁在 -17‰ ~ -26‰，碳酸盐在 +40‰ ~ +70‰，各类有机物在 -5‰ ~ +27‰，可见氧化物碳最富 ¹³C，有机碳化物富 ¹²C。

各类火成岩中碳含量一般低于 0.1%，火成岩中碳可以分为氧化态的碳酸盐碳和还原态的非碳酸盐碳。一般说来氧化态碳的 ¹³C 值高，而还原态碳富集 ¹²C，有时两者之间有一较稳定的差值，往往氧化态碳的 ¹³C 有较大的分散，它和次生成因和蚀变有关，还原态碳含量低、¹³C 值变化小，与生物成因碳的 ¹³C 值较接近，这些情况表明，在高温条件下碳的不同价态之间仍有明显的同位素分馏现象，这种分馏除生物因素外，主要还是由氧化—还原反应的动力学分馏所致。

沉积碳酸盐的碳同位素组成比较稳定，由寒武纪到第三纪的海相碳酸盐 ¹³C 几乎都接近于零，淡水碳酸盐则有较大的变化，且相对富 ¹²C，因此根据碳酸盐的碳同位素组成可以大致推断其沉积环境。有异常富 ¹²C (¹³C : -23‰ ~ -60‰) 的碳酸盐，多半情况下与细菌快速氧化有机碳形成 CO₂ 的过程有关，沉积岩中有机碳同样具有很低的 ¹³C 值 (-15‰ ~ -40‰)。不同沉积环境的有机碳同位素组成的差别，主要与它们的植物源有关。利用沉积物中有机碳的 ¹³C 值变化可以推断确定沉积岩的物质来源。

热液体系中碳主要呈碳酸盐矿物及流体包裹体中的 CO₂ 和 CH₄ 气体 极少数情况下也可能出现石墨。热液流体中碳可有各种来源：富 ¹²C 的幔源深成岩，海相灰岩、生物成因的有机物等。某些热液矿床中方解石的 ¹³C 值可能有很大变化，如澳大利亚某地锡石—硫化物矿床，其 ¹³C 在 -14‰ ~ +5‰。这种现象难以用碳源和温度变化来解释，而主要与热液流体中氧化态碳和还原态碳的比例变化有关。热液体系中主要的含碳原子

团有 CO₂、H₂CO₃、HCO₃¹⁻、CO₃²⁻ 和 CH₄。和热液体系中含硫原子团一样，各种含碳原子团的浓度受控于溶液的 pH，f_{O₂}，原子团的活度系数、原子团之间化学反应的平衡常数、离子强度以及温度等的控制，所以含碳原子团和沉淀出的含碳矿物（如方解石等）的同位素组成不仅仅取决于热液流体中总

碳浓度的 ^{13}C 值，也取决于流体的 pH, f_{O_2} , T, I 等物理化学参数。

各种参数中 pH 和 f_{O_2} 是控制热液流体中含碳原子团比例的最主要因素。

pH 值直接影响水溶液中不同碳原子团的浓度。pH 值低时， H_2CO_3 超过 HCO_3^- , CO_3^{2-} 可以忽略；pH 增加至碱性时， HCO_3^- 占优势；而当 pH 更高、呈强碱性时，则 CO_3^{2-} 占优势。体系氧逸度决定了含碳原子团的氧化还原状态。在高 f_{O_2} ($\log f_{\text{O}_2} = -36$) 时，大部分碳呈氧化态， CH_4 的浓度可以忽略，这时 $^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3} > ^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} > ^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}$ ；在低氧逸度时， CH_4 的浓度大大增加，这时 $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} > ^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}$ ，因此 CH_4 浓度的变化对与之共存的碳酸盐原子团的 ^{13}C 值产生明显影响。这种情况可以大致的从图 7.6 得到说明。不管氧逸度的数值大小如何，当 pH 从 6 升至 12 时，由于 CH_4 成分迅速降低， CO_3^{2-} 占绝对优势， $^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 趋向于接近 4‰。Ohmolo 同样给出了热液体系中沉淀方解石和石墨的 ^{13}C 值、稳定界线和 pH 值、 f_{O_2} 之间变化的定量相图关系。当然其应用前提仍然是同位素平衡体系和开放的热液环境。

7.5.3 有机矿产中的碳同位素

煤的 ^{13}C 值与现代陆生植物类似。各种不同时代煤的 ^{13}C 值变化于 -19‰ ~ -29‰ 之间。在从木质素演变成煤的过程中没有明显的同位素分馏。煤成熟期间形成的大量甲烷，其中一部分可以被煤吸附，由于 $^{12}\text{CH}_4$ 比 $^{13}\text{CH}_4$ 更容易扩散和解吸，煤系地层中 CH_4 随着埋藏深度的增加， ^{13}C 值有升高的趋势。

石油的 ^{13}C 值为 -20‰ ~ -35‰。比煤更富 ^{12}C 。与植物总碳和有机碳相比，也是亏损 ^{13}C 。石油的 ^{13}C 值还受后期和次生作用影响。热蚀变和细菌降解作用可导致石油富集 ^{13}C 。原油运移过程中随化学组份的改变也会引起同位素分馏，通常是沥青质、非烃和芳烃减少，而石蜡烃和饱和烃相对增加，因而在运移过程中全油的 ^{13}C 值降低。

尽管石油碳同位素组成总变化范围大于 10‰，但对单个油藏来说， ^{13}C 值变化很小，一般在 1‰—2‰ 左右。如大庆油田原油的 ^{13}C 值在 -29‰ ~ -31‰。因此根据碳同位素组成可以对原油进行分类和对比，从而确定原油的性质和来源。在石油勘探中可应用碳同位素进行油—油、油—源岩对比来确定生油层。

天然气是碳氢化合物和非烃化合物的。混合物在同一气藏中，从甲烷到乙烷至更重的烃， ^{13}C 逐渐富集，二氧化碳比所有烃类都富 ^{13}C 。甲烷是天然气的重要组成，因此，一般可以利用甲烷的 ^{13}C 值来对天然气进行分类、对比。研究气的成因和成熟度，从而提供找气找油方向。

天然气甲烷的 ^{13}C 值与石油和煤相比，富 ^{12}C 。不同成因或来源的天然气甲烷 ^{13}C 值很不相同，通常低 ^{13}C 值 (-55‰ ~ -70‰) 的甲烷是细菌活动的产物，与石油成熟过程有关的天然气甲烷的 ^{13}C 值在 -50‰ (低成熟) 和 -30‰ (过成熟)，这类天然气的重烃与甲烷之比值较高，富含 ^{13}C (大于 -30‰) 的天然气甲烷与煤成气有关，其天然气中的重烃与甲烷之比较低。从甲烷的形成过程来看，有二种完全不同的机理，即生物成因和热成因。生物成因 CH_4 是细菌在还原条件下对有机物分解而产生的，如沼气。热成因是由

温度引起的，主要与有机物的埋藏深度有关，在煤化作用和煤的变质作用以及石油成熟和裂化过程中都可以形成。总的来说，细菌成因 CH_4 比热成因 CH_4 富 ^{12}C 约 20‰—40‰或更多。因此，根据天然气中 CH_4 的 ^{13}C 值，可将天然气按不同成熟度阶段划分为：早期微生物成因干气（ ^{13}C 为 -55‰ ~ -80‰或更低）、成熟期与油伴生的天然气（-42‰ ~ -55‰）、成熟后期与凝析油有关的天然气（-36‰ ~ -42‰）及过热的干气（大于 -36‰）。

在相同成熟度情况下，陆相腐植型有机物生成的天然气 CH_4 比海相腐泥型天然气甲烷富 ^{13}C 。在有的气藏中， CH_4 与 CO_2 间达到同位素交换平衡，可以利用它们的 ^{13}C 值来计算天然气的形成温度。在许多天然气田中， CH_4 的 ^{13}C 值随深度而有规律增加，反映了生气层位或其埋深的不同。天然气运移过程中同位素分馏取决于气体组份的性质和运移方式。如果扩散控制运移过程，则富集轻同位素，如气体运移受溶解作用影响，则会导致重同位素相对富集。

参考文献

[1] 福尔 G 著，潘曙兰，乔广生译。同位素地质学原理。北京：科学出版社，1983：351

[2] 魏菊英，王关玉。同位素地球化学。北京：地质出版社，1988：166

[3] 张理刚，稳定同位素在地质科学中的应用。西安：陕西科学技术出版社，1985：267

第八章 地壳与地幔的化学演化

地壳与地幔的演化，特别是地壳的起源和演化，岩石圈地幔的组成、特征和演化一直是地学领域中一个极为引人注目的课题，从 19 世纪末以来，就出现过各种推测和争论。60 年代末以后，由于海底扩张、板块构造学说的兴起和发展，对上述问题提供了重要的边界条件，促成了地球科学的一场革命。本章重点叙述地壳与地幔的化学演化，包括原始地壳的形成和演化、地壳与地幔的物质交换、岩浆的板块构造分类、地球内部岩浆过程、及地幔内的可能矿物组合及高压实验的研究成果等。在确定地壳与地幔的化学演化和地幔不均一性方面，地球化学，特别是同位素和微量元素示踪剂的研究具有极为重要的意义。研究地壳与地幔的演化，是地球科学也是地球化学学科的一项重大基础课题，并最终指导矿产资源的开发与利用。

8.1 地壳和上地幔的基本特征

8.1.1 地球层圈构造的地球物理证据

关于地球内部层圈的结构和组成的认识主要是依据地球物理学的资料。地球物理学家应用地震波来研究地球的层圈构造始于 1920 年左右。地震波可以分成 P 波（纵波）、S 波（横波）和表面波。它们在不同的物质中（取决于弹性和密度）有不同的传播速度。因此在地球内部物质传播中遇到不同物性（组成不同或物相不同）的界面时将产生反射和折射。这样，人们就可以根据各种波在不同观察点的记录和分析来了解地球内部的结构分层。

P 波有较快的传播速度。在花岗岩中约为 6km/s，基性岩 7km/s，超基性岩 km/s。由于从地球表面到内部，逐渐从花岗质过渡到超镁铁质，因此 P 波在地核以外传播时将逐渐折射到地表，为一次 P 波。从地表又反射入地球内再折射到地表为 PP 波。P 波到达核幔界面时，一部分被反射回来，为 PCP 波。一部分发生高角度折射，速度由 14km/s 降至约 8km/s，这种波穿过地核再传到地球外层到达地表，为 PKP 波，它可以从一个半球传到另一个半球。由于外核的高角度折射，使得地球上存在一个不能接收 P 波的“投影带”，这是外核存在液相的有力证据。P 波从外核到内核时的速度又有所增加，表明内核是固态的。

S 波传播速度低，约 3—5km/s，因此在刚性的地球外层很快被折射到地表。由地表再反射入地球第二次折射到地表为 SS 波。S 波不能通过外核，在外核界面反射回来的波为 SCS 波，因此 S 波不能传得很远。

表面波象水面波一样沿地表传播，只与地表的刚性层板块有关。

P 波可以较好地地区分出 400km 以下的深层界面，而 S 波与表面波对于地球外层界面区分得较好。从 P 波和 S 波得到两个结论相同的界面，即 370—400km 的上地幔底界面（表 2.10B 层）和 650—700km 的过渡带底界面。根据 S 波与表面波资料可以得到大陆区与海洋区，以及大陆不同构造所具有的地壳厚度与板块厚度。如海洋地壳只有 5—10km 厚，岩石圈界面为 55—75km；稳定大陆区地壳厚 35—40km，岩石圈板块厚 100—200km；而在造山带、板块碰撞边界，如阿尔卑斯、西藏地区地壳可厚达 60—70km，刚性的岩石圈板块也只有 70—80km（S 波不能通过青藏高原）。

关于大陆板块下面的界面深度以及是否存在的问题目前还存在着不少争论。从表面波资料分析，认为大陆克拉通区（稳定的大陆地块）的界面可达到 300—500km，或在根本不存在界面下的低速层，而 P 波资料认为界面在 100km 左右。近年根据 SCS 波分析得到界面在 200—400km。如果表面波和 S 波的结论是正确的话，那么克拉通区下面 400km 深度以上的温度是比较低的，没有到达熔点。这对于说明克拉通区长期以来处于稳定状态、不易发生形变是有利的，但与大陆漂移的现象矛盾（因为没有塑性软流圈存在）。这也和静压平衡观点抵触，对于克拉通区巨厚的冷板块，如果其化学组成和海洋板块相同，具同样的密度，则它将下沉而接受沉积，但克拉通区自太古代以来一直隆起处于剥蚀状态。对这种矛盾现象的一种地球化学解释是认为：克拉通区巨厚岩石圈是由亏损玄武质组份的辉橄岩组成，由于高密度的石榴子石首先部分熔融提取玄武岩浆，使残留的辉橄岩密度比正常的海洋地区的二辉橄岩低，因此使克拉通区能保持隆起状态。

由此可见，地震波传播速度的变化是划分地球层圈结构的基础。地球内部分为壳、幔、核三个层圈已被接受和公认。但是在地球不同地区各层圈厚度和深度界线以及次一级界面的界线及物质组成性质上，不同的研究者之间存在着一定的分歧。

全球地震波传播速度和各层圈的关系如图 8.1 所示。

除了根据地震波资料来划分地球的层圈结构外，有时还可以辅以化学边界层和热边界层手段，它们有时是互相一致的，有时则存在着差别。化学边界层着眼于物质组成的改变和相变，热边界层则着眼于温度的变化。一般的地球化学研究更多的涉及化学边界层和热边界层，和地震波的机械边界层可以起到互相验证和制约的作用。

8.1.2 地球演化的能源与温度场

地球化学的任务之一是研究地球内各种组分、温度、压力之间的关系及其随时间、空间的变化。温度是地球内部能量—热能的直接表现，是体系发生演化的重要控制因素。造成地球体系演化的能源主要是放射能和重力能。放射能由放射性元素蜕变所产生，重力能则是地球物质重力作用的直接结果。造成地球演化的其它能源有太阳能，生物能，化学能，相变能等，它们相对处于次要或从属的地位。

1. 地球演化的主要能源——放射能与重力能

放射能地球形成之前，太阳系物质主要被短寿命的放射性元素如 ^{244}Pu ， ^{247}Cm ， ^{237}Np ， ^{26}Al 等（半衰期在 $10^6 \sim 10^7$ 年左右）的放射性衰变能所加热，使太阳系星云凝聚时温度达到 2000K 左右。在行星体形成以后支持其进一步演化的主要放射性能源则是长寿命的放射性元素 ^{238}U ， ^{235}U ， ^{232}Th ，和 ^{40}K 的放射性衰变能，它们对于地球演化和地球化学研究具有特别重要的意义。

上述长寿命放射性元素生热率， ^{238}U 为 0.71Cal/g （卡/克）， ^{235}U 为 4.3Cal/g ， ^{232}Th 为 0.2Cal/g ，元素钾为 $2.5 \times 10^{-5}\text{Cal/g}$ 。由于 ^{235}U 目前只有 ^{238}U 的 $1/137.88$ ，钾的含量是铀含量的 10^4 倍，因此现代地球的热源贡献是 ^{238}U ， ^{232}Th 和 ^{40}K ，而地球历史早期， ^{235}U 也曾起过主要作用。

对于小的行星体（如小行星、月球等），它的放射成因热几乎完全由热传导释放，不能产生其后的岩浆作用及引起物质的分异和演化。如球粒陨石就保持了小行星体的原始物质状态，或者只在太阳系历史的早期具有热的积累，产生壳、幔的分异和岩浆活动，如月球和无球粒陨石的母体等。而对于像地球这样大的行星体，放射性生成热在地球历史早期能大量积累，其内部温度可以不断升高，因此可以造成壳、幔、核的高度分异。并进一步通过地幔对流、板块运动、岩浆作用及造山运动等将能量释放出来。在地球历史的后期阶段，地球内部的热能可很快通过地幔对流作用到达地球的上层，然后主要以热流形式释放出来。因此可以通过研究地表热流了解地球内部的放射性元素含量与分布，以及地球内部的温度分布状况。

通过全球不同构造单元的热流研究，得到全球地表的平均热流值接近 1.32HFU（热流单位值，即微卡/厘米²·秒）。海洋区和大陆区的平均值大体相同。但不同区域的热量变化还是存在的，主要表现为：（a）海洋板块的热流在大洋中脊和海岛地幔热点较高，前者可大于 2HFU，后者最高可达 10HFU 以上。洋中脊两侧外伸，随年龄增加，热流逐渐减少，最后稳定在 1.1—1.3HFU。海槽区热流小于 1HFU。（b）大陆区热流的大小也与岩石年龄密切相关，年轻造山带比较高，可达 2HFU，地盾区仅 0.8—1.0HFU 左右。（c）在同一构造单元内，特别是在正常的稳定大陆内，热流与地表热产生值（单位体积岩石在单位时间内的生热量，单位为 HGU，相当于 10⁻¹³卡/厘米³·秒）具有良好的线性正相关和正截距（见图 8.2）。图中截距为 0.8HFU，它相当于来自地幔的热流。斜率约为 8km，它代表了大陆地区主要含 U，Th，K 的上地壳厚度。

按地表平均热流 1.32HFU 计算，地球每年约释放出 2.1×10^{20} 卡的热量。这一能量相当于平均每年地震所释放的能量的 1000 倍，也相当于 25 万颗百万吨级核弹爆炸所发出的能量。根据全球放射性元素含量（K，U，Th）和总放射能估计，它每年产生的热能大约在 $2.0 \sim 2.3 \times 10^{20}$ 卡，即全球的放射性生热和地表热流能量基本是相当的，进一步说明地球的热能主要是由放射性衰变提供的。

地球上各种岩石的 K，U，Th 的测定和各层圈元素丰度计算表明，放射性元素主要富集在大陆地壳。因此大陆区热流的主要贡献来自地壳，约占 51%，其中上地壳占 42%—36%。在大洋区，由于洋壳很薄，并且是低放射性元素的玄武质岩石，其热流贡献主要来自地幔，约占 93%。因为大陆和大洋的平均热流值近于相等，因此推测大洋下地幔要比大陆下地幔更富集放射性元素。

重力能它是地球演化的另一主要能源，重力能表现在以下几个方面：

（1）重力位能的释放。地球吸积形成时和形成以后的物质分异过程都有大量重力位能释放。但是地球吸积形成时的能量很快被释放到宇宙空间，只在地球演化的早期起作用。我们可以类似地从月球和火星表面看到这些重力作用所放出的能量，它们保留了巨大的陨石坑和冲击作用引起的物质熔融和变质作用。月球上岩石年龄表明冲击作用发生在 41—39 亿年。地球上由于后来的物质演化，只在极少数地区见到这样的冲击陨石坑，如美国的亚历桑那陨石坑。地球核幔分异，铁，镍下沉也会放出很大能量。一种关于地球膨胀的假说，认为由于重力常数不断衰减，地球半径不断增大（约每年 6mm），

也能释放出巨大能量。

(2) 静压与浮力作用。在地球表层, 由于各层圈和各区域物质间密度的差异, 会引起静压的不平衡和浮力作用。这种作用对于板块运动、火山作用、地震和断裂等起着十分重要的作用。例如在俯冲带, 由于俯冲板块的密度比软流圈物质大, 因此产生了板块下沉的牵引力。又如在海洋板块上的火山喷发高度与板块的厚度有关, 在大陆上较厚的大陆地壳将阻止火山岩浆的喷发, 这主要也是静压作用的影响。

(3) 剪切应力作用。在板块挤压地带的冲断层区, 由于剪切应力的作用, 使断层面的局部地区温度上升, 并导致物质熔融。但这种能量对于地壳重熔中的贡献是很小的。

2. 地球内部温度估计

地球内部温度的估计主要是利用热传导和对流理论。地球物理学家采用各种方程来描述和求解地球内部的温度变化情况, 应用热传导方程来估算岩石圈板块内的温度变化和板块厚度特别有用。现在的研究表明, 大陆岩石圈的热梯度主要通过热传导形成, 对流作用较小。但地壳中放射性元素 K, U, Th 的含量很高, 不能忽略放射性元素产生热的影响, 而且这种影响在上、下地壳和岩石圈地幔部分的差别是不一样的。因此大陆岩石圈内的温度变化与地壳厚度和岩石圈厚度有密切的关系。海洋岩石圈板块的形成和增生是通过洋脊轴软流圈物质不断上涌迁移、并逐渐向两侧扩张冷却和固化而产生。其对流热损失要比热传导热损失大许多倍。已有公式来描写海洋地表热流、海水深度(取决于海底地形)、板块厚度与板块年龄(离开洋脊的距离)之间的相关性。

对于岩石圈以下地球内部的温度估计目前还相当肤浅。岩石圈以下的热交换主要是通过深地幔对流。而地幔对流中的许多理论问题和物理参数的确定尚有待进一步工作, 因此不可能建立起地球内部温度的理论模式。根据目前高温高压的实验资料、结合地震波资料可以对地球若干界面温度作如下的估计:

岩石圈板块底界(50—110km 左右), 达到玄武质物质熔融, 温度约 1200—1300 。

上地幔底界(~ 400km) 处, 橄榄石发生相变, 由橄榄石型结构变成尖晶石型结构, 温度相当于 1500 。

过渡层中 670—700km 处, 出现尖晶石型到方镁石型结构的转变, 温度约为 1960 。

核幔边界处 2900km, 外核具有液相特征, 根据铁的高压熔点实验外推在 2900km 处应为 3500 。

内核与外核边界 5100km 处, 金属相内核又从液相转为固相, 根据铁的熔点实验外推应为 4300 , 而根据硫化铁熔点实验外推应为 3900 。

8.1.3 岩石圈和板块构造

自从 60 年代初板块理论提出以来, 对岩石圈的深入研究, 越来越受到国际地学界的重视。因为板块理论所指的板块, 即岩石圈板块。为了验证和推动板块和其它大地构造理论, 国际上继 60 年代初的上地幔计划和 70 年代的地球动力学计划之后, 80 年代执行全球岩石圈计划, 成为整个 80 年代地球

科学的重点研究领域。

1. 岩石圈和软流圈

已经指出，岩石圈是由各种岩石组成的地圈。它的上界是地球固态表面，下界位于上地幔 B 层内的软流圈顶面。由于软流圈顶部界面的深度变化很大，岩石圈厚度也随之变化很大。从洋中脊地区接近于零到大陆下 140km 以上。软流圈则是根据地震学上的低速层确定的。由此可见，岩石圈是跨越地壳和上地幔的固态地圈。莫霍面以上为上岩石圈，莫霍面以下为下岩石圈。岩石圈和软流圈的主要地球物理特征如表 8.1 所示。

岩石圈的深度在 3—80km 之间，平均厚度 77km。软流圈

表 8.1 岩石圈和软流圈的主要地球物理性质

层壳	深度 (公里)	(克/厘米)	Vp (公里/秒)	Vs (公里/秒)	Q	P (千巴)	g (厘米/秒 ²)		
大洋壳	0.	1.02.000	1.45000	0.00000	0	0.000	981.56		
	3.	1.02000	1.45000	0.00000	0	0.299	982.22		
岩石圈 (地壳)	上	3.	2.60000	5.80000	3.20000	600	0.303	982.22	
	部	15.	2.60000	5.80000	3.20000	600	3.364	983.31	
	石	15.	2.90000	6.80000	3.90000	600	3.370	983.32	
		24.4	2.90000	6.80000	3.90000	600	6.040	983.94	
	圈	下	24.4	3.387076	8.11061	4.49049	600	6.043	983.94
		部	40.	3.37906	8.10119	4.48486	600	11.239	984.37
部		60.	3.37688	8.08907	4.47715	600	17.891	984.93	
		80.	3.37471	8.07689	4.46954	600	24.539	985.53	
次	80.	3.37471	8.07688	4.46953	80	24.546	985.53		
流	115.	3.37091	8.05540	4.45643	80	36.183	986.64		
圈	150.	3.36710	8.03370	4.44361	80	47.824	987.83		
(低速层)	185.	3.36330	8.01180	4.43108	80	59.466	989.11		
	220.	3.35950	7.98970	4.41885	80	71.108	990.48		

深度在 80—220km 之间，平均厚度 140km。岩石圈和软流圈的密度和地震波速度都随深度加大而减低，至 220km 处达到最小值。划分岩石圈和软流圈的一个最特征标志是介质的品质因数 Q 值，岩石圈的 Q 值为 600，软流圈的 Q 值仅 80。Q 值越小，表示振动的衰减越大。介质的 Q 值对温度和熔融状态特别敏感。此外，软流圈具有较低的粘滞性和较高的导电性，软流圈的粘滞性为 10^{21} 泊，而岩石圈高达 10^{27} 泊。

对于软流圈的低波速、低 Q 值、高导电性等特征，提出过各种解释。大多数都支持初熔 (Incipient Melting) 作用解释。这种解释认为，软流圈的上述特征，都是由于在 80—220km 的深度范围内，地温接近硅酸盐岩石的熔点，并有 1% ~ 10% 的岩石处于熔融状态所致。所以岩石圈和软流圈之间的界面，主要是岩石强度不同引起，而不是由相变或成份变化所造成。

在上地幔的盖层和低速层内，地震波不但有垂向的速度变化，而且还有横向的速度变化。有时这种变化非常明显，所以岩石圈、特别是下部岩石圈物质具有很大的各向异性。

2. 大洋和大陆岩石圈

大洋岩石圈和大陆岩石圈具有不同的层壳结构。

大洋岩石圈位于大洋盆地之下，大洋盆地的总面积为 $270 \times 10^6 \text{ km}^2$ 。平均深度为 4.5km。大洋岩石圈在垂直方向上可分为下列三层：

(1) 沉积层。分布在大洋盆地之上，其平均厚度为 0.6km，主要由钙质软泥组成，其次是铁质和硅质。在深海沉积物中， CaCO_3 占 53%， SiO_2 和 Al_2O_3 占 36.6%，该层质量仅占大洋岩石圈的总质量的 0.63%。

(2) 硅镁层。平均厚度为 5.8km，由大洋玄武岩组成，质量占 13.15%。

(3)超镁铁层。由方辉橄榄岩和二辉橄榄岩组成。是大洋岩石圈的主体，平均厚度 34km，约占总质量的 86.22%。

大陆岩石圈面积和大洋岩石圈相当，其垂直方向上大致可分成下列四层：

(1)沉积层。大陆沉积岩层平均厚度 2.3km。主要由页岩组成，其次是灰岩和砂岩。它们的质量比例大致有 18 : 6 : 1。

(2)硅铝层。平均厚度 16.8km，主要由酸性岩、中性岩及类似化学成份的变质岩组成。酸性岩和中性岩的质量比例约为 4 : 1。整个硅铝层大致相当于花岗闪长岩的化学成份。它是构成大陆结晶基底的主要部分。

(3)硅镁层。平均厚度 9km，一般推测由辉长岩组成。自 70 年代后，有人提出由麻粒岩组成，或由基性岩和酸性岩的混合体组成。

关于这种分层，特别是硅铝层和硅镁层，目前已提出了疑问。一些大陆岩石圈的实测资料表明，并不存在严格的分层界线，它们呈现渐变的趋势。

(4)超镁铁层。平均厚度约为 90km，主要由橄榄岩组成，有榴辉岩分凝体。

尽管大陆岩石圈和海洋岩石圈面积相当，由于大洋岩石圈平均厚度小，它们的质量比约为 1 : 2.6。全球上岩石圈和下岩石圈的质量比约为 1 : 4.2。

3. 岩石圈板块

板块构造理论认为，地球表面是由漂浮在软流圈之上的岩石圈板块镶嵌而成的。全球共有七大板块。它们是欧亚板块、南极板块、北美板块、南美板块、太平洋板块、非洲板块和澳洲板块。这是一级板块，面积在 10^6km^2 以上。

次一级的板块有：中国板块、菲律宾板块、阿拉伯板块、伊朗板块、加勒比板块等。面积在 10^8-10^9km^2 。此外，还有更次一级的板块，面积在 10^6-10^7km^2 左右。

这些大小不等的板块，其边缘是由洋脊、俯冲带、转换断层或内陆挤压带等连结起来的。板块面积在变化中，扩散边界（如洋脊）导致大洋岩石圈生长，聚合边界（如以海沟为标志的俯冲带）则导致大洋岩石圈的消减。所以板块的大小和形状随时间而变。如太平洋板块的厚度随离洋脊距离增大而加厚，即随年龄增大而增厚。50 × 10^6 年时厚 60km，100 × 10^6 年时厚 85km。到达俯冲带处时，厚达 100km 以上。如果太平洋盆地以目前的速率继续收缩下去，则再经过 200 × 10^6 年，美洲大陆将会和亚洲相碰撞。因此，板块构造理论是用来研究各岩石圈板块之间相互作用的一种学说，又称全球构造理论。

8.1.4 地壳类型

所谓地壳类型，是指具有相似地质特征和地球物理特征的地壳区段。Brune (1969) 将整个地壳划分为 12 种主要类型。它们是：

(1)地盾。由前寒武纪岩石组成，很少或没有沉积盖层，也很少或没有地震活动，是地壳的稳定部分。构造上长期稳定，地形平缓。出露岩石的变质程度多半反映了其原来的埋藏深度，它们一般形成于 5—35km 深度条件下的温压条件。世界上最大的地盾有非洲地盾，加拿大地盾和南极地盾等。

(2)地台。也是地壳的稳定部分。其基底由前寒武纪岩石组成，上复 1

—3km 的未变形或变形程度低的沉积岩。地台上沉积岩的年龄，可从前寒武纪至新生代，如中国的华北地台。

(3) 古生代造山带。是古生代褶皱、断层和火成活动的曲线状地带，其宽度和延长可从几百公里到几千公里，由各种地槽型岩石组成。常以低的高度剥蚀的山脉或山区为特征，代表了中等稳定的构造活动条件，最强烈的中生代造山带是美洲西部的科迪勒拉山脉和亚洲东部类似的山脉地区。

(4) 中生代—新生代造山带。其规模和岩石类型、特征等与古生代造山带相似，与后者的差别是它们具有不稳定的构造活动条件。最强烈的新生代造山带是横贯欧亚南部的阿尔卑斯—特提斯带和上述的科迪勒拉山系，如西藏高原和科罗拉多高原。

(5) 大陆裂谷系。是以断层为边界的谷地。宽 50~75km，长可达几百至上千公里，以张力构造为特征，地球上最长的裂谷系是东非裂谷，从小亚细亚西部到非洲东南部延伸达 5600km。裂谷系可以产生在任何年龄的岩石中，年青裂谷系以其构造活动条件不稳定为特征。

(6) 火山岛。大洋岛屿有各种类型和成因，这里是指火山成因、与俯冲带无关的岛屿，它们产在洋脊上或其附近，或产在大洋盆地内，其构造活动性变化大。

(7) 岛弧。岛弧产在活动的或近代的俯冲带之上，呈弧形的岛链。岛弧系主要由年青的钙—碱性火山岩和侵入岩组成，近代岛弧以强烈的地震和火山作用为特征。

(8) 海沟。大洋海沟是俯冲带开始的标志，常伴随强烈的地震活动。海沟沿大陆边缘平行于俯冲带上的岛弧或火山链，代表大洋的最深部分，其深度一般为 5—8km，它通常含有少量来自附近岛弧或大陆地区的沉积物。

(9) 大洋盆地。是地壳的稳定部分，有薄的深海沉积物盖层和线性磁异常。由于大陆供应碎屑沉积物，沉积层沿大陆斜坡变厚。总体说大洋盆地比较平坦，但它有深海丘陵、海底平顶山和大洋岛屿等。

(10) 洋脊。是宽的线状带，靠近大洋的中央部位。地形较高，构造上不稳定。洋脊附近顶部有裂谷系，玄武岩浆从那里侵入或喷出。世界范围的洋脊系统从这个大洋到另一个大洋互相联系，总长达 80,000km。洋脊顶部常为许多转换断层切割。可使洋脊各段位移上千公里。冰岛是现代洋脊唯一露出地面的实例。

(11) 边缘海盆。是大洋地壳的一个组成部分，位于岛弧与岛弧之间或岛弧与大陆之间，沉积物来自大陆或岛弧。边缘海盆广泛发育于太平洋西部，可以分成活动与不活动两类。构造活动的边缘海盆，具有薄的沉积盖层，地堑地垒的地形及高热流值等特征。

(12) 内陆海盆。是完全被陆地包围的盆地，以及与岛弧系无关的边缘海。后者亦几乎被陆地所包围，如黑海和墨西哥湾，构造上属中等稳定至稳定地区。

8.2 地球内部岩浆过程地球化学

以硅酸盐为主体的地壳和地幔物质在地球内部的高温条件下将发生熔融，形成岩浆。岩浆是一种十分复杂的流体相，在构造应力等的作用下可发生迁移、上侵，形成不同类型的岩石。部分熔融和岩浆迁移是导致地球物质成份分异演化的重要机制。其结果使得一部分元素富集在地球外部和表层，另一部分元素残留在地球深部。处于地球表层和深部的硅酸盐会不断地调整其成份和结构，以适应各自的物理化学环境。地球化学热力学，实验地球化学，微量元素和同位素在研究岩浆过程的性质和行为方面具有重要的作用。

8.2.1 部分熔融与岩浆的形成

按照正常的地深增温率，地球深部的岩石不能发生熔融。因为随深度加大，压力也迅速增长，增压提高了物质的熔点，抵销了地深增温效应。因此，地球内部的熔融作用不是普遍发生的。已经提到，全球构造岩浆活动的能源主要来自放射性同位素衰变的热量，只有那些能量能被保持并聚集的部位，热异常才能使岩石产生部分熔融。因此，地球内部不存在一个统一的“岩浆源”，每一份岩浆都有自己的特殊性。它取决于部分熔融作用发生的构造部位、压力、温度、母岩的成份及部分熔融的程度等。

1. 部分熔融的类型

由主要造岩矿物组成的硅酸盐体系发生部分熔融时有两种基本类型：

对于连续固熔体体系，如 $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ 、 $CaAl_2Si_2O_8 - NaAlSi_3O_8$ 等二元系，当温度升高时，从均匀的固相中首先熔中低熔点组份的岩浆，体系变为由固、熔两相组成。这时残余固相更富难熔的端元组份，而开始出现熔体相的温度位于二端元组份，的熔点之间。

对于共结系，如透辉石—钙长石系、石榴石—石英系、镁橄榄石—石英系等。共结系的一个主要特点是存在一个共结点（共熔点），共结温度低于任一纯端元组份的熔点，共结成份也是固定的。当这样的体系升温到熔出具有共结成份的熔体相时，残余固相则富体系中相对于共结点过剩的组份。

对于一个成份比较复杂的硅酸盐体系发生部分熔融时，它们同样经历一个从固相转变为固相加熔体相的过程，而且熔体富含低熔组份，残余固相富含难熔组份，只是过程更会复杂和多样。开始熔融的温度则主要取决于体系的化学成份。

2. 影响部分熔融的因素

体系的化学组份对部分熔融过程有重要影响。在以硅酸盐造岩矿物为主的壳幔岩石中， K_2O ， Na_2O ， Al_2O_3 ， SiO_2 等被称为易熔组份； MgO ， FeO ， CaO ， TiO_2 ， P_2O_5 为难熔组份。对于富含水的以硅质和粘土质（ Al ， Si ， K ， Na ）为主要成份的地壳岩石在温度为 650 左右时便开始熔融，主要形成花岗岩岩浆；而对于缺水的以橄榄石、辉石、钙长石等为主要矿物成份的地幔岩石，其初熔温度在 1000 以上，部分熔融主要形成玄武岩岩浆。

部分熔融是一个升温过程，但不是简单的持续升温。对于共结系，当温度到达共熔点时，出现初熔相，体系将停止升温。连续固熔体的部分熔融则是以缓慢增温进行。对于一个同时包含共结关系和固熔系列的复杂体系的部

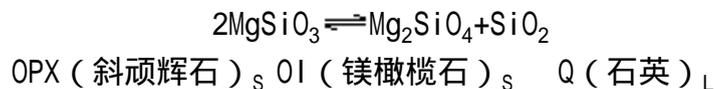
分熔融，其温度的变化呈现一种多阶梯状的复杂升温曲线。这种体系的初熔温度和全熔温度可能有很大的差别，如含水的石英闪长岩成分的岩石，初熔温度约为 700 ，熔出富石英、钠长石和钾长石组份的熔体相，但其斜长石端元组份的熔融温度在 1200 。

压力变化对部分熔融的影响有二种状况。当岩压或无水体系的干压增大时，对多数矿物而言，将提高其熔融温度。而当有 H₂O 和 CO₂ 等挥发分存在时，将降低物质的熔融温度（图 8.3）。因此，水和挥发分是一种良好的助熔剂。这种水压对熔融温度的影响，其变化率可高达 100 /10⁸Pa。

物质的含水性常受构造环境制约。位于板块的俯冲带或岛弧地区，由于大洋板块携带着富水的沉积物伸入地幔，使其上方的楔形地幔区获得水分，从而降低熔融温度。加上构造俯冲中的应力释放提供一定的热量，使地幔物质的部分熔融更加有利。因此，板块消减带是岩浆活动最发育的地段。构造断裂也是诱导岩石产生部分熔融的重要因素。断裂活动使地壳深部发生局部减压，总压降低能够降低岩石的初熔温度，从而促进深部物质的部分熔融，称为构造诱发作用。大陆地壳大面积的混合花岗岩的形成可能与这种作用有关。

3. 地幔的部分熔融

地幔是一个处在高温高压下的复杂硅酸盐体系。按照林伍德的地幔岩模型，其化学成分相当于三分橄榄岩加一分玄武岩。其中橄榄石可占 70%、辉石可占 20% 以上。地幔的不同深度（如岩石圈地幔和软流圈地幔）和不同构造环境下的部分熔融性质和状态是很不一样的。维诺格拉多夫用下面反应简略地说明地幔部分熔融的化学模型：



式中 Opx 的熔点为 1557 ，OI 的熔点为 1910 。在干体系中加热到 1557 时斜顽辉石发生熔融，分解为固相的镁橄榄石和熔体相的 SiO₂。易熔的 SiO₂ 组份代表了相对富 SiO₂ 的玄武岩浆，固相镁橄榄石代表了地幔部分熔融的残留物——橄榄岩和纯橄榄岩。实际过程当然要复杂得多。

进一步可以用 Mg₂SiO₄—CaAl₂Si₂O₈—SiO₂ 三元系相图近似地描写地幔部分熔融的过程（图 8.4）。图中梯形框为自然界常见玄武岩的化学成分范围。地幔平均成分位于梯形框左下方由橄榄石、辉石、尖晶石所限定的区域，当地幔物质升温至达到初熔温度时，大约相当于 D 点成分的熔点首先析出，其成分相当于石英拉斑玄武岩。当部分熔融继续时，熔出物成分沿 DC 线发展，残余固相则更朝向以橄榄岩和纯橄榄岩为主的成分。温度继续升高，部分熔融程度到达 C 点时，开始有镁橄榄石成分进入熔相，形成的岩浆成分相当于橄榄玄武岩岩浆。当温度升高至全部熔融时，便形成了橄榄岩岩浆。ABCD 为岩浆结晶过程演化线。

曾研究过不同温压条件下天然含尖晶石、石榴子石橄榄岩的部分熔融作用及矿物的消失顺序。发现最先消失的矿物是单斜辉石和尖晶石，其次是石榴子石和斜方辉石，最后的残留固相都是镁橄榄石。

上述关于地幔部分熔融的图像，是根据简化的相图关系和主要矿物成分

得出的。但是，根据 70 年代末期发展起来的微量元素地球化学及其中的岩浆过程微量元素定量模型，两者所得出的结论是不一致的。如根据稀土元素计算，产生金伯利岩的岩浆应是地幔很低程度部分熔融的产物。碱性玄武岩的部分熔融程度一般说来也应低于拉斑玄武岩。

8.2.2 地球内部的矿物组成、化学反应及相变

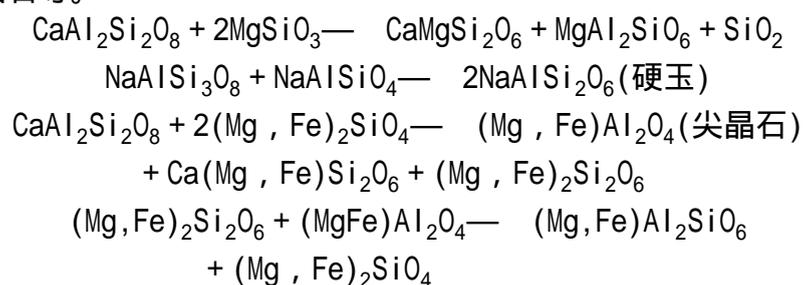
地球内部特别是地幔条件下发生的各种化学反应和相变可以采用高温高压技术进行模拟。它可以提供地球深部主要元素存在状态、部分熔融时元素的固液相分配及矿物相变的条件等许多重要信息。现代高温高压技术已可达下地幔深度的温压状态。因此，这项技术是了解地球深部物理化学环境、揭示地球内部化学演化的必不可少的手段。

1. 矿物组成与相变

地球内部岩石的矿物组成、化学反应和相变，由浅至深，据目前取得的资料，主要是：

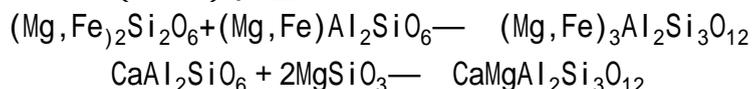
1) 在 10kb 以内，斜长石和似长石类矿物是稳定的。这一区间内的主要矿物组合是斜长石、似长石类矿物、单斜辉石、斜方辉石和橄榄石。在含水的情况下可出现云母和角闪石等含水矿物。

2) 10 ~ 20kb，斜长石变得不稳定，将产生以下的反应形成含铝辉石、硬玉和尖晶石等。



这些反应和相变主要发生在麻粒岩相变质作用和形成尖晶石二辉橄榄岩。

3) 在 25kb 以上，主要相变为含铝的辉石逐渐开始消失，形成石榴子石，其矿物组合大致有橄榄石（57%），含铝的单斜辉石（12%）和斜方辉石（17%）以及石榴子石（14%）。主要反应是：



这些相变主要发生在榴辉岩相变质作用和石榴子石二辉橄榄岩的形成。

4) 100 ~ 250kb（相当于 400km 至 670km）压力下，橄榄石和辉石变成更紧密堆积矿物。 Mg_2SiO_4 在 150kb 时变成 相尖晶石型结构，体积减少 7.3%，在 220kb 时转变成真正的尖晶石型结构，体积又减少 2.3%。钙铁石榴子石变成钙钛矿型结构和钛铁矿型固熔体。斜方辉石变成 相，最后分解成斯石英和尖晶石型结构的 $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ 。因此推测的主要矿物组成是 57% 的型橄榄石与尖晶石型橄榄石，以及 43% 的型斜方辉石和斯石英。

5) 250kb 以上，尖晶石型 Mg_2SiO_4 分解成方镁石（ MgO ）和 MgSiO_3 ，体积减少 9.3%。再变为方镁石和斯石英。推测其主要矿物组合为方镁石（29%），

斯石英 (22%)，钛铁矿型固熔体 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (24%)，钙钛矿型固熔体 $(\text{Ca}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ (23%) 以及铁酸钙结构的 NaAlSiO_4 (2%)。

2. 干熔融与湿熔融

上节指出，地球内部不同矿物组合的岩石在部分熔融提取岩浆时，含水体系和不含水体系的矿物熔点有很大的差别。

不含水体系熔融时，矿物的熔点随压力增加而增加。在地幔条件下矿物的熔融顺序是：首先为硬玉、尖晶石和石榴子石（如（30kb 下硬玉的熔点约 1300），其次是单斜辉石，30kb 时熔点为 1700，再次是斜方辉石，最后熔融的是橄榄石。在低压下斜长石的熔点甚至比橄榄石还要高。

在含水体系熔融时，对不含水的矿物，其熔融温度随压力的增加而下降。但对含水矿物，其熔融温度随压力增加而增加（图 8.5）。然而在一定的更高压力下，含水矿物（黑云母、白云母、角闪石等）将分解出水，变成不稳定矿物。斜长石在有水压条件下，其熔点将急剧下降，在约 10kbar 水压时就成为最易熔的矿物。这种情况如图 8.5 所示。 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ — $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 体系在含水时部分熔融可提取更多的 SiO_2 ，使得提取的岩浆从碱性玄武岩浆变为拉斑玄武岩浆。

3. 主元素行为

Al 是中等离子半径元素 (0.57Å)，和氧离子半径 (1.32Å) 之比为 0.43。近似地位于配位数为 4 和 6 的界限数值 (0.415)。因而决定了 Al 有两种配位的可能。因此 Al 在低压下为四次配位，形成长石类矿物。在中等压力下具有六、四二种配位，形成含 Al 的辉石类矿物。在高压下主要成六次配位，形成石榴子石。

SiO_2 在高压干体系下可从矿物中分离出来，如斜长石分解成硬玉、铝辉石和二氧化硅。在高压含水体系提取岩浆时， SiO_2 受到斜方辉石、水和氧逸度等的控制。斜方辉石和水的存在可使提取的岩浆富 SiO_2 ，使橄榄石沉淀。而氧逸度的增加可以使 FeO 变成磁铁矿，岩浆由不饱和变成饱和。

碱金属 Na, K 在高压下主要受硬玉的控制。高压下 Na, K 从长石进入硬玉，而部分熔融提取岩浆时，硬玉最先熔融，因此低程度的部分熔融必然富 K, Na，形成碱性玄武岩浆。

8.2.3 岩浆的板块构造分类

1. 岩浆系列

岩浆系列是指一系列侵位于地壳之内或喷出于地表之上的一组密切相关的岩浆类型。目前已识别出三种基本的岩浆系列，它们是拉斑玄武岩系列，钙—碱性系列和碱性系列。岩浆系列和岩系，并没有严格区分其异同，通常岩系是指具有某些共同化学属性的所有火山岩组合。关于岩系的划分及名称尚未统一，有二分法，三分法及四分法。三分法把岩系划分成拉斑玄武岩系、高铝玄武岩系和碱性玄武岩系 (Kuno, 1966)。因此岩浆系列和岩系是既相同又不完全一致的术语和概念。似乎岩浆系列比岩系具有更广泛的一种含义。

表 8.2 列出了各类岩浆系列中的一些主要火成岩类的 SiO_2 和 K_2O 含量及

主要矿物组成。每一岩浆系列中可以形成不同的岩石，它主要取决于原岩的不同程度的部分熔融和岩浆形成之后的晶体、流体分离作用等。如果在一个系列中同时出现长英质和镁铁质占优势的岩石，则称之为双峰系列（双峰模式）。

拉斑玄武岩系列的主要岩类是拉斑玄武岩——一种含少量或不含橄榄石的玄武岩。钙—碱系列最大的特点是火山岩地体中以安山岩为主，深成岩地体中以花岗闪长岩占优势，以及少量的拉斑玄武岩、流纹英安岩、流纹岩和橄榄安粗岩（或它们相同成分的侵入岩）。碱性系列是三系列中丰度最小的类型，以碱性玄武岩为特征。碱性玄武岩是一种含橄榄石的玄武岩，它相对富含碱性元素。此外它尚含有数量不定的富碱岩石，如粗面岩、粗安岩和响岩。苦橄岩则是一种少见的含橄榄石的玄武岩，其产状

表 8.2 火成岩类的某些化学和矿物学特征

系列	主要岩类（括号内为侵入岩）	SiO ₂ %	K ₂ O %	主要矿物
拉斑玄武岩系列	低钾拉斑玄武岩	48—50	< 0.2	斜长石、辉石、橄榄石 ±
	拉斑玄武岩（拉斑质辉长岩）	48—52	0.2—1.0	斜长石、辉石、橄榄石 ±
	高铝拉斑玄武岩 (Al ₂ O ₃ 16.5 %)	50—53	0.2—0.8	斜长石、辉石、橄榄石 ±
钙—碱性系列	安山岩（闪长岩）	56—62	0.7—2.5	斜长石、辉石、角闪石
	英安岩（石英闪长岩）	62—68	1.2—2.5	斜长石、辉石、石英、角闪石、黑云母
	流纹英安岩（花岗闪长岩）	65—71	2.5—4.0	斜长石、石英、角闪石、黑云母
	流纹岩（花岗岩）	71—75	4.0—5.5	钾长石、石英、斜长石、黑云母
	橄榄安粗岩	54—56	2.8—4.0	斜长石、钾长石、辉石
	碱性玄武岩（碱性辉长岩）	44—46	0.7—1.0	斜长石、橄榄石、辉石、（主要是霞石或白榴石） ±
	霞岩（霓霞岩）	38—40	1.0—2.0	霞石、辉石
	粗安岩（二长岩）	52—54	3.5—5.0	斜长石、钾长石、黑云母土、角闪石 ±
	粗面岩（正长岩）	58—61	5.0—7.5	钾长石、斜长石、黑云母土、角闪石 ±
	响岩（霞石正长岩）	55—57	4.0—5.5	钾长石、霞石、斜长石、角闪石土、辉石
碱性系列	苦橄岩	43—46	< 0.4	橄榄石、辉石、斜长石

*按矿物含量递减的顺序排列。（据 Condie, 1982）多变。

2. 岩浆的板块构造分类

按照板块构造观点，上述三个岩浆系列的空间分布是极其不同的。绝大多数岩浆产生在板块的边缘（转换断层例外）。岩浆产生的主要环境可分为板块边缘和板块内部两大类，并进一步可划分成七种板块构造背景（表 8.3）。它们有如下一些特点：

1) 地球上产生岩浆的主要位置是板块边缘的洋脊和俯冲带，即板块生长和消亡的边缘。板块内部环境，如大洋盆地、大陆裂谷系和大陆稳定地块等，虽有岩浆活动，但数量较少。

2) 洋脊和边缘海的火山作用所产生的拉斑玄武岩，因其碱性

表 8.3 岩浆的板块构造分类

构造背景	板块边缘		板块内部			
	聚敛 (俯冲带)	离散 (洋脊)	大洋		大陆	
			边缘海盆地 (岛屿及海山)	大洋盆地 (裂谷系)	克拉通	碰撞带
岩浆系列	钙—碱性岩 (拉斑玄武岩)	拉斑玄武岩 (低 K)	拉斑玄武岩 (低 K) 碱性岩 钙—碱性岩	双峰系列 拉斑玄武岩 碱性岩	碱性岩 双峰系列	双峰系列 钙—碱性岩 (碱性岩)
应力状态	压应力	张应力	张应力	较小的 压应力	张应力	较小的 压应力

元素含量低，通常称为低钾拉斑玄武岩。除低钾外，玄武岩中大离子亲石元素和稀土元素均较低。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值低。

3) 与俯冲带有关的岩浆，属于钙—碱系列。这种岩浆系列的特征是 K/Rb 比值低，稀土模式为富集型， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较高。最发育的火山岩为安山岩，最发育的侵入岩为花岗闪长岩。钙—碱性岩浆的形成有若干种过程，包括拉斑玄武岩浆的结晶分异、深海沉积物和大陆沉积物的部分熔融、含水橄榄岩在 60km 以内深处的部分熔融、以及俯冲带下上升地幔的底辟作用致使下地壳发生部分熔融等。

4) 大洋盆地内的岩浆火山作用形成岛屿和海山。以拉斑玄武岩和碱性玄武岩为特征。这种火山岩呈富集型稀土模式， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较低，碱金属和许多微量元素中等至高含量。这类火山岩浆作用被认为是大洋岩石圈板块移动时，越过地幔热涌流（热点）之上而发生的。

5) 大陆裂谷系的火山岩是拉斑玄武岩和碱性玄武岩，有时呈双峰模式。它们富碱和有关微量元素，富集型稀土模式， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值变化较宽。大陆裂谷和稳定地块岩浆的产生主要和上地幔橄榄岩不同程度的部分熔融、遭受结晶分异、地壳和围岩的混染反应等的影响有关。

6) 克拉通区的火成岩少见。主要为小型侵入杂岩体和小火山区。岩石为典型的富碱岩类。具有特殊意义的金伯利岩含有上地幔碎片和高压矿物金刚石，表明其岩浆源于 200km 深处。

7) 碰撞带以可变的火成岩组合以及随消减带演化而逐渐变化的岩石类型为特征。恰在碰撞时，上复板块的岩浆为钙—碱性火山活动。随着地壳加厚，逐渐让位于双峰式火山活动和局部碱性火山作用。同碰撞带相伴随的双峰式火山岩的地球化学特征，类似于大陆裂谷火山岩，并且有相似的成因。

基本上，岩浆的分布与地壳和上地幔所处的构造应力状况有关。洋脊、边缘海盆和大陆裂谷属于张应力环境，以拉斑玄武岩系列为特征。但对大陆裂谷，可同时出现拉斑玄武岩系列和碱性系列，或只出现其中一个系列。压应力占主导地位的消减（俯冲）带，主要产生钙—碱性系列岩石。大洋盆地和大陆克拉通属于挤压或拉张作用微弱的地区，则以碱性系列和拉斑玄武岩系列为特征。

岩浆系列和岩石构造环境的研究对岩石成因、以及整个地球的形成和演化，都具有重要意义。在这方面微量元素具有特殊的作用。许多构造环境不同的岩石，它们有大致相同的岩类和主要组分，但其微量元素会有显著的差异。如低钾拉斑玄武岩和碱性玄武岩中的 Rb, Ba 等元素含量可相差 1—2 个数量级。现在已有若干种用来判别岩石构造环境的微量元素图解方法。对于不同构造环境下各类岩石的主要地球化学特征，在下一节专门叙述。

8.2.4 玄武岩的成因和分类

玄武岩来源于莫霍面之下的上地幔，这是确实的。通过对玄武岩的研究，反过来对上地幔的组成和性质有了更具体的认识，但是各种不同类型的玄武岩究竟在什么条件和环境下产生并不十分清楚，依然是需要进一步工作和探讨的问题。

玄武岩的理论矿物成分变化很大，也有各种分类方法。但是地球化学讨论中最常用的分类方法是根据标准矿物分子式和主要矿物的四面体图解（图 8.6）。它最初是由约德和蒂利等人根据低压（ $< 10\text{kb}$ ）无水体系四元素实验作出来的。四面体内有两个界面，一个是单斜辉石、斜方辉石、斜长石界面，称为 SiO_2 饱和面。另一个是单斜辉石、橄榄石、斜长石界面，称为 SiO_2 不饱和面。两个界面把这个四面体区分为过饱和区、饱和区和不饱和区三个部分。他们称不饱和面为热界面，是液相面上温度最高的脊线，如同堤坝一样，所以又称热坝。以热坝为界，玄武岩可以分成两个系列，右侧为拉斑玄武岩系列，左侧为碱性玄武岩系列，右侧拉斑玄武岩浆分异的趋势是通过橄榄石、斜长石和单斜辉石的不断结晶，使残余岩浆朝着饱和程度增加方向变化，形成石英拉斑玄武岩。左侧碱性玄武岩系列的演化结果是使残余岩浆向不饱和程度增加方向变化，直到岩浆达到响岩质成分。热坝两侧是独立的二种岩浆，前者朝富硅方向演化，后者朝富碱方向演化，彼此不能跨越热坝向对方演化。后来，约蒂对玄武岩进行了高压实验，发现高压下热坝并不存在，岩浆演化可以跨越热坝，情况较复杂。

根据这种四面体图解，可以划分出以下四种类型的玄武岩。

石英拉斑玄武岩位于斜方辉石、单斜辉石、斜长石、石英小四面体内。在含水的情况下可出现角闪石。

橄榄拉斑玄武岩位于两个界面之间的四面体内。

橄榄玄武岩矿物组成在热界面上或附近。

碱性玄武岩矿物组成在不饱和区的四面体内。根据钾、钠含量和霞石含量的不同，又可进一步分成碱性橄榄玄武岩（霞石少于 5%），碧玄岩（霞石大于 5%），橄榄霞石岩（以霞石、单斜辉石和橄榄石为主要矿物，无长石矿物）和白榴石岩（出现白榴石）等。碱性玄武岩还常区分成钠质或钾质。前者 $\text{Na}/\text{K} > 1$ ，后者 $\text{K}/\text{Na} > 1$ ，钾含量常大于 2%。

在区分碱性和拉斑玄武岩时，经常采用硅（ SiO_2 ）—碱（ $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ ）图。分界线之上为碱性玄武岩，之下为拉斑玄武岩。

在地壳上地幔演化和板块构造体系中，还常用到高铝玄武岩的概念。它

一般指岩石中 Al_2O_3 含量高达 15%—19% 左右的岩石。它常分布在俯冲带岛弧地区拉斑玄武岩之后远离海沟的地区。

8.2.5 各种构造环境深源岩石的地球化学特征

地球上各主要构造环境中深源岩石的主要元素和某些微量元素的组成列于表 8.4。现对各类岩石的特征分别简述如下：

1. 大洋中脊玄武岩

主要矿物组成为橄榄石、斜长石、单斜辉石，以及少量的斜方辉石。橄榄石的 Fo 值在 85—88，斜长石中 An 分子占 70%—80%， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 在 0.3 左右。

锶、钕同位素具有亏损地幔源的特征。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 变化在 0.7025—0.7030，平均为 0.70266。Nd 值在 +9 ~ +11 之间。 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 在 0.5131—0.5132 之间。铅同位素组成是海洋玄武岩中最低的。 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 在 17.5—18.5， $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 在 15.40 ~

表 8.4 不同构造环境深源岩石的元素组成特征

	低钾拉斑玄武岩		大陆裂谷	岛屿	高铝	大洋	大陆裂谷	岛弧	橄榄安
	洋隆	岛弧	拉斑玄武岩	拉斑玄武岩	拉斑玄武岩	碱性玄武岩	碱性玄武岩	安山岩	粗岩
SiO ₂	49.8	51.1	50.3	49.4	51.7	47.4	47.8	57.3	52.9
TiO ₂	1.5	0.83	2.2	2.5	1.0	2.9	2.2	0.58	0.85
Al ₂ O ₃	16.0	16.1	14.3	13.9	16.9	18.0	15.3	17.4	17.2
Fe ₂ O ₃ *	10.0	11.8	13.5	12.4	11.6	10.6	12.4	8.1	8.4
MgO	7.5	5.1	5.9	8.4	6.5	4.8	7.0	3.5	3.6
CaO	11.2	10.8	9.7	10.3	11.0	8.7	9.0	8.7	6.4
Na ₂ O	2.75	1.96	2.50	2.13	3.10	3.99	2.85	2.63	3.50
K ₂ O	0.14	0.40	0.66	0.38	0.40	1.66	1.31	0.70	3.69
Cr	300	50	160	250	40	67	400	44	30
Ni	100	25	85	150	25	50	100	15	20
Co	32	20	38	30	50	25	60	20	~ 20
Rb	1	5	31	5	10	33	200	10	100
Cs	0.02	0.05	0.2	0.1	0.3	2	> 3	~ 0.1	2
Sr	135	225	350	350	330	800	1500	215	850
Ba	11	50	170	100	115	500	700	100	850
Zr	85	60	200	125	100	330	800	90	150
La	3.9	3.3	33	7.2	10	17	54	3.0	15
Ce	12	6.7	98	26	19	50	95	7.0	32
Sm	3.9	2.2	8.2	4.6	4.0	5.5	9.7	2.6	3.2
Eu	1.4	0.76	2.3	1.6	1.3	1.9	3.0	1.0	0.95
Cd	5.8	4.0	8.1	5.0	4.0	6.0	8.2	4.0	4.2
Tb	1.2	0.40	1.1	0.82	0.80	0.81	2.3	1.0	0.50
Yb	4.0	1.9	4.4	1.7	2.7	1.5	1.7	2.7	1.7
U	0.10	0.15	0.4	0.18	0.2	0.75	0.5	0.4	1.3
Th	0.18	0.5	1.5	0.67	1.1	4.5	4.0	1.3	2.8
Th/U	1.8	3.3	3.8	3.7	5.9	6.0	8.0	3.2	2.2
K/Ba	105	66	32	32	12	28	16	58	36
K/Rb	1160	660	176	63	344	420	55	580	306
Rb/Sr	0.007	0.022	0.089	0.014	0.029	0.045	0.13	0.046	0.118
La/Yb	1.0	1.7	10	4.2	3.7	11	32	1.1	8.8

*以 Fe₂O₃ 表示全铁。15.50, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb 在 37.40 ~ 38.10, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb ~ ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 具线性相关, 显示近 10 亿年的等时线年龄。²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 与 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 呈现正相关。¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 与 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 与 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 呈负相关性。具有地幔源的氦同位素特征, ³He/⁴He 为 1.2 × 10⁻⁵ ~ 1.5 × 10⁻⁵, 是大气氦值的 9 倍。⁴⁰Ar/³⁶Ar 值大于 1500。¹⁸O 5.8。

微量元素中大离子亲石元素是所有玄武岩中最亏损的 (图 5.15)。Ni, Cr, Y, Zr, Ti 等元素相对比较富集。球粒陨石标准化稀土配分模式表现为轻稀土亏损型, 无 Eu 异常。球粒陨石标准化值在水平部分接近 10, La/Sm 比变化范围小, 接近 0.5。Th/U 2, K/Rb 比在 500 ~ 2000 左右, Zr/Sr 比变化较大, 约 0.3 ~ 1.4, Zr/Sr ~ Ba/Sr 表现为反相关。

根据岩石中主要元素、微量元素和同位素的特征, 大洋中脊玄武岩还可

以有正常型 (N)，过渡型 (T) 和地幔柱型 (P) 之分。

2. 洋岛和大陆板内碱性玄武岩

主要矿物组成为橄榄石、单斜辉石和斜长石。斜长石中 An 分子占 50% - 60%。 $Fe^{3+}/Fe^{2+} \sim 0.7$ 。锶和钕同位素显示略亏损特征。 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 在 0.7030 ~ 0.7040 之间，Nd 在 +3 ~ +8。 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 17.75 ~ 21， $^{207}Pb/^{204}Pb$ 15.50 ~ 15.80， $^{208}Pb/^{204}Pb$ 37.5 ~ 39.0，铅同位素在所有各类玄武岩中有最高的值和最大的变化范围。Pb - Pb 同位素常具线性关系，其等时线年龄在 12.6 ~ 25 亿年之间。Nd—Sr 同位素有负相关性。Sr—Pb 同位素多数情况下为反相关，有时无线性相关，甚至正相关。 $^3He/^4He$ 值达 2×10^{-5} — 3×10^{-5} ，是大气氦的 15—20 倍，表现为深部地幔源的特征。 ^{18}O 一般小于 5.8。

大离子亲石元素表现为高度富集特征，一般比原始地幔富集 30—80 倍。 $K/Rb \sim 400$ ， $Th/U \sim 4$ 。 Zr/Sr 比变化小，在 0.2—0.3 之间。 La/Sm 比变化范围大。 V 和 SiO_2 之间常表现为反相关。具有强烈的轻稀土富集模式，球粒陨石标准化值可高达 200 ~ 400。岩石的化学组成和同位素组成之间没有明确的关系。

3. 岛弧火山岩

包括拉斑、钙碱系列岩石和粗安岩。其化学成分和矿物成分变化较大。一般有较大的 Sr 同位素变化范围和较小的 Nd，Pb 同位素变化范围。同位素之间有良好的相关性。同位素与微量元素含量、比值，以及 SiO_2 ， K_2O+Na_2O 等之间也存在一定的相关性。可以符合二元或多元的混合模式。 K/Rb 比在 200 ~ 400 之间。 $Zr/Sr \sim Ba/Sr$ 具有很大的变化范围和良好的正相关。 V 和 SiO_2 也表现出反相关。

拉斑系列的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 在 0.703 ~ 0.706 之间，Nd 在 +3 ~ +5 左右。 $^3He/^4He$ 在 0.8×10^{-5} ~ 1.1×10^{-5} 之间。钙碱系列的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 在 0.704 ~ 0.708，Nd 在 0 ~ -6。粗安岩系 $^{87}Sr/^{86}Sr > 0.7055$ 。所有岩石的 $^{207}Pb/^{204}Pb$ 在 15.50 ~ 15.75 之间， $^{206}Pb/^{204}Pb$ 在 17.4 ~ 18.5 左右。 Th/U 比较高，在 4—7 之间。微量元素富集程度介于大洋中脊玄武岩和洋岛玄武岩之间。

4. 洋岛与大陆拉斑玄武岩

主要组份接近岛弧拉斑玄武岩，Ti 稍高。微量元素富集程度类似于碱性玄武岩。有大的锶同位素变化范围， $^{87}Sr/^{86}Sr$ 在 0.7035 ~ 0.708 之间。大陆溢流玄武岩的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 在 0.7045 左右，Nd 平均值在零附近，变化于 +5 ~ -5 间。 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 在 17.0 ~ 19.4 左右。

此外，还有以下几种深源岩石。

1. 深源超镁铁岩包体

代表了岩石圈地幔或其熔融残余组份。主要为二辉橄榄岩，以及少量的方辉橄榄岩、纯橄榄岩、辉石岩等。二辉橄榄岩主要矿物为橄榄石、斜方辉石和单斜辉石，以及尖晶石和石榴子石，因而可分为尖晶石相和石榴子石相两类。大量出露的是尖晶石二辉橄榄岩。二辉橄榄岩的主要元素如 Al_2O_3 ， CaO ， TiO_2 等与 MgO 间有很好的相关性。

微量元素具明显的大离子亲石元素的亏损，稀土元素配分接近球粒陨石值，富集、平坦、亏损模式都可出现。 Cr ， Ni 明显富集。包体的同位素组成变化较大。 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 可在 0.702—0.705 之间变化， $^{148}Nd/^{144}Nd$ 在 0.5134 ~ 0.5128 之间。包体内各矿物之间常存在同位素不平衡现象，尤其是 Sr 同位

素。极端情况下， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 范围可从 0.702 ~ 0.712，Nd 可从 +10 到 -9。包体中 Pb 同位素资料极有限，但变化亦较大。 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 在 2×10^{-5} - 2.5×10^{-5} ，有时有 ^{129}Xe 异常。

2. 太古代绿岩

太古代绿岩出现在太古代英云闪长岩体的边缘，是当时地幔派生的岩石，为高度部分熔融的产物。熔点达 1650，具有快速冷却形成的针状结构。主要岩石组合为柯马提岩、高镁玄武岩和安山岩等。

柯马提岩是一种成分相当于橄榄岩的火山熔岩。矿物组成为橄榄岩、辉石和铬尖晶石等。橄榄石的 Fo 值在 93 以上。化学组成上 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 20$ 。柯马提岩的锶同位素初始值和许多微量元素比值都和原始地幔成分相近，如 $\text{Ti}/\text{Zr} = 110$ ， $\text{Zr}/\text{Nb} = 18$ ， $\text{Ti}/\text{Y} = 250$ 。微量元素之间存在线性关系。La/Sm 变化较大，在 0.7 ~ 1.3 之间。

高 Mg 质玄武岩和大洋中脊拉斑玄武岩相比，K, Na, Na/K, Sr, Zr, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 均较接近，但 Mn, Ni, Cr, Co, Rb 及 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ 值较高，Al, Ti 偏低。一般有近于水平的稀土配分模式。

3. 蛇绿岩套

蛇绿岩是一套由枕状火山熔岩、超基性—基性侵入岩和硅质岩组成的岩套，被认为是板块碰撞缝合线的典型岩石。一套完整发育的蛇绿岩套从底部至顶部出露的岩石类型依次为：超基性杂岩（方辉橄榄岩、二辉橄榄岩、纯橄榄岩）；辉长杂岩；基性岩墙；基性火山杂岩（拉斑玄武岩或细碧岩）；沉积岩系（燧石岩、页岩）。蛇绿岩套的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 有很大的范围，介于大洋中脊玄武岩和海水之间，为 0.702 ~ 0.709。Nd 相当于洋岛玄武岩，约 +3 ~ +5。Pb 同位素组成接近岛弧岩石。 180 变化也很大，在 4 ~ 12 之间。

8.3 地幔的不均一性

近代地球化学的一项重要研究成果就是发现地幔的不均一性。从上面提到的各种幔源岩石的岩石化学、同位素和微量元素的资料中可以充分地看到，地幔存在着巨大的区域和层状的不均一性，发现地幔不均一性的规律、探讨不均一性形成的原因，便可对地幔乃至整个地球的演化和发展历史提供重要信息。

8.3.1 地幔的区域与层状不均一性

地幔不均一性主要表现在如下一些方面：

1) 大陆地幔与大洋地幔有着明显不同。在全球大地热流研究中已经指出，大洋和大陆的平均热流值是几乎相等的。但大陆区热流贡献主要来自地壳，大洋区热流主要来自地幔。因此大洋地幔的放射性生热元素 K, U, Th 要比大陆地幔高。但形成大洋中脊玄武岩的源区—大洋软流圈是亏损 U, Th, K 等元素的，甚至比大陆地幔更要亏损。因而为了解释上述现象，就必须假定有一个更富放射性元素的海洋下地幔和一个更贫放射性元素的大陆下地幔的存在。而且，处于热点上的火山岛链是富 K、U、Th 的，这表明它来自一个极深的地幔源区。事实上这些岛链往往分布于重力正异常带上，与深地幔对流作用的上升流动区相联系。这些都表明大洋地幔和大陆地幔在水平方向和垂直方向上的不均一性。

2) 各大洋地幔之间具有不同的特征。同样是洋脊玄武岩，大西洋和印度洋的岩石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 就比太平洋的高。同样是洋岛玄武岩，大部分的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值在 0.703 ~ 0.704 之间，但有些岛屿，如 Kerguelen, Tristan 等的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 高于 0.705。铅同位素也有类似的情况。大陆地幔内的不均一性也表现得非常明显，根据现已获得的资料，中国东部大陆地幔的同位素特征就表现出北方富集，南方亏损的差异，及由北到南的渐变。

3) 洋脊、洋岛、岛弧地区的岩石有各自的地球化学特征，表明了其源区组成的差异。在一些大洋中脊与热点相接近的地方，火山岩中的同位素与微量元素常表现出有规律的变比，从热点的高值演变到大洋中脊的亏损值，这些地区很可能发生深部地幔源岩浆和浅地幔岩浆不同程度的混合。从冰岛向南到雷克雅斯洋脊便是一个很好的例子。冰岛是位于洋脊上的热点，其 Pb 同位素比值随离开热点的距离有规律的下降， $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $1/\text{Pb}$ 之间也有明显的线性关系，说明是一个具有不同铅浓度和同位素组成的二元混合体系。太平洋中的卡拉帕戈斯群岛的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ，在一个小区域内从 0.7026 变化至 0.7040，同样表现出从大洋中脊到洋岛的源区变化。

4) 同位素不平衡现象的存在，造成微区域内同位素的不均一性。根据二辉橄榄岩等地幔包体岩石及其中的单矿物（主要是单斜辉石）的同位素资料发现，至少在岩石圈地幔的温压条件下，存在着明显的不均一性。

全球相同种类的地幔岩石常常具有共同的同位素微量元素地球化学特征，这表明它们来自同一个化学源区，这种相同的化学源区往往意味着地幔的某一固定层位。这就是地幔的层状不均一性。如所有洋脊玄武岩的地球化学特征，表明一个亏损地幔层的存在；大陆和洋岛的钠质碱性玄武岩具有非常一致的同位素，微量元素组成，表明它们来自另一个地幔层位；热点火山

作用的岩石具有异常高的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值（高达 20—30），反映了深部地幔层位的特征等。

由此可见，地幔在不同的规模和层次上都明显地存在着不均一性。

Zindler 和 Hart (1986) 主要依据幔源岩石同位素组成的不同，划分出如下的地幔端元组份：

亏损的地幔组份 (DMM)：高 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ，低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ，是洋脊玄武岩的源区。

HIMU 组份：极高的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ，低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和中等 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 。高 U，Th 和高 μ 值，Rb/Sr 比不高。是 St. Helena 和 Tubuaii 洋岛火山岩的源区。

富集的 EM1 和 EM2 组份：高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和低 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ，中等的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (EM1) 和偏低的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (EM2)。在 Nd—Sr 相关图上均比全球硅酸盐平均 (BSE) 和原始地幔 (PUM) 富化。是许多洋岛玄武岩的源区之一。

流行地幔端元组份 (PREMA)： $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.7045， $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 0.51263， $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 17.3~17.5， $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 15.35~15.40， $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 37.47~37.63。它和其它地幔端元构成联结，可能是更有意义的一个地球初始组份。

根据地幔源区组份的空间位置，曾提出过各种地幔化学层圈构造的模式，归纳起来大体有这样一些层状地幔：

亏损的低速层地幔。大约 200km 的深度，是洋中脊玄武岩的源区。

中间地幔。大约 650km 左右，为洋岛提供岩浆的部分物质，很少对大陆区提供岩浆。

原始下地幔，在 650km 以下，主要洋岛热点式玄武岩岩浆源，如夏威夷群岛地区。

再循环地幔，在板块俯冲带及其上方的地幔楔子。以 Kerguelen 岛为代表。

交代地幔和 HIMU 的幔源组份相同。

不同地区火山作用可以是上述几种地幔端元组份，或者是地幔源区的混合。如岛弧区火山岩是亏损地幔、再循环地幔以及下地壳物质的混合，洋岛火山作用可以是中间地幔和原始地幔、或交代地幔和再循环地幔等的混合。

8.3.2 地幔等时线

所谓地幔等时线是指一定区域内的幔源岩石的同位素组成能构成一个等时线。地幔等时线现象是地幔不同区域长期处于不均一性的一个重要证据。因为一个组成均一或同位素达到均一化的地幔是不可能形成等时线的，只有不均一性保持一段相当长的时间才能出现这种现象。各个不均一的地幔源产生的混合岩浆也将产生这种等时线。

一些大洋中脊和岛弧的岩石铅同位素具有等时线趋向，大洋中每一个岛链也具有明显的 Pb—Pb 等时线关系。其等时年龄在 $0.9 \times 10^9 \sim 2.5 \times 10^9$ 年左右，相当数量的年龄集中在 17—18 亿年。海洋玄武质岩石铅同位素的另一个特点是多数样品的数据落在地球零等时线的右侧，这说明地幔在其等时线所确定的时间以后曾发生过 U 相对于 Pb 的富集。而且这些等时线和地球零等时线交点都相当于 $\mu = 7.9$ 的发展线在零等时线上的点，也表明在太古代时期或早元古代以前地幔是相对均一的，在早元古以后地幔才开始逐渐变得不均一。

锶同位素同样表现出地幔等时线特征。现代岛屿火山岩的等时线年龄，相对较小。太平洋所有海岛岩石的等时线年龄为 12 亿年。布洛克斯 (C. Brooks) 将各大洋海岛和冈瓦纳大陆各区域的铷锶同位素数据取平均值作图，得到非常好的等时线年龄，为 $1620 \pm 55\text{ma}$ ，称为全球铷锶地幔等时线。这些年龄同样具有不均一事件发生时间的含义。全球不同时代基性地幔派生岩石的锶同位素初始值在 17 亿年前基本在地幔生长线上 ($\text{Rb}/\text{Sr} = 0.025$)，而 17 亿年后初始值比较分散。因此，从铷锶和铅—铅等时线提供的信息来看，全球地幔不均一事件主要发生在 17—25 亿年左右，全球小范围内的不均一现象可出现在以后的任何时间内。

一些学者用同位素不平衡来解释地幔等时线现象。就是说，在地幔条件下各矿物相的放射性母子体比值 (Rb/Sr , U/Pb) 是不一样的，它们的铅、锶同位素也各自保持封闭，整个岩石的同位素没有达到平衡，当产生部分熔融时，液相和固相之间也同样没有达到同位素平衡。因此不同程度的部分熔融，由于熔融的矿物相比例不同，各次岩浆的同位素组成也就不同。但是，根据 Sr , Pb 的热扩散实验数据，在地幔的温度条件下同位素是应该达到扩散平衡的。这又和实际资料相矛盾。因为从玄武岩中二辉橄榄岩地幔包体的 Sr , Nd 同位素测定值来看，不仅同一地区的玄武岩与包体、包体与包体之间存在着同位素不平衡，而且包体内部各矿物相之间、原生矿物和地幔交代矿物之间都存在同位素不平衡，如何解释这种矛盾现象，目前还没有确凿可靠的证据。很可能，它是由于地幔条件下高压的作用，压力的增大将会导致扩散系数减小，但压力究竟如何影响 Sr , Pb 等团体的扩散，还没有定量的数据，按照现在的包体资料，要求扩散系数从 $10^{-7} \sim 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ 降至 $10^{-12} \sim 10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$ 。压力的改变是否能引起扩散系数这样大的变化是不清楚的。

8.3.3 地幔不均一性原因

引起地幔化学组成不均一的原因是很复杂的。归纳起来主要有如下几种可能的因素：

1) 在地球形成的行星吸积过程中就存在化学组成的不均一性。因为各类陨石在微量元素组成上有较大的差别。如陨石中 U/Pb 的变化就很大，月球的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 比达到 10^4 数量级。地球形成初期捕获的各类陨石和小行星体，作为地球组成的一部分，本身就不是完全均一的。

2) 在地球形成以后的分异过程中，特别是在地球演化的早期大陆地壳形成过程中，便引起了大陆地幔与海洋地幔的区域不均一性。

3) 由于大陆发生漂移，使地壳与地幔结构发生重新组合。如当一个大陆块漂移到海洋地幔上面时，会使其下面的放射能增加一倍，这时该大陆地壳下面的温度场将急剧增高，加速了物质的分异，改变了地幔原来的性质。

4) 地幔对流圈的转换可能是引起现代地幔不均一性的重要机制。根据地幔对流理论，在地幔中存在着两种规模的对流圈。一种是只发生在软流圈和岩石圈之内的浅地幔对流圈，其对流圈轴向平行于大洋中脊。另一种是对流深度和规模更大的深地幔对流圈，其对流圈轴向垂直于大洋中脊方向，岛链方向代表轴向。在地球历史上，对流圈的形状和中心位置会发生变化，有人根据地核增长的假设和同位素年代学资料，认为地幔对流圈主要转换的时间发生在 26, 18, 10 和 2 亿年。因此地幔等时线年龄主要发生在 17—18 亿年

是否意味着对流圈转换是可以探讨的。对流圈的外层流动部分往往是混合比较均一的部分，各种深度提取的岩浆也主要来自这一流动层，因此它将逐渐变得愈来愈亏损大离子亲石元素。对流圈的中心部位和边角位置往往是不流动的，保持了原始地幔的特征。当对流圈分化转换时，新的对流可以在原对流圈的中心部位出现，这就造成了原始地幔物质和亏损地幔物质的混合，如冰岛地区那样的混合模式。假定在 18 亿年或 10 亿年时建立起来的地幔对流圈中，一部分地幔区域保持了封闭体系（主要处于中心部位），在中生代以后，这些对流圈由于转换作用而分化，可将中心部位处于封闭体系的地幔物质带到上部，并由岩浆作用喷发至地表，因此中生代以后的近代火山岩的同位素体系可以记录到 18 亿年或 10 亿年的等时线年龄。

8.4 地壳的形成和演化

8.4.1 原始地壳和大陆地壳

什么是原始地壳？它是指地球上主要由岩浆作用生成的最初的固态表面。在地球增生吸积过程中，有过坚硬的地球表面，因为它们的成分和地幔没有区别，不能视为原始地壳。关于原始地壳的形成过程，目前还没有一致的认识。有人认为地球早期地表存在过熔融状态的玄武质岩浆海，玄武质岩浆海结晶分异便形成了最早的硅铝质地壳。也有人认为地球早期不可能存在玄武质岩浆海，地壳是通过局部地区的多次部分熔融发展起来的。原始地壳的成分主要取决于岩浆源区的成分，岩浆熔融程度、以及岩浆分异的程度和种类。

原始地壳的遗留物至今没有找到，或没有被认识到，因而它的确切形成时间、厚度和成分仍然是推测性的。不过原始地壳是由原始地球（或地幔）物质由于热积累而导致熔融、产生岩浆喷发并冷凝而形成这一点上是无疑的。因此没有地幔的演化就不会形成地壳。

根据现有的资料，陨石的 Rb-Sr 等时年龄和 U-Th-Pb 年龄都在 46 亿年左右，月球的年龄也是 46 ± 1 亿年，而地球是由陨石吸积生成，或者与陨石母体同时形成，因此地球的年龄也是 46 亿年。地球上火山岩和矿石铅的模式年龄也表明地球是在 46 亿年前后形成的。

但是，原始地壳的形成时间，它比地球年龄究竟晚多少，目前仍无定论。因为要测定原始地壳或最古老的地壳年龄并非一件易事。地质历史上多次重复的各种变质作用，已使大部分最古老的地壳消失，它们的同位素信息就全部或部分地发生变化，所以寻找最古老的原始地壳残留仍是一项任务。

目前，在大陆的太古代地盾区，如西格陵兰、南非、西澳、北美及波罗的海等地，已发现了大于 30 亿年的古老地壳。根据 U-Pb 和 Sm-Nd 法测得的最古老岩石年龄为 38 亿年。康普斯顿 (Compston, w) 应用离子探针测得西澳太古代地块中极少量锆石的年龄为 42 亿年，但其普通的 U-Pb 年龄仍不超过 36 亿年，因此这 42 亿年最古老的年龄信息究竟代表什么地质意义还不清楚。中国冀东迁西曹庄组的暗色残留体用 Sm-Nd 法测 35 亿年的等时年龄，但这些岩石的 U-Pb 和 Rb-Sr 年龄主要集中于 25 亿年。单颗粒锆石年龄也未达到 35 亿年，所以 35 亿年的意义也不清楚。一些太古代深变质岩比最古老的绿岩带年龄还要老，铅同位素的模式年龄表明大约在 40 亿年前就可能分异出不同 U/Pb 比的地区。这种分异可能和地壳形成有关，因此，可以推测最古老的原始地壳在 38—40 亿年前就已出现。

同位素地质年龄大于 25 亿年的大陆各太古代地质在全球分布很广，中国的东北、华北、华南以及扬子地区都有分布，估计不超过全球大陆面积的 5%。但 Nd, Sr, Pb 同位素的初始值与模式年龄资料表明，许多地方的年青地壳是古老地壳重熔的产物。据估计，相当数量的大陆地壳在太古代时便已形成。

大陆地壳岩石的年龄至少在 38 亿年前，大洋地壳岩石年龄还未发现有超过 2 亿年的，也就是说，现代的大洋地壳，只有中生代以来的发展历史。那么古生代以前的大洋地壳到那里去了呢？这问题板块构造给出了正确的答复。板块构造理论认为，大洋地壳一方面通过洋脊不断生长，一方面通过俯

冲不断消亡，构成一个地壳和地幔相互作用的循环系统。因此，大于 2 亿年的大洋地壳，由于大洋板块在俯冲过程中的再熔作用而消失，或返回地幔。只在大陆的某些地区保存了少量的古大洋地壳碎块。如南非 Barberton 绿岩带双模式绿岩，被认为是 35 亿年前大洋地壳碎块，地中海塞浦路斯岛上的蛇绿岩带，是中生代大洋地壳的碎块。

8.4.2 地壳的增生和再造

尽管太古代陆核的分布面积有限，但人们相信，大约有 50% 以上（或更多）的地壳应该在太古代时就形成了。关于陆壳的生长方式，目前有三种模式（图 8.7）。第一种模式认为，大部分陆壳在 30 亿年前便形成。30 亿年以后的任何地壳生长都是由早期地壳经过由对流的上地幔循环而实现的。第二种模式认为大陆地壳呈线性生长，并且硅铝质地壳只在地壳范围内进行再循环。按这一模式，太古代时期 50% 的陆壳已经形成。第三种模式认为陆壳生长速率随时间演化而呈指数状增加。该模式认为，现在分布的地壳岩石年龄，反映了特定时期从地幔中产生的新地壳实际数量，经过地幔再循环的地壳物质也归为新地壳。上述三种大陆地壳生长模式，各自有它合理、正确的一面，但也存在着与事实相抵触，不能解释的另一面。模式中对地壳的概念亦有所不同。

实验地球化学和同位素资料表明地壳的形成必须经过玄武质阶段。地幔物质直接部分熔融不能立即生长长英质地壳，只不过从玄武质阶段到长英质阶段的时间间隔不长。而地球早期从地幔经玄武质阶段而派生的硅铝质地壳主要是英云闪长岩、奥长花岗岩和花岗闪长岩，即所谓的 TTG 组合。它主要出现在大陆太古代地盾、现代岛弧俯冲带和大陆边缘（如美国西海岸和西藏冈底斯岩带）。这些岩石的地球化学特性和岛弧火山岩系相似，属于钙—碱性岩系。它们有高的铈含量（200—1500ppm），K/Rb 比值在 200—400， Al_2O_3/TiO_2 20—30，Rb，Sr 含量正相关，稀土配分无铈异常。这些特征表明它们不可能是地壳重熔的产物。太古代的英云闪长岩的 Nd，Sr 同位素初始值落在地幔增长线（Rb/Sr 0.3）上，而中生代以来的英云闪长岩、花岗闪长岩，其 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始值落在 0.703 ~ 0.708 之间，与岛弧火山岩一致。它们的 Nd-Sr 同位素组成大部分落在第四象限，也表现为地幔倾向的反相关。这些岩石习惯上称为 ϵ 型花岗岩，它们较高的铈同位素比值表明，其组份中包含有地幔俯冲过程所带入的地壳物质。

地壳重熔岩石主要为花岗质岩石。地壳重熔一般发生在太古代以后。这些重熔花岗岩具有如下特征：高的 Si，K，Rb 含量，低 Sr 和其它中等不相容元素（Ti，V，Zr，P）含量。K/Rb 值小于 200， Al_2O_3/TiO_2 大于 30，Nb，Ta 含量随 K/Rb 比的下降而增加，Rb 和 Sr 含量呈反相关或无相关性。稀土配分具有 Eu 的负异常。古老岩石的铈同位素初始值一般均高于地幔演化线，中生代以来地槽区的重熔花岗岩的铈初始值一般最低为 0.706，向上可变化至很高，喜马拉雅地区可达 0.748 以上，而其 Nd 值近于 -10，无明显变化，因此 Nd ~ Sr 同位素之间没有反相关性。铈同位素初始值和重力布伽异常之间存在着反相关性，如日本岛弧地区。古老地质区重熔花岗岩铈同位素初始值可以很低，在 0.704—0.706 左右，这些岩石区别于 ϵ 型花岗岩的主要特征是具

有很低的 Nd 值 (约 -20 ~ -30)，它们的铅同位素组成相应也偏低。

根据中国大陆矿石铅同位素资料，应用二阶段壳幔混合模式计算所得的中国大陆壳幔分异时间发生在很长一段时间范围内(40 ~ 14 亿年)并在 33 ~ 34, 26, 16 ~ 17 亿年时间出现地壳形成的高峰，大约有 70% 的地壳应是在太古代形成的。这与中国大陆分布区岩石的实测年龄数据的频率分布存在明显的差异，说明中国大陆壳的重熔和改造是很强烈的。

在正常的大陆地壳下，地壳底部的温度很少能超过 500—600 °C，不可能造成地壳的重熔。只有在以下一些情况下才有可能使地壳发生重熔：

1) 在板块俯冲带，俯冲板块把上覆的沉积物带入大陆地壳之下，造成 K, U, Th 的不断富集，使地热增温率不断升高。同时俯冲带之上的火山岩的喷发和深成岩的侵入，加热了周围的地壳物质，因此在俯冲过程的晚期就有可能产生地壳重熔型花岗岩。如日本岛弧和安第斯山地区都有这类花岗岩。

2) 在深断裂地区，当发生深断裂时，由于压力下降，使岩石圈底部岩石的干熔融温度下降，产生了基性岩浆或者软流圈物质的上升，地幔底劈产生的基性岩浆的上升会引起地壳的重熔，在中国南岭地区可以见到与深断裂有关的重熔花岗岩的侵入。

3) 在大陆板块的会聚边界，由于大陆板块的碰撞，使地壳受挤压，长度缩短，通过一系列的逆冲断层和褶皱运动，使地壳不断增厚。这时地壳的放射能便大大增加，温度梯度不断增加，从而引起地壳重熔。如青藏高原、印度大陆与欧亚大陆的碰撞，使地壳厚度增加一倍(达 70km)，使地壳的上部和下部都具有形成花岗岩的温压条件，从而形成了许多典型的重熔型花岗岩。

大陆会聚造成的地壳重熔花岗岩主要形成于印度和欧亚板块碰撞缝合以后(40ma)，北美与欧洲的加里东、海西期重熔花岗岩与北美和欧亚大陆的分合密切相关，加里东期正是欧洲大陆与北美大陆会聚的时间。而在印度、澳洲、非洲和南极板块上分布的印度洋旋回的花岗岩 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.710$ 以上)，也属重熔型的，其形成时间(500ma)正好与冈瓦纳古大陆最初汇聚形成的时间相一致。

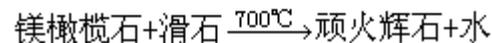
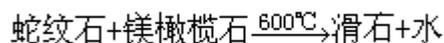
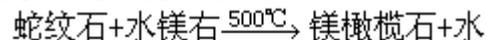
4) 由于大陆漂移作用，当大陆地壳位移到大洋地幔之上时，大陆地壳的高放射性生热元素加上大的海洋地幔热流，使其地表热流可达到 1—2HFU，这时就有可能使地壳下部因热聚集而达到重熔温度。很多大面积的花岗岩浆活动，可能迭加了这种作用的影响。如中国东南部的大面积花岗岩侵入活动，很少有英云闪长岩和花岗闪长岩系列的增生地壳，也没有明显的地壳增厚现象，就可能和地幔热流的增加有关。

8.4.3 地壳与地幔的物质交换

地壳与上地幔的演化不是单一的从地幔物质到地壳物质的化学分异，而是存在着壳幔物质相互作用和交换的复杂过程。太古代形成的地壳主要由英云闪长岩、奥长花岗岩、花岗闪长岩和呈带状分布的玄武岩成分的绿岩系组成，同时有大量的含铁沉积建造，因此那时的地壳是偏中性和富含铁的。而现在的地壳则主要由偏酸性的花岗质岩石组成。这表明地壳物质在向酸性组份方向演化，并由地幔不断地分异出新的地壳物质。这一过程古往今来，经久不息。

现代板块运动的模式对地壳、地幔的物质交换、混合和相互作用过程提

供了很好的证据。地球上各大洋中脊地区不断地喷发出拉斑玄武岩，并将两侧已冷凝的玄武岩不断向外推开，造成海底扩张。K-Ar 年龄和古地磁资料表明，这种扩张速度约为 2~10cm/年。大洋中脊拉斑玄武岩是海洋地幔软流层物质部分熔融的产物，它的同位素组成和大离子亲石元素的比值直接代表了软流圈的特征。已经提过，大洋中脊玄武岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 是所有火山岩中最低的， $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 则是最高的。微量元素资料表明，和原始地幔相比，软流圈地幔亏损了 50% 以上的大离子亲石元素。这种玄武岩长期浸泡在海水中，便发生水岩物质的相互作用，海水中的 K, U, Rb, Sr 等进入洋壳，使洋壳玄武岩产生蚀变。因为大洋中 Sr 浓度约为 8ppm，其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.7095$ ，海水锶的加入使得蚀变洋壳的锶同位素组成明显增高。相比之下，海水中 Nd 的浓度仅约 3×10^{-5} ppm，因此蚀变洋壳的钕同位素组成不发生变化。当这种扩张的海洋板块到达陆块与大洋板块的会聚边界时，由于大洋板块比重大于陆块，蚀变的海洋板块连同上复的沉积物就会插入陆块之下，俯冲的大洋板块可以一直到达软流圈的底部。由于温度和压力的增加，俯冲板块将依次发生从绿片岩相到角闪岩相、再到榴辉岩相的变质作用。由于温度的升高使板块发生脱水作用，有以下反应产生：



水份分离后加入到上复的地幔楔子中，使地幔楔子的熔融温度下降。与此同时，海洋沉积物和海水所携带的大离子亲石元素 (K, U, Th, Rb, P 等) 连同水一起形成交代热液也进入地幔楔子，形成含角闪石、钛铁角闪石、金云母、透辉石以及磷灰石等富含微量元素的地幔交代脉。随着俯冲带的加深，地幔交代作用发育也就愈完全，大离子亲石元素向上富集也愈明显。另外，俯冲板块由于有高的水压和氧逸度，使得许多矿物如锆石、钛铁矿、榍石、磷灰石、石榴石等处于更稳定状态，而被带到地幔的更深部位，使得榴辉岩相的板块要更富 Ti, Zr, Nb, Y 等元素。

上述富含交代脉的辉石橄榄岩与榴辉岩在地幔中再发生部分熔融，便形成了岛弧地区和大陆边缘的钙碱性岩浆系列，在靠近深海沟一侧主要形成拉斑玄武岩。由于俯冲板块中的钛被带到更深的地方，所以这些玄武岩都是低钛玄武岩。而在岛弧和大陆边缘一侧则形成高铝玄武岩和碱性玄武岩，从日本岛弧到中国大陆东部边缘，就可以看到这种情况。由于岛弧岩浆系列中 K, Rb 等大离子亲石元素随板块俯冲深度加大而增加，Condie 根据这一规律提出了用 K_2O 含量 (经 $\text{SiO}_2=60\%$ 标定后的量) 来判断俯冲带深度的经验公式：

$$H(\text{km}) = 89.3 (\text{K}_2\text{O})_{60} - 14.3 \quad (r=0.82)$$

这个经验公式的精度大约为 30% 左右，如果能确认其岛弧环境，利用这个公式还可用来估算古俯冲带的深度。

经过部分熔融提取岩浆、并亏损大离子亲石元素的残留板块，由于地幔对流作用又可返回大洋底部，与大洋软流圈物质混合。这些物质又成为大洋中脊玄武岩的岩浆源区，使得海洋软流圈和洋脊玄武岩越来越亏损大离子亲石元素，这一过程就是地壳和地幔物质相互作用的再循环过程。图 8.8 表示了这一地球化学循环过程的示意。

应用同位素示踪的方法可以清楚地显示这一物质交换过程。海水锶的带入造成岛弧火山岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 高于洋脊玄武岩，而其 $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 没有明显变化，这种情况可以反映在 Nd-Sr 相关图上（图 8.9）。图中岛弧火山岩是新布里特恩、马利亚纳和斯科歇地区。由于 Sr 同位素的变化，使它们在水平方向偏离了洋脊、洋岛和大陆火山岩的正常反相关演化线，而近于水平分布。当岛弧火山岩中混入有大洋沉积物时，其铅同位素也会发生明显变化。如北美阿留申岛弧和喀斯喀特山地区火山岩铅同位素值落在北太平洋，脊拉斑玄武岩和北太平洋碎屑沉积岩之间（图 8.10）。还可以利用锶同位素（如 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 1/\text{Sr}$ 关系）来鉴别大陆火山岩是否遭受地壳物质的加入而引起的同位素变异，因为单纯的结晶分异不会引起同位素组成的变化。

地幔对流活动制约着板块运动，板块运动导致了地壳与地幔物质的相互作用和交换，也造成了地壳的增生和重熔。地球内部的物理运动和它的化学运动两者是不可分割的。一切历史上发生过的运动过程都给地球的化学体系留下了烙印。因此我们可以通过岩石的化学体系特征，来确定地球内部物理运动的时空关系，这就是地球化学工作者所要解决的问题。

最后还应该特别指出，引起地壳与上地幔物质演化的最基本动力是地球的内能，尤其是放射能。可以这样认为，放射能的分布和其运移情况最终决定了地壳与地幔的演化趋势。

参考文献

- [1] 涂光炽等。地球化。学上海：上海科学技术出版社，1984：447
- [2] 阿尔莱格勒米夏德著，支霞臣译。地球化学导论。北京：地质出版社，1980：176
- [3] CondieKC. Plate tectonics and crust evolution。New York：Pergamon Press，1982
- [4] Ringwood AE. Compositiun & petrology of the earth smantle. McGraw-Hill，1975
- [5] 黎彤，倪守斌。普通地球化学。中国科学技术大学地球和空间科学系. 内部教材，1985

