

同位素地质的 采样要求

地质部宜昌地质矿产研究所

地质出版社

25
4

同位素地质的采样要求

地质部宜昌地质矿产研究所

地质出版社

同位素地质的采样要求
地质部宜昌地质矿产研究所

•

地质部书刊编辑室编辑

责任编辑 唐静轩

地质出版社出版

(北京西四)

地质印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

•

开本：787×1092¹/₃₂印张：2⁵/₁₆字数：48,000

1982年2月北京第一版·1982年2月北京第一次印刷

印数1—7,080册·定价0.27元

统一书号：15038·新766

说 明

在 1980 年 10 月中南区同位素样品测试任务协调座谈会上，与会代表一致要求并决定请同位素地质研究室编写一本较详细的同位素样品采集、处理和编录手册，供广大地质工作者参考。会后，由叶伯丹同志执笔编写了全文。张自超、白云彬、陈好寿、张理刚、韩友科、李志昌和刘树林等同志作了审定、修改和补充。由于我们水平有限，难免有不妥之处，敬请批评指正。

绪 言

应用于地质上的同位素样品有两大类，即放射性同位素样品和稳定同位素样品。前者是为了获得测定对象的地质年龄，后者是为了得到测定对象的同位素组成，并利用其特征为成矿、成岩的物质来源，矿床成因和成矿温度等物理、化学方面条件提供有意义的信息。

采集同位素样品是为了解决一个特定的地质问题。这点必须十分明确。欲达此目的，必须相应地选用正确的测定方法和采集各种样品。由于各种测定方法各有它自己的特点和局限性，而地质情况常常十分复杂。这样一来，能否正确的采样就成为同位素地质学中一个重要的基础工作问题，否则，就会浪费时间和经费，而达不到地质应用的目的。实际工作中，这种情况是很多的。为了避免这种现象，我所曾印发过各种采样要求，地质部（1980年）也颁发了“地质系统同位素地质年龄采样要求”（试行），但都过于简单，常常满足不了广大地质工作者的要求，本手册就想弥补以往“采样要求”中的一些不足，并结合样品管理工作中的一些实际经验，着重从地质应用和采样方面的诸问题作一些比较详细的介绍，期望有助于当前样品的采集，处理和编录等问题的解决。

目 录

绪 言

一 年龄样品	1
(一) 测定年龄的各种方法及其适用范围	1
1. Rb-Sr法	1
2. U-Th-Pb法	4
3. K-Ar法	8
4. 普通铅法	12
5. C^{14} 法	14
6. 裂变径迹法	14
7. Sm-Nd 法	15
(二) 测定方法的选择	16
1. 沉积岩	17
2. 岩浆岩	19
3. 区域变质岩	20
4. 交代岩或岩浆期后高温气液交代花岗岩类	22
5. 矿床	22
(三) 采样技术和样品要求	23
1. 区域地质的研究	23
2. 取样地段的地质研究	23
3. 各种测定方法的采样技术和样品要求	24
(1) 单矿物样品	24
(2) 全岩等时线样品	27
(3) 全岩—矿物等时线样品	30
(4) 铀钍矿物一致曲线样品	31
二 稳定同位素样品	33

(一) 氧同位素样品	33
(二) 氢同位素样品	44
(三) 硫同位素样品	47
(四) 碳同位素样品	54
(五) 铅同位素样品	57
三 样品的编录和建档	61
(一) 编录的内容	61
(二) 档案的分类	67

一、年 龄 样 品

目前，世界上测定年龄的方法很多，有Rb-Sr法、K-Ar法、 $Ar^{40}-Ar^{39}$ 法、普通Pb法、Sm-Nd法、 C^{14} 法、裂变径迹法和铀系子体法等等。在我国，Rb-Sr法、K-Ar（体积）法、U-Th-Pb法、普通Pb法和 C^{14} 法已测定了大量的数据；裂变径迹法仅有少量数据、Sm-Nd法、 $Ar^{40}-Ar^{39}$ 法和铀系子体法正在筹建中。所以本手册以介绍我国目前已通用的方法为主。

（一）测定年龄的各种方法 及其适用范围

1. Rb-Sr法

（1）适用范围

本方法可以测定从中生代到最古老的、含有Rb、Sr的岩浆岩、沉积岩和变质岩的岩石和矿物的形成年龄和变质年龄，同时根据全岩的 Sr^{87}/Sr^{86} 的初始比值可以制定成岩物质的来源，是当前应用最广泛的测定年龄方法之一。

（2）计算年龄的方法

根据本方法的特点有三种计算年龄的方法：

① 单矿物或岩石的模式年龄 这种方法主要应用于富铷贫锶的单矿物，如云母类矿物（尤其是理云母）、长石类矿物（主要是钾长石）、陨石和月岩等。其年龄计算公式是：

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left\{ \frac{\text{Sr}^{86}}{\text{Sr}^{87}} \left[\frac{(\text{Sr}^{87})}{(\text{Sr}^{86})_p} - \frac{(\text{Sr}^{87})}{(\text{Sr}^{86})_i} \right] + 1 \right\} \quad (1)$$

式中 $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_p$ 为所测定样品的原子比, $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_i$ 为测定对象的初始值, 所谓模式年龄是指 $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_i$ 是个常数。因人们测定结果, 发现地壳物质可用现代海水来反映, 其 $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_i = 0.712$, 地幔和天体物质锶的初始比值 $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_i = 0.69899 \pm 0.000047$ 。把这个比值代入公式 (1), 所得的年龄值, 就称为模式年龄。

② 全岩等时线年龄 这种等时线的最大优点是能测定没有变质的和变质的或热事件影响的原岩成岩年龄。这里应该指出的是, 含 Rb、Sr 量较高的中-酸性岩石容易测定, 而基性-超基性岩石较难测定, 因为 Rb、Sr 含量较低。等时线的公式是:

$$(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_p = (\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_i + \text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86} (e^{\lambda t} - 1) \quad (2)$$

式中 $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_i$ 为原岩物质的初始比值, $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_p$ 为样品中锶同位素组成, $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 为样品中的原子比值, Rb^{87} 为样品中含量, λ 为衰变常数, t 为矿物或岩石年龄。

等时线公式要求满足四个条件: (i) $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_i$ 是个常数, 这就意味着, 被测定的岩石在岩浆作用、变质作用或沉积作用过程中 Sr 同位素组成达到了均匀化的程度, 从而有一个均一的 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 的初始值。(ii) t 是个常数, 就是说所有参加等时线的样品 (或岩石), 都是同时形成的。(iii) 岩石或矿物形成之后, 始终保持 Rb 和 Sr 的化学封闭系统, 也就是说没有发生母体和子体同位素的丢失或加入。(iv) 被测定的对象有不同的 Rb/Sr 比值。在满足上述四条要求下, 公式

(2) 就是一个 $y = a + bx$ 形式的直线方程, 以 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86} - \text{Rb}^{87}/$

Sr^{86} 为座标的等时线（即斜率）就能反映岩石或矿物的形成年龄，纵座标（ Sr^{87}/Sr^{86} ）上的截距反映成岩母物质的铷同位素组成。

那么为什么经受变质作用或热事件后，岩石等时线还能反映成岩年龄呢？这是因为在上述地质作用下，作为岩石的整体来说，Rb 和 Sr 仍能保持封闭体系。这是 Rb-Sr 岩石等时线法能够成立的依据，并优于其它方法的一个独特之点。

（图 1）

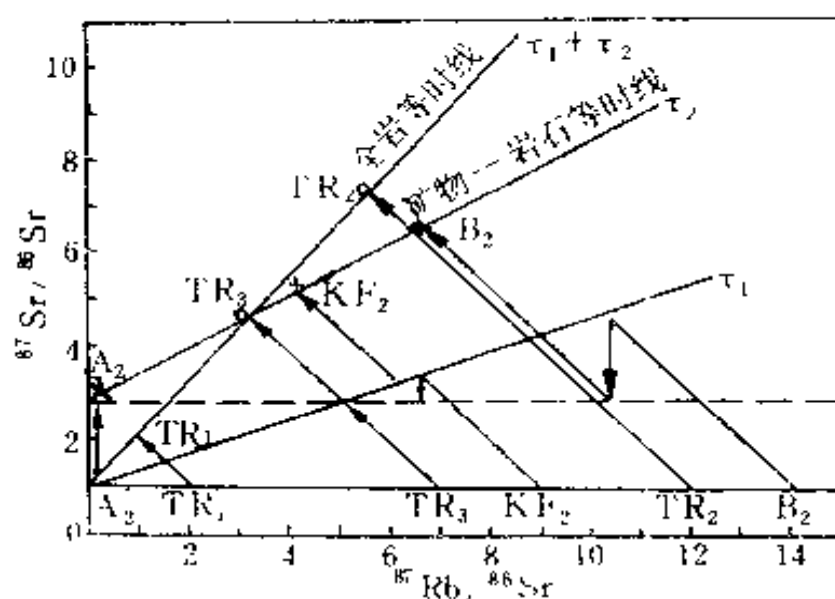


图 1 三个同源火成岩全岩(TR_1 、 TR_2 、 TR_3)和 TR_2 矿物的铷同位素演化图

TR—全岩 KF—钾长石 B—黑云母 A—磷灰石
据 G. Faure (1972)

③ 全岩-矿物等时线年龄 这是由岩石及在该岩石中选出来的铷同位素单矿物组合起来，构成全岩-矿物等时线。这种等时线可以反映两种地质作用：(i) 如果所有的矿物落在全岩 Rb-Sr 等时线上，这表明岩石未经受后期地质作用影响或热事件的扰动；(ii) 如果所有的矿物样品点与全岩样品不在

同一等时线上，而是分别构成全岩等时线和全岩-矿物等时线。这就反映了岩石经受过变质作用或热事件的影响。全岩等时线年龄代表原岩形成年龄，而全岩-矿物等时线的年龄代表变质作用或热事件的年龄。其原因是，在上述地质作用下，对岩石中的矿物来说，由于原矿物被蚀变或消失，而新矿物的形成，使原矿物出现了开放系统，其结果造成富铷贫锶的矿物 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 比值降低，贫铷富锶的矿物 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 比值升高（对全岩来说 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 比值保持不变）。这样全岩-矿物等时线的 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 比值就高于全岩等时线的 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 的比值，而等时线的斜率则变小。（图1）。该等时线的年龄就是变质作用或热事件的年龄。

需要注意，在变质作用下Rb和Sr也可以发生迁移，形成开放系统、从而得不到全岩等时线的年龄，这种例子也是屡见不鲜的。

2. U-Th-Pb法

（1）适用范围

这方法主要适用于中生代到古老的岩浆岩和变质岩、陨石、月岩。也适用于某些沉积岩。和Rb-Sr法一样，可以测定成岩年龄和变质年龄或热事件年龄，是当代主要测定年龄方法之一，但在样品处理、分析和数据解释上较Rb-Sr法更为复杂和困难。

（2）获取年龄的方法

根据本方法的特点获取年龄的方法有四种：

① 单矿物年龄 就是从岩石中选出铀钍单矿物，测定它们的年龄。根据方法本身的特点一个单矿物样品，一次测定，可以得到四组年龄值，即 $\text{Pb}^{206}/\text{U}^{238}$ ， $\text{Pb}^{207}/\text{U}^{235}$ ， $\text{Pb}^{208}/\text{Th}^{232}$ 和 $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$ 的年龄，从中确定一组年龄，作为矿物

的形成年齡。但是，只有当四组年齡，或 Pb^{206}/U^{238} 和 Pb^{207}/U^{235} 两组年齡值在实验误差范围内相吻合时，所选用的年齡值，作为矿物的形成时间是可信的。因为这种现象反映了矿物自形成后保持了U-Th-Pb或U-Pb的化学封闭系统。凡是不符合上述条件的，说明矿物自形成以后曾经丢失了铅或捕获过铀，表现为四组年齡值在实验误差范围内不一致。这种测定的结果是常见的。依此，就很难判别那组年齡能够代表矿物的形成年齡或是变质年齡，不过，根据大量的实际经验，常常是这样取用年齡的：一般显生宙的锆石和磷灰石选用 Pb^{206}/U^{238} 一组年齡，元古代和太古代的锆石和磷灰石常用 Pb^{207}/Pb^{206} 一组年齡；独居石不受时间限制，一般都用 Pb^{208}/Th^{232} 一组年齡。当然，这种选用的原则不是很科学的。在实际应用上有与地质资料和K-Ar法年齡相吻合的情况，不一致的情况也不少。

应当注意，当单个样品的四组年齡值不一致的情况下，不要用单个矿物的年齡为好，应当采用一致曲线法来取得年齡。

② 单矿物一致曲线年齡 上面已经提到，单矿物的四组年齡值不一致是常见的现象。这样给选用年齡值带来了困难。针对这种情况，阿仑斯和韦瑟里尔（1955—1956）提出了一致曲线法，来处理锆石 $Pb^{206}/U^{238} < Pb^{207}/U^{235} < Pb^{207}/Pb^{206}$ 年齡值的样品。获得了满意的结果，大大推进了年齡数据的解释和应用。

一致曲线法的优点是能够获得矿物的形成年齡和变质年齡或热事件的年齡。比较麻烦的是，要选出起码5个以上的U-Th单矿物样品，才能满足一致曲线法的要求。

一致曲线就是 Pb^{206} 和 Pb^{207} 单阶段的演化曲线。是 $Pb^{206}/$

$U^{238}-Pb^{207}/U^{235}$ 座标图上通过原点的一条曲线 (图 2), 以原点为零点, 沿着曲线轨迹, 随着同位素比值的增长, 年龄值也相应的增长, 把每个样品实验点投在图 2 中, 由于两组 U-Pb 年龄值不一致, 投影点就落在一致曲线的下面, 用最小二乘法所求得的直线斜率称为不一致线, 它与一致曲线有两个交点, 视地质情况和矿物特征的不同, 上交点和下交点有各种不同的解释, 最常用的有两种: (i) 瞬间 (幕) 丢失模式, 是指在岩浆中或变质作用时形成的铀钍矿物, 如锆石等, 在后期一次短暂的地质作用, 如变质作用或其它热事件的影响下, 锆石中的铅发生了丢失, 这时, 上交点为矿物的形成年龄, 下交点为后期地质事件的年龄。(ii) 多世代矿物模式, 是指高中级变质岩—花岗质片麻岩、混合岩和各种变粒岩中, 甚致花岗岩中除了形成大量的新生锆石外常常保存着继承锆石 (碎屑锆石和原岩的锆石), 它们之间有呈单晶、有

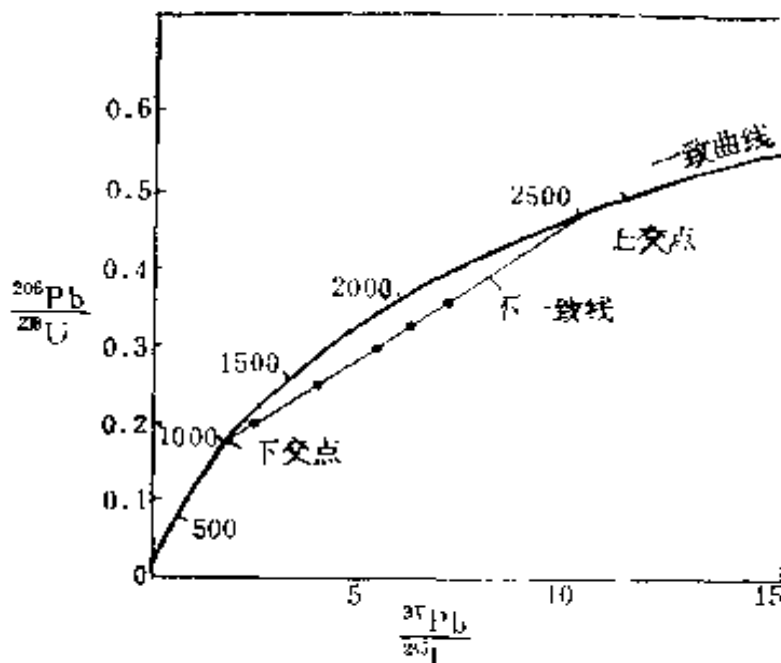


图 2 阿仑斯—韦瑟里尔一致曲线图

• — 铀钍矿物样品点

呈连晶、也有呈包体状态出现，将这些锆石分别进行测定，不一致曲线的上交点通常解释为碎屑锆石或原岩锆石的年龄，下交点为新生锆石年龄或变质事件年龄。还有其它更复杂的年龄模式，这里从略。

随着测试技术和实验条件的改善，现在较多地从一个岩石大样品中分选出锆石、磷灰石和独居石等矿物，按其不同的物性（如磁性强弱）不同、色调不同，粒度不同和晶形不同等等差别，分别进行测定，常常能够获得满意的一致曲线年龄。

③ 单矿物等时线年龄 一般来说，测定一组铀钍单矿物同位素组成后，总是先用一致曲线法进行处理，若各样品点不具有或很差的线性关系时，则用等时线法处理，单矿物等时线有四种，即 $Pb^{206}/Pb^{204}-U^{238}/Pb^{204}$ ， $Pb^{207}/Pb^{204}-U^{235}/Pb^{204}$ ， $Pb^{208}/Pb^{204}-Th^{232}/Pb^{204}$ ，和 $Pb^{207}/Pb^{204}-Pb^{206}/Pb^{204}$ 。等时线的年龄在原理上应该是代表矿物形成年龄。假如 $Pb^{208}/Pb^{204}-Th^{232}/Pb^{204}$ 一组等时线，其线性关系很好，而其它几组等时线的线性关系不好，这表明 Th-Pb 保持了封闭系统，U-Pb 系统有丢失；假如 $Pb^{207}/Pb^{204}-Pb^{206}/Pb^{204}$ 线性关系很好，其余几组的线性关系都不好，则表明有 U、Th 的丢失；若 $Pb^{206}/Pb^{204}-U^{238}/Pb^{204}$ 线性关系很好，其余几组线性关系都不好，这表明 $Pb^{206}-U^{238}$ 系统保持了封闭体系。所有这些认识，都是通过数据处理后得到的。

④ 全岩等时线年龄 与全岩 Rb-Sr 等时线一样，必须满足等时线四个条件才能求得岩石形成年龄。一般来说，对于岩浆岩、变质岩和沉积岩都能作 U-Th-Pb 等时线处理，不过，由于全岩样品中 U、Th 和 Pb 含量很低，样品的分析和测定都比较困难，所以应用不广。

3. K-Ar 法

(1) 适用范围

K-Ar法与前述几种方法一样，有广泛的适用范围，它可以测定自新生代至古老的岩浆岩，变质岩和沉积岩的年龄，包括地球以外的岩石年龄。与Rb-Sr法和U-Th-Pb法相比，测定新生代的岩石、矿物样品年龄是它突出的优点，尤其是近十年来 Ar^{40} - Ar^{39} 法的兴起，更加扩大了K-Ar法的测定范围。这种方法的特点是能测定扰动后矿物的形成年龄和热事件的年龄，反映出一个矿物的受热历史，它是目前国际上最先进的和通用的年代学方法之一。

(2) 获取年龄的方法

按照制备样品和测定方法的不同可分为三种：K-Ar体积法，稀释法和 Ar^{40} - Ar^{39} 法，这里将前两种归为一类，后一种归为另一类。

① 体积法 这种方法是分别测定试样中 K^{40} 和放射成因的 Ar^{40} ，根据 K^{40} 的衰变定律公式计算年龄。即：

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{\lambda}{\lambda_k} \cdot \frac{Ar^{40}}{K^{40}} + 1 \right) \quad (3)$$

式中 λ 为衰变常数， $\lambda = \lambda_e + \lambda_k$ 。一个试样只能获得一个年龄值。

体积法本身又可分为两种：

(i) 体积法（又称常规的K-Ar法） 这是国际上六十年代所采用的主要方法。在国内，目前仍然通用。其方法的特点是试样中的Ar量用麦氏压力计测定，然后用质谱计校正并扣除空气Ar(Ar^{36})的含量，从而获得放射成因 Ar^{40} ，按公式(3)计算年龄。由于麦氏压力计测定误差较大，而且随着Ar量的减少而误差增大。所以，为了减少误差需要

较大的试样。这样一来，对于年青的和含钾量低的试样就不能用常规的K-Ar法来测定。

(ii) 同位素Ar稀释法 这方法是对常规法的改进，它用已知的Ar³⁶作稀释剂加入到微量 Ar 的试样中，以增加 Ar 的总量，利于质谱计测定，质谱计测定的 Ar 总量后扣除空气Ar³⁶和稀释剂Ar³⁸，然后得到放射成因Ar⁴⁰，按公式(3)计算年龄，与体积法不同的是整个制样系统和测定系统都是在超高真空下进行的。而且用质谱计测定 Ar 量，比麦氏压力计精度要高。所以同位素稀释法有测定精度高和试样少的优点，目前国内正在筹建和普及这种方法。

体积法测定年龄需注意的问题是：(i)如果所测定的对象，自它形成以后始终保持K、Ar的封闭体系，那末所获得的年龄是矿物的形成年龄，例如，海绿石是代表沉积年龄；火山岩中的黑云母、透长石等代表成岩年龄；区域变质作用所形成的角闪石和黑云母等是代表变质年龄，也可能是代表Ar的保存年龄或地壳上升年龄。(ii)如果所测定的矿物受到变质作用或热事件的影响，而丢失了部分 Ar，导致年龄变小，这种年龄称为表观年龄，也有译为表面年龄(Apparent age)。这种年龄只能表明矿物受过热事件的扰动，并没有年龄的地质意义。

关于K⁴⁰-Ar⁴⁰等时线问题，最近看到国内少数文献中，用K⁴⁰-Ar⁴⁰等时线处理年龄数据，获得等时线年龄，并认为这种等时线年龄是可信的。值得注意：在国际上应用K⁴⁰-Ar⁴⁰等时线年龄来确定岩石或矿物的形成年龄是极少的，这反映了这种等时线的实用价值。之所以如此，看来主要有下列因素：(i)常规的K-Ar法精度较低，会有微量大气氩的混入，而且不可能将实验过程中混入的大气氩与样品自身形

成时所含的 Ar^{36} 分开，并将后者测定出来，稀释法也只有 在超高真空条件下，排除了大气氩的污染，这种方法才成为可能；(ii) 适用年龄的矿物之间有不同的氩的扩散系数，也就是说在相同的环境下，各种矿物对 Ar 的保存性是不同的；(iii) 对全岩来说，还没有实验证明，氩能够在热事件影响下，象锆一样仍能保持封闭体系。在实践中，却常常证明在同一块岩石中全岩的年龄比单矿物年龄要低，这表明全岩氩的保存性要比矿物差，那末作为等时线成员的每块全岩样品，能否按衰变定律使 Ar^{40}/K^{40} 按比例地丢失呢？这问题还没有证实。所以，用 $K^{40}-Ar^{40}$ 等时线方法获得成岩年龄是困难的。

② $Ar^{40}-Ar^{39}$ 法 $Ar^{40}-Ar^{39}$ 法又称为块中子活化法，是岩石或矿物中的 K^{39} 经快中子 ($n \cdot p$) 照射，产生 Ar^{39} 。根据 Ar^{40}/Ar^{39} 的比值，可以不需要测定 K^{40} 而计算年龄，其公式是：

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(J \cdot \frac{Ar^{40}}{Ar^{39}} + 1 \right) \quad (4)$$

式中 $J = \frac{K^{39}}{K^{40}} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_k} \cdot \Delta T \int \phi(\epsilon) \sigma(\epsilon) d\epsilon$ ，其中 ΔT 为反应堆中照射的时间， $\phi(\epsilon)$ 是能极为 ϵ 时的中子通量， $\sigma(\epsilon)$ 是能极为 ϵ 时 $K^{39} \rightarrow Ar^{39}$ 的中子俘获截面，实际上 J 值是个常数。

本方法与上述体积法不同之点在于对一个试样测定时，是按不同的温度阶段分别提取样品和测定，这样一个样品可以得到若干个年龄值，这些年龄还需要进行处理，计有两种办法：

(i) $Ar^{40}/Ar^{36}-Ar^{39}/Ar^{36}$ 等时线法 这方法的适用条件是，自被分析的样品形成以后始终保持了 K、Ar 的封闭体系，等时线斜率的年龄值代表矿物或岩石的形成年龄。等时

线的公式是：

$$\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36} = (\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36})_i + \frac{\text{Ar}^{40}}{\text{Ar}^{38}} \cdot \frac{\text{Ar}^{38}}{\text{Ar}^{36}} \quad (5)$$

式中 $(\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36})_i$ 和 $\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{38}$ 是常数，所以公式 (5) 是个线性方程，其斜率是 $\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{38}$ 的比值，将这比值代入公式 (4)，就能计算出等时线的年龄。

(ii) 年龄谱法 图谱的纵座标是年龄值，横座标是温度和释放 Ar^{39} 累积%。把在不同温度下分别测定的年龄投在图中，则得到年谱图 (图3)。

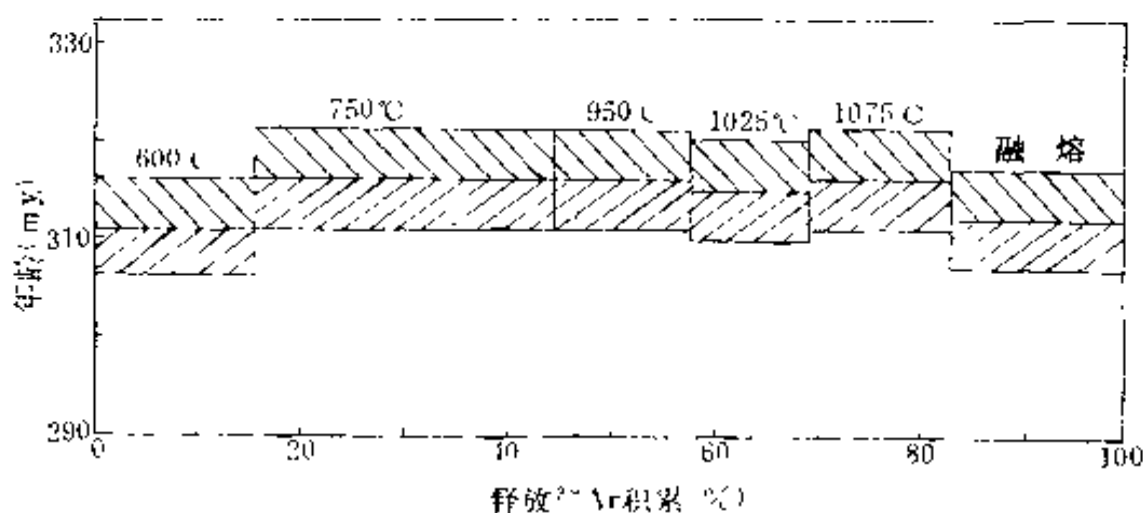


图 3 年龄谱图

据 E. Jäger (1979)

图 3 中展示了自 600 °C—750 °C—950 °C—1025 °C—1075 °C 四个加热阶段。但年龄在实验误差范围内一致，表明氩没有发生丢失，得到的是试样的形成年龄。

应当注意的是：有过剩 Ar 存在的情况下会出现超过真实年龄的年谱；在 Ar 丢失的情况下会出现低于真实年龄的年谱。一般来说，试样的最高温度阶段所得到的年龄，常常能够代表试样的形成年龄，其余温度阶段的年龄可能是热事

件年龄或表观年龄。

4. 普通铅法

(1) 适用范围

这种方法主要用于测定金属矿床和某些岩石的年龄，其测定对象是不含放射成因铅的矿物和岩石，如方铅矿、闪锌矿等矿物和仅含普通铅矿物的岩石，它所能测定的年龄范围很广，从中生代到太古代。但是对年青的样品误差较大，对古生代以前的样品误差较小，也有获得较理想的结果。

(2) 计算年龄的方法

计算年龄的方法主要有两种：

① 正常铅的模式年龄 所谓正常铅主要有两方面特征：

(i) 在形成上，正常铅是U和Th元素在封闭条件下，按照衰变定律所形成的最终产物，这种由U和Th→Pb的演化形式称为单阶段演化，它是在单一的V(U²³⁵/Pb²⁰⁴)值封闭条件下进行的。另外，也有一种学派，如斯塔西(1975)等认为从U、Th→Pb是两阶段演化的结果，是在两个不同的V值条件下进行的；(ii)在同位素组成的特征上表现在不同时代所形成的Pb，其同位素组成的比值落在正常铅演化曲线和零等时线相交所构成的半月形范围之内。(图4)。其铅同位素组成的比值可以用一定的假设条件下计算年龄的模式来计算年龄，这种年龄称为模式年龄。

目前，最通用的模式年龄是Φ值年龄，即霍姆斯—豪特曼斯模式，它的计算公式是：

$$\Phi = \frac{y - b_0}{x - a_0} = \frac{1}{137.8} \cdot \frac{(e^{\lambda' t_0} - e^{\lambda' t})}{(e^{\lambda x_0} - e^{\lambda t})} \quad (6)$$

式中y为测定样品的Pb²⁰⁷/Pb²⁰⁴，x为测定样品的Pb²⁰⁶/

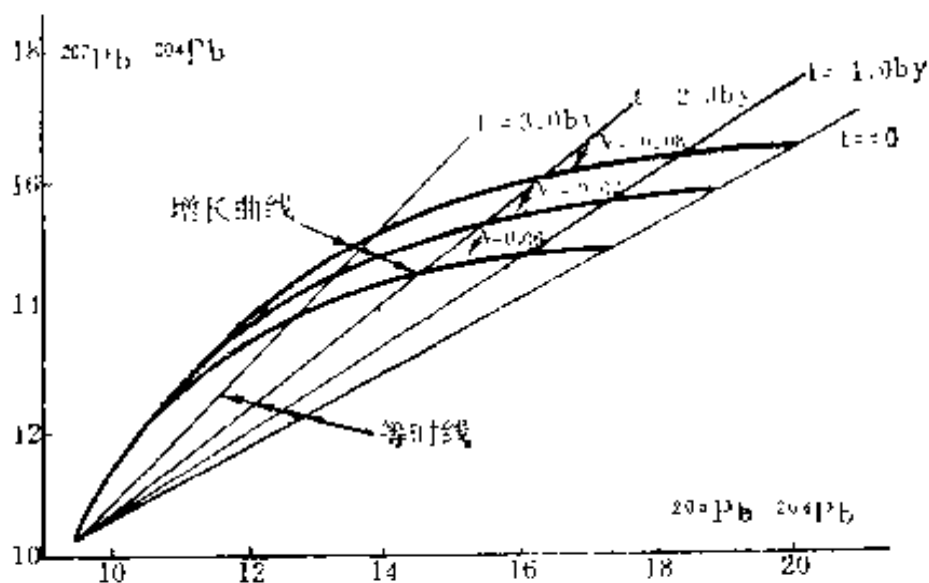


图 4 霍姆斯·霍特曼斯法的单阶段演化的铅等时线和增长曲线关系图

$$V = U^{235}/Pb^{204}$$

Pb^{204} , a_0 和 b_0 是地球原始铅的 Pb^{206}/Pb^{204} 和 Pb^{207}/Pb^{204} 的原子比。 t_0 为地球年龄, λ' 、 λ 分别为 U^{235} 和 U^{238} 的衰变常数。根据公式(6), 和测定了样品的 Pb^{207}/Pb^{204} 和 Pb^{206}/Pb^{204} 比值就可以计算年龄, 或查表, 或投影于图4中获得年龄值, 除了 Φ 值年龄之外, 目前用于计算正常铅年龄的模式还有 V 值线性增加模式和正常铅两阶段演化模式。具体计算方法可查阅参考文献[1.9]。

② 异常铅的年龄 所谓异常铅表现在(i)在成因上是正常铅同位素组成中混入了放射成因铅, 因而不能用模式年龄公式来计算年龄; (ii)在同位素组成上落在图4的演化曲线和零时线所构成半月形范围之外。

当一组异常铅同位素组成数据在图4中呈线性分布时, 便可根据该直线的斜率(R), 应用下列公式求出异常铅样

品的两个年龄值 t_1 ，或 t_2 （当已知 t_1 时，就可求出 t_2 ；当知道 t_2 时，就可求出 t_1 ）。计算公式是：

$$R = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{1}{137.8} \cdot \frac{e^{\lambda' t_1} - e^{\lambda' t_2}}{e^{\lambda_1} - e^{\lambda_2}} \quad (7)$$

式中 R 用最小二乘法求得， t_1 和 t_2 中的任何一个可用地质推断或其它计时方法获得， t_1 也可用一组样品中含放射成因铅最少的样品，算出正常铅的模式年龄，或用正常铅与异常铅在演化曲线（图4）上的交点来确定年龄，然后按公式（7）求出斜率 R 。一般求异常铅的年龄用查图法来获得。具体可查阅参考资料^[5]。应当指出，异常铅的年龄误差较正常铅年龄误差要大些。

5. C^{14} 法

（1）适用范围

C^{14} 法的最大优点是应用于第四纪含碳的物质的年龄测定。具体的年龄界限在200年—50000年之间。

（2）计算年龄的方法

根据试样中的 C^{14} 量与现代 C^{14} 之比，来计算测定对象的形成年龄。其计算公式是：

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{I_0}{I} \quad \text{或} \quad t = \log \frac{I_0}{I} \times 18.5 \times 10^3 \text{年} \quad (8)$$

式中 I_0 为现代 C^{14} 放射性强度， I 为样品中 C^{14} 的放射性强度。

6. 裂变径迹法

裂变径迹法是由天然的硅酸盐矿物中所含有的微量的U、Th（对富U的矿物来说，主要是 U^{238} ，其次 U^{235} ；对富Th矿物来说主要是 Th^{232} ）能自发地裂变，使矿物变到损伤，表

现出很细($\sim 50 \text{ \AA}$)的径迹。其径迹的多少与矿物中铀含量多少和矿物的年龄大小成正比, 据此原理可以计算地质年龄。

(1) 适用范围

可以测定由新生代(100年)到太古代的硅酸盐矿物和玻璃。注意, 这方法只能记录最后一次热事件的年龄。因为晚期热事件能破坏早期形成的径迹, 如果某矿物自形成后没有遭受过后期热事件的影响, 那末就能获得矿物的形成年龄, 否则只能获得最后一次热事件的年龄。

(2) 计算年龄方法

这方法与上述几种方法突出的不同之点是试样需要借助于原子反应堆中热中子照射, 才能完成。一个试样只能获得一个年龄值, 其年龄计算公式(按 $< 10^8$ 年的近似公式)是:

$$t = P_s \cdot n \cdot \sigma_f \cdot I / P_i \cdot \lambda_f \quad (9)$$

式中: P_s 为自发裂变径迹密度, P_i 为诱发裂变径迹密度, σ_f 为 U^{235} 的裂变横切面($= 580 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$), I 为 U^{235}/U^{238} 同位素比($= 0.007253$), λ_f 为 U^{238} 自发裂变的衰变常数($8.46 \times 10^{-7} \text{ a}^{-1}$), n 为热中子通量。

7. Sm-Nd 法

这方法是七十年代发展起来的, 一项新的测定年龄方法, 它的基本原理是由 Sm^{147} 衰变成稳定的 Nd^{143} 。根据衰变公式就可以计算年龄。

(1) 适用范围

根据现有的报导资料, 它可以测定古生代以前的各种岩浆岩、变质岩及其某些矿物的成岩和成矿的年龄, 以及沉积岩的原岩年龄, 最近看到文献报导, 也能测定年青的年龄样品。同时与Rb-Sr相类似, 根据 Nd^{145}/Nd^{144} 的初始比值还可以区分被测定对象的物质来源。是地幔的或是地壳的。

(2) 计算年龄的方法

① 模式年龄 Sm 和 Nd 属稀土元素、在自然界中没有它们的独立矿物，主要赋存在石榴石、独居石、褐帘石、磷灰石和岩浆期后的热液矿物之中，以上述矿物作为测定对象，并按现在地幔中 Nd 和 Sm 同位素比值作计算年龄的模式参数。其模式年龄公式是：

$$T = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144})_0 - (\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144})_{sam}}{(\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144})_0 - (\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144})_{sam}} \right] \quad (10)$$

式中 $(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144})_0$ 和 $(\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144})_0$ 为现代地幔中的钕同位素比值和钐和钕的同位素比值，它们是个常数， $(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144})_{sam}$ 和 $(\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144})_{sam}$ 为试样中的钐、钕同位素比值。

按现代地幔中钐、钕比值是： $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144} = 0.511836$ ， $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144} = 0.1936$ 。所以当测定了试样中的 Sm、Nd 同位素比值后就能按公式 (10) 算出年龄值来。

② 等时线年龄 与 Rb-Sr 等时线法一样，有全岩等时线和全岩—矿物等时线两种，但是所测定的年龄均为成岩年龄或测定对象的母物质年龄。其等时线年龄的计算公式是：

$$\begin{aligned} (\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144})_p &= (\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144})_i \\ &+ (\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144})_p (e^{\lambda t} - 1) \end{aligned} \quad (11)$$

式中 i 为初始值， P 为样品的测定值，在满足等时线要求以后，就可获得等时线的年龄。

(二) 测定方法的选择

上面我们分述了各种测年龄方法的适用范围和各种计算

年齡的方法。但是在適用範圍方面介紹得比較籠統，一種大的岩類包括許多岩石類型，而各種岩石類型由於成因不同和物質成分的不同就有不同的測定年齡的方法。再有，由於測定的目的不同，即解決地質問題的角度不同，選用測定方法也應不同，例如需獲知變質岩的原岩年齡和變質年齡，雖然同一種岩石類型，因為測定目的不同，就應採用不同的測定方法。為此，按不同岩類分述如下：

1. 沉積岩

對沉積岩的年代學研究主要是獲得沉積岩的成岩年齡和沉積年齡。而不同的岩石類型具有不同的測年方法，甚至有些岩石類型在目前的測試條件下，無法進行年齡的測定。

(1) 沉積的礫岩和砂岩

① 陸相的礫岩和砂岩 現在無法測定它們的成岩年齡。因為組成岩石的各種成分都是碎屑物質，它們來自不同的蝕源區，沒有沉積時形成的自生礦物，如果想追索陸源物質的年齡，如花崗岩礫石的年齡，則可從礫岩中選出同一種礫石，組合起來，選出其中的鈾-釷礦物（如銻石）作U-Pb樣品，如果花崗岩礫石中含有新鮮的角閃石或黑雲母，則可用K-Ar法測定它們的年齡。如果含有樹枝、骨骼等有機物質，則可用C¹⁴法測定它們的年齡。

② 海相沉積的砂岩和礫岩 若其中有海綠石的話，則可用K-Ar法或Rb-Sr法測定海綠石的沉積年齡。

(2) 火成碎屑岩

一般認為這類岩石中的碎屑是火山噴發物質在地表短距離搬運或者就地沉積的。火山物質有火山彈、晶屑、玻屑和火山灰。這些火山物質與岩石形成的時間差距很小，因此可視為沉積岩的形成時間，據此可取火山物質作為年齡樣品。

① 火山弹 由于火山弹是隐晶质岩石,因此可用 Rb-Sr 或 U-Pb 全岩等时线法和 K-Ar 全岩法获得火山弹的年龄。有条件的话也可从火山弹中选出锆石作 U-Pb 年龄或裂变径迹法年龄;

② 火山晶屑 火山晶屑中的长石和黑云母等可作 K-Ar 或 Rb-Sr 单矿物年龄样品。

③ 凝灰岩 凝灰岩中常赋存着火山作用形成的锆石。因此可从岩石中选出锆石,作 U-Pb 或裂变径迹法样品,注意!不要混入碎屑锆石。斑脱岩也属此例。

(3) 粘土岩

粘土岩的种类很多,对年龄有关的矿物主要是伊利石。

① 风化残积粘土岩 这种岩石的原岩年龄现有的方法还不能测定。如果为了获得风化作用的时间。则可采取风化粘土中的伊利石作 K-Ar 或 Rb-Sr 年龄测定。

② 机械沉积粘土岩 这种岩石中的云母类矿物大多来源于陆屑。因此不能测定岩石形成的年龄

③ 化学沉淀粘土岩 这种岩石大多为海相形成的,伊利石多为自生矿物,这样的泥质岩石和含有机质的黑色页岩可分别作 Rb-Sr 和 U-Pb 全岩等时线年龄样品,获得成岩年龄。

④ 石灰岩 纯粹的石灰岩不能用任何方法测定它的年龄。如果其中含有菱铁矿、贝壳、海绿石和伊利石,那末可用上述物质作为 Rb-Sr 等时线的成员,获得成岩-沉积的年龄。海绿石和伊利石单矿物也可作 K-Ar 和 Rb-Sr 样品,分别获得沉积和成岩年龄。同生的方铅矿、闪锌矿可用普通铅法测定其模式年龄。

⑤ 白云岩 纯粹的白云岩不能作任何方法的年龄样品,

如果含有不同程度的伊利石、同一层位中也产有石灰岩和贝壳等，那末也可用 Rb-Sr 全岩或全岩-矿物等时线法，求得成岩年龄。

同一层位的，由相变形成的海相泥岩、灰岩和白云岩及其它们过渡型岩石可以组成 Rb-Sr 全岩等时线样品。

⑥ 硅质岩 以硅质岩作 Rb-Sr 全岩等时线年龄样，还没有到报导。但碎屑石英可作 Rb-Sr 等时线样品倒有过报导（其年龄常常低于地层时代）。据此，用硅质岩作 Rb-Sr 年龄样品是有可能的。

⑦ 磷块岩 磷块岩是由各种微晶磷灰石包含少数其它矿物所组成的岩石，一般认为岩石中的磷灰石是自生矿物。因此，可以选出磷灰石单矿物作 U-Pb 样品，求得成岩年龄。

⑧ 第四纪沉积层 在第四纪沉积层中常常含有生物骨骼、植物、木炭和有机质粘土、甚致古代陶瓷，都可作 C^{14} 年龄样品，测定它们的沉积年龄。

2. 岩浆岩

(1) 基性-超基性岩

① 月岩和陨石 可用全岩或球粒作 Rb-Sr、U-Pb、Sm-Nd 和 $Ar^{40}-Ar^{39}$ 全岩或全岩-球粒等时线样品， $Ar^{40}-Ar^{39}$ 法还可测出热事件的历史。

② 超基性岩 测定超基性岩的年龄，目前看来 (i) 最好的方法是 Sm-Nd 全岩或全岩-矿物等时线法，如果能够满足 Rb-Sr 法条件的话，全岩 Rb-Sr 等时线法也是一种好方法，不过主要适用于古老的岩石，中-新生代的岩石则比较困难；(ii) 另外也可从超基性岩中选出铀钍单矿物，如磷灰石等，作 U-Pb 年龄样品，最好用一致曲线法处理；(iii) 未蚀变的橄榄石、辉石和金云母可作 K-Ar 年龄样品，不过这些样品

的年齡值常常只能起到參考作用。

③ 基性岩 一般可用全岩 Rb-Sr 法測定基性岩的成岩年齡，年青的玄武岩也可用全岩 K-Ar 法，並且常常得到滿意的結果。

(2) 酸性岩 (包括鹼性岩)

各種方法都可測定這類岩石的年齡：(i) 對於侵入岩和噴出岩來說，多用 Rb-Sr 全岩等時線、Rb-Sr 全岩-單礦物等時線和鈾鉛單礦物 U-Pb 法或鈾鉛單礦物一致曲線法，以求得成岩年齡和熱事件或變質年齡。少數情況下也可用 Sm-Rd、U-Pb 和 Pb-Pb 全岩等時線法，不過它們多用於古老的岩石，這類岩石中普遍含有雲母類、長石類和角閃石等礦物，它們是很好的 K-Ar 和 Rb-Sr 法的年齡礦物；(ii) 對於 K-Ar 全岩樣品，粗粒和中粒結構的岩石常常得到比單礦物更年青的年齡值，最好不要採用，細晶和微晶結構的全岩 K-Ar 樣品，效果較為好些，但也常常得不到成岩年齡。總之，全岩的 K-Ar 年齡一般情況下效果不理想；(iii) 對於偉晶岩來說，由於單礦物容易獲取，常用各種單礦物分別進行 K-Ar、Rb-Sr 和 U-Pb 法年齡測定；(iv) 對沒有受過後期熱事件影響的岩石（年青的岩石更具有這方面的條件），可應用裂變徑跡法則定成岩年齡。

如上所述，這類岩石可用多種方法測定它們的成岩年齡和變質年齡或熱事件的年齡，選用那一種方法既能達到地質應用目的，又能節省時間和經費，這需要視具體的地質情況而定。

3. 區域變質岩

區域變質岩的種類很多，變質程度和性質也各不一致。這些都給年代學研究工作帶來了困難，但是也有許多方法能

够有效地研究这类岩石的年代学问题

对区域变质岩的年代学研究主要有两个内容：一是研究它们的成岩的历史，二是研究它们的变质历史或热事件历史，对于前者来说，最主要的前提是变质前的原岩中 Sr、Pb 等子体元素达到了均匀化。

区域变质岩按其变质程度和矿物相，大体可分为三类：绿片岩相，角闪岩相和麻粒岩相，这三种岩相的岩石，其原岩都可由沉积岩，也可由基性-超基性岩变成。对岩浆岩的原岩来说，一般都认为在岩浆中同位素组成是均匀的。但对沉积岩的原岩来说，则不完全如此，这就使年代学的研究带来了复杂性。另外正变质岩和付变质岩也常常难以区分，因此对变质岩的研究较岩浆岩和沉积岩要困难得多。在实际工作中样品最好采于同一地层层位、变质最浅的岩石作为年龄试样。

为了研究变质岩原岩的年龄，目前一般都采用 Rb-Sr、Sm-Nd、Pb-Pb 和 U-Pb 全岩等时线法，对变质较轻的岩石来说，如果岩石中还保留着原岩浆作用时形成的铀钍矿物。如锆石、磷灰石等则可从岩石中把它们选出来，作 U-Pb 一致曲线法年龄样品，其上交点是矿物的形成年龄，下交点是矿物的热事件年龄，对于副片麻岩和花岗岩中的碎屑锆石来说，可以把它们选出来单独进行测定，可能会出现几种情况：(i) 样品点不构成直线，说明碎屑锆石来源于不同时代的原岩；(ii) 如果样品点能够大致联成一条直线，虽然相关系数较差，不一致线的上交点的年龄基本上可以反映原岩的近视年龄；(iii) 如果样品点构成线性很好的直线，上交点的年龄可能反映母岩的年龄，其碎屑锆石可能来源于同一母岩。

应当提醒：复杂的变质作用常常使放射性元素的同位素

子体或母体发生迁移，使原岩造成开放系统。因此，即使上面提供的几种方法也不一定都能达到地质应用的目的，甚致得不到等时线的年龄数据，这种现象也是常见的。

为了研究变质岩的变质年龄，可以采用全岩-矿物 Rb-Sr 等时线法，铀钍矿物 U-Pb 一致曲线法，和变质矿物，如角闪石、黑云母、白云母等 K-Ar 法和 Rb-Sr 法。变质岩的全岩样品，从许多已测定的资料统计证明它们是不宜作年龄测定对象的，应当提醒注意的是，变质岩地区的 K-Ar 年龄能否都可视为变质年龄？应当慎重对待，实际上有许多是表观年表。

4. 交代岩或岩浆期后高温气液交代花岗岩类

在这类岩石，主要是酸性-偏碱性花岗岩体的顶部，或向上凸起部位和其衍生的脉岩中常常发生很强的钠长石化，云英岩化和萤石化等现象。其结果，黑云母逐渐变为黑锂云母，锂向云母和绿泥石等；普通锆石变为富铀的水锆石或曲晶石等，用这种单矿物作 K-Ar、Rb-Sr 和 U-Pb 年龄样品，可能反映的是蚀变作用的年龄，甚致是表观年龄（没有年代学的意义），而不能获得岩石的形成年龄，选用 Rb-Sr 全岩等时线法和铀钍矿物一致曲线法，可以获得成岩年龄。

5. 矿床

矿床类型很多，按其成因和产状的不同，采用不同的测定年龄方法。

(1) 产于地层中的同生整合矿床，可按上述测定沉积岩年龄的各种方法中选用。

(2) 产于岩浆岩中、并与岩浆岩有成因关系的矿床，按岩浆岩年代学方法进行。

(3) 对不整合矿床，如(i)砂卡岩矿床，可选出其中

的金云母、黑云母等作K-Ar或Rb-Sr单矿年龄样品,石榴石单矿物做U-Pb年龄样品;(ii)对铅锌矿床,常用方铅矿、闪锌矿等单矿物作普通铅法年龄。

(三) 采样技术和样品要求

为了达到地质应用的目的,正确的采样和样品处理是十分重要的。上面介绍了各种岩石类型的测定年龄方法,但是要达到目的,不论是野外采样和室内样品处理都有许多具体的技术问题,这些问题都要有正确的认识才行。

1. 区域地质的研究

要从宏观上了解区域地质背景,知道工作地区的构造运动、岩浆活动和其它热事件的记录,这样有助于对采样地段的地质情况的了解和年龄数据在区域上的解释。

2. 取样地段的地质研究

正确的采样是年龄工作的关键。所谓正确的采样是指在采样方法上满足了采样的目的和要求。在一个地质体的各个地段、它所反映的地质作用常常是不同的,如果在满足不了采样目的的地段采集了样品。那末,这种采样的方法显然是错误的。例如某个花岗岩体,一部分是正常的,另一部分是动力变质带,如果为了研究花岗岩的成岩年龄,应在正常花岗岩部分取样;如果为了研究动力变质带形成的时间,则应在动力变质带中选取动力变质作用时形成的矿物,作年龄样品。总之,采样目的和测定对象之间应相一致。要达到这个要求,一定要对采样地段的地质作详细研究,在这基础上进行采样。

对于测定成岩年龄的样品,一定要避开各种后期地质作

用影响，方能采样。其影响因素大致有：(i)后期侵入体的影响；(ii)断裂作用；(iii)热液蚀变作用；(iv)风化作用和地表水或地下水径流作用；(v)对变质岩来说，最好选择变质作用比较浅和变质过程比较简单的地段采样。

3. 各种测定方法的采样技术和样品要求

各种测定方法的年龄样品，大致可分为三类：单矿物样品，一致曲线样品和等时线样品，但对各种测定方法来说，各有其自己的特殊性，相应的有不同的要求。

(1) 单矿物样品

按不同的测定方法分述如下：

① K-Ar法样品

(i) 采样应注意的问题 由于 Ar 以气态赋存在矿物的晶格之间，它很易被热事件影响而逸出，所以采样时一定要注意排除有各种因素影响的地段，然后采集样品。

(ii) 要加强对测定矿物的研究 黑云母常被绿泥石化，三斜晶系的钾长石常被泥化，角闪石常被纤闪石化、绿泥石化、辉石也很少有保持不变蚀变的，这些矿物的蚀变作用不强的情况下，往往难以被肉眼鉴定出来，可是这些蚀变，却严重地影响了 Ar 的保存性、导致年龄值的偏低。出现上述蚀变情况。就不能作为年龄样品了，而改用其它的测定方法，注意透长石是一种很理想的 K-Ar 年龄矿物；新生代的各种长石（包括斜长石）云母和角闪石都是很好的 K-Ar 法测定对象。

(iii) 测定对象 按目前常用的有：黑云母、白云母、铁锂云母、金云母，单斜晶系钾长石、角闪石、辉石、玻璃、玄武岩、微晶或隐晶质全岩、海绿石、伊利石和霞石等等。

(iv) 样品的重量 样品的重量如下表所示：

时 代	K-Ar体积法	K-Ar稀释法	Ar ⁴⁰ -Ar ³⁹ 法
太 古 代	3—4 克	0.5 克	0.5 克
元 古 代	5—6 克	1 克	1.5 克
古 生 代	10—15 克	2 克	1.5 克
中 生 代	20—30 克	2 克	0.5 克
新 生 代	>10 克	2 克	0.5 克

注：以云母样品为标准，角闪石中K含量很低，样品要相应的增加。

(v) 样品粒径 一般来说都不应小于0.25毫米，伟晶岩中矿物晶质很大，尤其是白云母，因此要把它剪成宽不大于5毫米的细条。

(vi) 样品纯度 一般都要要求在98%以上，对于Ar⁴⁰-Ar³⁹法来说应达到100%，而且不应有含钾矿物的包体存在。

(vii) 样品的加工 样品要从新鲜岩石中选出，选矿流程中不能用酸和碱处理，在样品破碎到一定粒度后，可用磁选、电磁选、重选或浮选，选出的矿物在双目显微镜下挑纯，烘干样品最好在日光下晒，若用烘箱的话，其温度要控制下100℃以下。

② Rb-Sr 法样品

Rb-Sr法样品的采样技术和样品加工技术与K-Ar法相同之处，这里不再赘述，而不同之点有：

(i) 测定对象 计有云母类矿物，钾长石、天河石、铯榴石、海绿石和磷灰石等。

(ii) 样品纯度和重量 纯度98%以上，重1克。

③ U-Th-Pb 法样品

(i) 测定对象及样品重量 常用的测定对象和试样重

量如下：

矿物名称	重量 (克)	矿物名称	重量 (克)	矿物名称	重量 (克)
晶质铀矿	0.5	锆石	1	磷灰石	2
钍铀矿	0.5	独居石	1	钾石	2
钍石	0.5	榍石	1		
		磷钇矿	1		
		萤石	1		
		黑稀金矿	1		

注：以中生代样品为例

(ii) 样品的处理和纯度 从新鲜岩石 1 (在没有时也从半风化岩石) 中选取锆石或其它铀钍矿物, 用重选、重液选、介电选或电磁选等办法所选出的矿物, 再在双目显微镜下进行检查或精选, 使样品的纯度在98%以上。注意: (i) 绝对不能混进含普通铅的矿物, 如方铅矿等于试样中; (ii) 碎样间一定要清洁、碎样的机械一定要清洗得十分干净, 不能有其它物质混入样品中、其它流程也都应如此, 这些都是为了防止铅同位素污染。

在一个试样中常常可以看到几种共生的铀钍矿物, 尤其是花岗质岩石中更是如此, 单就锆石来说, 也有很大的区别: 如不同的世代, 不同的物性、不同的色调、不同的晶形 (或外形) 和不同的粒度等等。各种不同的锆石反映了它们形成时的物理化学环境的差异, 和形成时间上的差异。因此, 最好把它们分开来、单独测定。若混在一起, 所得到的年龄可能是它们的平均年龄, 年龄误差也较大些, 也可能是造成四组年龄不一致的原因之一。

(2) 全岩等时线样品

前面已经提到，各种测定年龄的方法差不多都能用等时线法来计算年龄，而且必须满足四个条件。那末在采样时应注意什么呢？前面只是原则上的提到。这里具体地作如下介绍：

① 样品的采集

样品的采集都要从满足等时线的四个条件出发，具体来说：

(i) 被测定的岩石必须是同时形成的。这对于不同的岩石来说是有区别的。对于侵入岩，大岩体的边缘部位和中心部位不是同时形成的，这样样品应按岩相带来取较好，以便缩小样品间的时距，小岩体就不存在这个问题了。对于地层，如沉积岩、变质岩和火山岩，一个组的岩层可能很薄，也可能厚达数百公尺，甚至千余公尺。对于很厚的岩层，其形成时间可能延续较长，因此样品不要按厚度方向去采，沿着走向，在一定厚度范围内采集。当然很薄的岩层就不存在这问题了。

(ii) 成岩矿的物质中，Sr、Pb 等子体同位素一定要达到均匀化，被测定的岩石有相同的同位素组成的初始值。为了满足这条要求，采样时要注意：对于花岗质岩石的侵入岩，要注意从岩石类型上划别一个岩体的岩石均匀化程度，有混染作用的花岗岩，在一个岩体中常常不止一种岩石类型，这种现象清楚地反映出岩浆成分没有达到均匀化。同位素组成也可能没有达到均匀化，采样时就要注意。对均质的花岗岩来说，就不存在这个问题；对海相沉积岩，如果成岩物质是与某一地质时期的海水达到平衡后形成的，这样就满足了要求。如果样品中混有陆屑成分，就会使本来与海水同位素组

成相一致的岩石同位素组成变成不一致，所以采样时要排除含有陆屑成分的样品；对于变质岩，如果变质以前的原岩达到 Sr、Pb 等同位素均匀化，有了先天之足，在变质作用时没有发生同位素的迁移。那末被测定的岩石同位素组成也应该是相的。问题是在于多数情况下很难制定变质前的原岩是否达到 Rb、Pb 等同位素子体的均匀化，以及变质作用过程中，特别是多次的和深变质的岩石能否达 Rb、Pb 等均匀化？都是需仔细研究的问题。在实际工作中为了尽可能采集符合 Rb、Pb 等均匀化的岩石标本，可选择变质较浅的地段，或者采集范围尽可能小一些。还有，不同成因的变质岩，如斜长角闪岩、角闪岩和斜长角闪片岩等要确定它们是基性岩变质而成的，还是沉积岩变质而成的？切不可将不同成因的和不同初始值的岩石置于一组等时线样品中。

(iii) 所有的样品自形成以后到现在一直保持被测定元素的化学封闭体系，也就是说，没有发生同位素子体和母体的加入和丢失。为了满足这个要求，采样时避开有后期地质作用的地段。象各种热力作用、交代作用、淋滤作用和风化作用等地段不能采样。

(iv) 所有的样品应有不同的 Rb/Sr 比值或 U/Pb 比值。这是很重要的一条原则，否则不能够成一条直线。一条理想的等时线表现在各样品点均匀地散布在斜率直线上，既有紧靠 y 轴的点，也有远离 xy 轴的点，如何满足这个要求呢？以 Rb-Sr 全岩等时线为例：

我们知道，象角闪石、斜长石和磷灰石等是贫铷的矿物，白云母和钾长石是富铷的矿物。那末按它们在岩石中含量的变化，就会有不同的 Rb/Sr 比值，野外就根据这些矿物标法来采集样品，但是较多的情况下，肉眼是很难区别的，这样

只好按照一定的距离和一定的方位采样。因为一组等时线需要由10个样品组成，所以样品要多采一些，以备剔除之用。

Rb-Sr 全岩等时线还有一个要求，就是某一地质时期应该有相应的 Rb/Sr 比值，才能满足测定的要求，具体地说，要求试样的 Sr^{87}/Sr^{86} 比值等于 0.8。这样使得 $Sr^{87}/Sr^{86}_{(t)} - Sr^{87}/Sr^{86}_{(0)} \leq 0.1$ 。满足纵座标的最低 Sr^{87}/Sr^{86} 的要求。根据计算公式：

$$Rb/Sr \cdot t \leq 2.5 \times 10^3 \quad (12)$$

从公式(12)及按公式所作的图(图5)就可以看出，1亿年的样品要求 Rb/Sr 比值 ≥ 25 。这种要求对于云母类矿物和酸性岩能够达到；对于基性岩就比较困难。同时也要视质谱计的

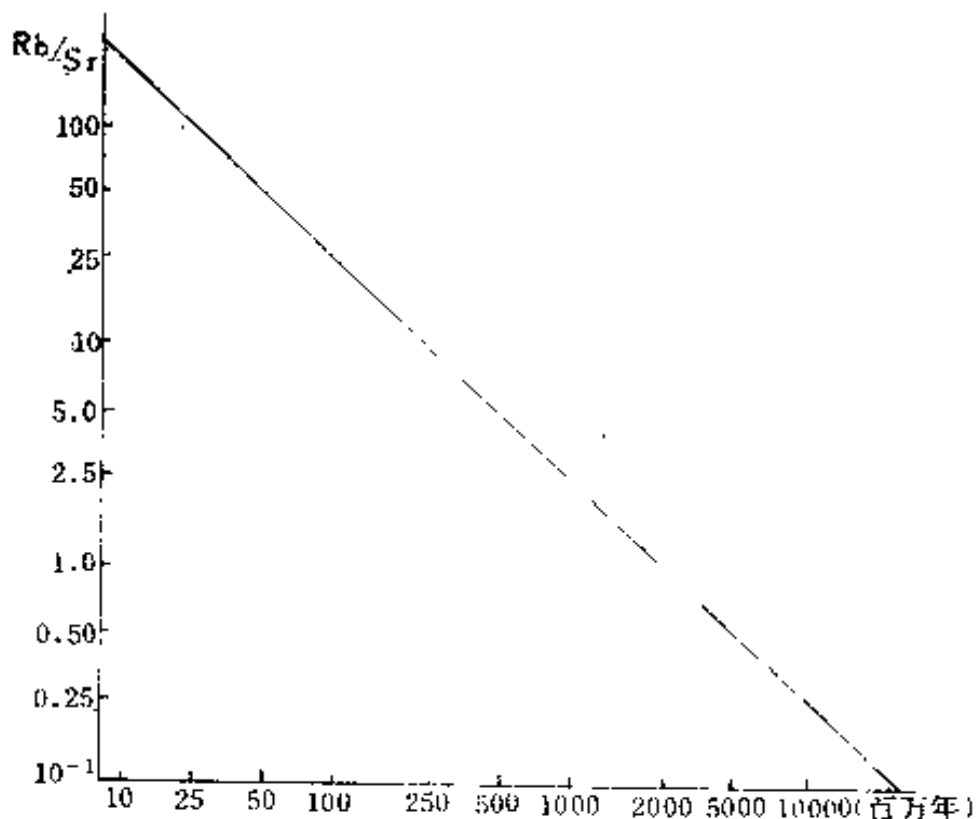


图 5 满足 $Sr^{87}/Sr^{86} = 0.8$ 所要求的 Rb/Sr 比和样品与年龄之间的函数关系图

据 D. 约克, R. M. 法夸尔 (1972)

测定精度而定。不过这种尺度对采样来说还是有用的。

Pb-Pb和U-Pb等时线样品的采样原理与Rb-Sr等时线基本相同，这里不再重述。

② 样品的重量和处理

等时线岩石样品的重量现在没有统一的规定。如果岩石的结构、构造单一、矿物成分均匀，一个样品重2公斤就够了，否则需要4公斤，甚至更多一些。样品一定要新鲜，并清洗掉表面沾污的其他物质，然后，破碎并缩分至50克左右。用玛瑙钵研磨至200目，从中取出一部分样品用x荧光或原子吸收光谱测定Rb和Sr的含量；U-Pb或Pb-Pb等时线样，则用化学分析方法对U和Pb进行定量分析。这一步测定，我们称为草测，其目的是根据样品中欲测定样品的含量，及其Rb/Sr、U/Pb比值，选择既有最低点，又有最高点和不同比值的样品点，按一般等时线要求选定10个样品，或更多一些，作为一组等时线年龄样品（其余的样品则被剔除），连同已研磨好的样品和岩石标本和已测定的Rb、Sr或U、Pb的数据一起送到测定单位。还需要注意的是：(i)碎样室要十分清洁，碎样机械和磨样的研钵都要清洗十分干净。处理一个样品，清洗一次，千万不能被其它物质混入或沾污；(ii)样品草测最好送样单位自行测定，以便及时选好样品。若有困难也可委托测定单位测定。

(3) 全岩—矿物等时线样品

这方法通常用于Rb-Sr法和Sm-Nd法。采样技术和样品要求与Rb-Sr全岩等时线法基本相同。所不同的是单矿物选取要采岩石大样。对Rb-Sr全岩—矿物等时线来说，从一个岩石大样中选出钾长石、斜长石、黑云母、白云母、角闪石和磷灰石等单矿物再加上全岩，作为一组等时线样品。有些岩

石选不齐上述矿物，那只好从实际去发，但不应少于3个样品。点越少，误差越大。全岩样品要求同上所述，单矿物样品的纯度要98%以上，重1克。这种等时线样品不需要进行Rb、Sr 举测。

(4) 铀钍矿物一致曲线样品

这种样品有三种形式：

① 由多种铀钍单矿物组成 一般由锆石、磷灰石、独居石、褐帘石和其它铀钍矿物作为样品，由这些样品组成不一致线，求得一致曲线年龄；

② 由单一矿物组成 例如锆石，可按其磁性、粒度、晶形、颜色等不同分成若干分，作为不一致线样品的成员；

③ 由上述两种形式混合组成 铀钍单矿物样品的采集和处理前面已经叙述过了，这里不再重述。这里要再一次提出注意的是：

(i) 如果在花岗岩和各种混合岩中，看到有浑圆的锆石（有的时候这种锆石表面具毛玻璃状，则可判它为碎屑锆石；有的则不具毛玻璃状和自形晶很好的锆石。就应该把它们分开来、单独测定。如果想知道母物质的时代，就测定碎屑锆石的年龄，一致曲线的上交点的年龄能近似地反映碎屑锆石的形成年龄；如果想获得自形晶锆石的年龄，那末就测定它们，上交点的年龄就代表成岩年龄，下交点的年龄为成岩石热事件的年龄或变质作用时间的年龄。如果把上述两种不同成因的锆石混为一个样品，那末所测定的年龄可能没有地质意义。

但是实际情况还可能更复杂。有的资料表明：碎屑锆石和自形晶锆石同处于不一致线上。对这种现象解释为变质作用时彻底地改造结果；自形的新生锆石中含有继承铅的存在

(继承铅的存在可能与继承锆石有关), 就扰乱了一致曲线的图案。还有其它一些现象。举这些例子是想引起对矿物研究的重视。如果我们做了详细的岩石矿物工作, 针对具体的情况来选送样品, 就更能够达到地质应用的目的。

(ii) 对于各种变粒岩, 变粒岩的变质程度是不等的, 在有些类型的变粒中大量的是碎屑锆石, 它们是不能反映变粒岩的成岩时间的。至于碎屑锆石能否获得一致曲线年龄, 也不能断言, 因为如果碎屑锆石来源很复杂, 就会得不到一致曲线的年龄。

(iii) 值得注意, 一些资料表明独居石比锆石有更好的保持 U-Pb 封闭体系的能力, 在一致曲线图上锆石位于不一致线上, 而独居石则位于一致曲线上, 借此可判别锆石一致曲线的年龄意义。这就要求在采用一致曲线法的时候尽可能同时选出独居石, 作为一致曲线样品的得力成员。

关于单矿物样品的处理等问题, 在单矿物样品一节已经介绍了, 这里从略。

二、稳定同位素样品

目前, 在国内外应用于地质上的稳定同位素主要有氧、氢、硫、碳和铅。这些稳定同位素组成特征对于研究成岩、成矿的物理化学条件、探讨岩石、矿床成因、物质来源以及古温度等方面都有重要意义, 因此被广泛地利用。这里, 针对它们的各自特点, 分述如下:

(一) 氧同位素样品

1. 氧同位素组成的表示法

一般以 O^{18}/O^{16} 和 $\delta O^{18}\%$ 来表示, 后者最通用, 其含义是测定样品同标准样差值与标准样品相比的千分差, 其公式是:

$$\delta O^{18}_{\text{样品}} = \frac{O^{18}/O^{16}(\text{样品}) - O^{18}/O^{16}(\text{标准})}{O^{18}/O^{16}(\text{标准})} \times 1000\% \quad (13)$$

目前国际通用的标准是平均大洋海水 (SMOW), 其 $O^{18}/O^{16} = 19972 \times 10^{-6}$ 和 2005.20 ± 0.45 (Baertschi, 1976)。
 $\delta O^{18}\% = 0$ 。

对于碳酸盐及其包体 CO_2 , 也有用碳的国际标准 PDB 的。其 $\delta O^{18}_{\text{PDB}} = 0$, O^{18}/O^{16} 为 415.80×10^5 。

从 PDB 标准换算成 SMOW 标准可根据公式:

$$\delta O^{18}_{(\%) \text{ 样品 - SMOW}} = 1.0365 \times \delta O^{18}_{\text{C}(\text{样品 - PDB})} + 30.5 \quad (14)$$

式中 $\delta O_{C}^{18}(\text{样品}-PDB)$ 表示全碳酸盐氧的 δ 值。

2. 氧同位素的地质应用

根据目前的资料主要应用在以下几个方面：

(1) 测定成岩温度，也称为同位素交换平衡温度，包括两种方法：

① 外部计温法 这种方法测定温度的范围在 200—700 °C。是根据岩石中的矿物和水之间氧同位素达到交换平衡的基础上建立的，其温度的计算公式：

$$1000\ln\alpha_{\text{矿物-水}} = A \times 10^6 \times T^{-2} \pm B \quad (15)$$

式中 α 为各种矿物和水之间的分馏系数； $1000\ln\alpha_{\text{矿物-水}}$ 近似于被测定矿物和水之间的 $\delta O^{18}\%$ 的差值； A 是斜率； B 是分馏系数斜率的截距，在一个公式中它是常数，但是不同的实验者有不同的值， T 是绝对温度。

当我们测定了矿物的 $\delta O^{18}\%$ 值和矿物液-气态包体中 H_2O 的 $\delta O^{18}\%$ 值就可以按公式(15)求得矿物-水的氧同位素平衡温度，进而推定岩石的形成温度。在实际工作中，一些作者已按公式编制了图表，只要查表就可以得到温度值，查阅参考资料^[3,4,13]。

那么，有那些矿物-水可作温度计呢？根据现有的实验资料综合于表 1。

测定表 1 中所列的含氧矿物样品，其重量为 0.5 克，矿物的粒径在 0.5 毫米左右，纯度 98% 以上。

② 内部计温法 这种方法与外部计温法的原理是相同的，不同的是利用共生氧化物之间氧同位素交换平衡的原理。这是最常用的一种计温法，它比外部计温法更易满足采样和测定条件。其计算公式是：

$$1000\ln\alpha = A \times 10^6 \times T^{-2} \pm B \quad (16)$$

实验测出的一些矿物—水的氧同位素分馏系数与温度之间关系

表1

矿物—水	关系式	资料来源	备注
石英—水	$1000\ln\alpha = 3.26 \times 10^6 T^{-2} - 2.98$	贝克尔 1976	
石英—水	$1000\ln\alpha = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 3.10$	克莱顿、奥尼尔 1972	200—500°C
石英—水	$1000\ln\alpha = 2.51 \times 10^6 T^{-2} - 1.95$	克莱顿、奥尼尔 1972	500—750°C
白云母—水	$1000\ln\alpha = 2.38 \times 10^6 T^{-2} - 3.85$	奥尼尔、泰勒 1969	
碱性长石—水	$1000\ln\alpha = 2.91 \times 10^6 T^{-2} - 3.41$	奥尼尔、泰勒 1967	
钙长石—水	$1000\ln\alpha = 2.51 \times 10^6 T^{-2} - 3.82$	奥尼尔、泰勒 1967	
方解石—水	$1000\ln\alpha = 2.78 \times 10^6 T^{-2} - 3.39$	奥尼尔等 1969	
白云石—水	$1000\ln\alpha = 3.2 \times 10^6 T^{-2} - 2.0$	诺斯罗普、克莱顿 1966	
白云石—水	$1000\ln\alpha = 3.08 \times 10^6 T^{-2} - 3.24$	麦的赫斯 1977	
重晶石—水	$1000\ln\alpha = 3.01 \times 10^6 T^{-2} - 7.3 \pm 0.1$	日下部、罗宾逊 1977	110—350°C
磁铁矿—水	$1000\ln\alpha = -1.60 \times 10^7 T^{-2} - 3.61$	伯顿1972 安德逊1971	700—800°C
赤铁矿—水	$1000\ln\alpha = 0.75 \times 10^6 T^{-2} - 8.0 \pm 1.0$	奥尼尔 1966	<100°C
重晶石—水	$1000\ln\alpha = 2.57 \times 10^6 T^{-2} - 4.73$	奥尼尔 1969	
黑钨矿—水	$1000\ln\alpha = 3.0 \times 10^6 T^{-2} - 9.9$	兰蒂斯、拉尹 1974	
燧石—水	$1000\ln\alpha = 3.09 \times 10^6 T^{-2} - 3.29$	奥斯克瓦里克佩里 1976	
金红石—水	$1000\ln\alpha = -4.1 \times 10^6 T^{-2} + 0.96$	安迪、加用克 1974	575—775°C
磁铁矿—水	$1000\ln\alpha = -1.47 \times 10^7 T^{-2} - 3.70$	伯廷加 1973	500—800°C
菱铁矿—水	$1000\ln\alpha = 2.88 \times 10^6 T^{-2} - 2.77$	贝克尔 1972	
硬石膏—水	$1000\ln\alpha = 3.21 \times 10^6 T^{-2} - 5.22$	Kucakabe 等 1979	
重晶石—水	$1000\ln\alpha = 3.01 \times 10^6 T^{-2} - 7.30$	Kucakabe 等 1979	

与公式(15)一样, A 和 B 值都是常数, 但是各家测定结果略有差异, 已知的计温矿物对列于表2。

样品采集时需注意: (i) 所采的矿物对一定要达到氧同位素交换平衡, 因此样品要采于同一岩石或同一矿石和同一世代相邻矿物; (ii) 所测定的矿物在它们形成以后始终保持原来的同位素组成, 即保持了一个封闭系统, 为了满足这个条件, 样品应排除热事件的影响和蚀变、交代作用的影响; (iii) 在采样方法上最好紧挨两共生矿物接触面等距离用钻微孔的办法来获取样品。

每个矿物样品重0.2克, 纯度98%以上。

③ 生物贝壳和碳酸盐古温度测定

(i) 测定年龄范围 就其范围来说, 可测定新生代到古生代, 但主要是应用于新生代;

(ii) 测定古温度有两种方法, 相应地有两个计算公式^①:

$$t^{\circ}\text{C} = 14.8 - 5.41 \times \delta\text{O}^{18}\text{‰}_{\text{(样品)}} \quad (17)$$

公式(17)是爱泼斯坦提出, 其误差为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

$$t^{\circ}\text{C} = 16.9 - 4.2(\delta c - \delta w) + 0.13(\delta c - \delta w)^2 \quad (18)$$

公式(18)是据克雷格(1963)的资料, 式中 δc 为碳酸盐壳层与100%磷酸在 25°C 时反应所产生的 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, δw 是 25°C 时与海水相平衡的 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

上述两个公式中, 公式(17)比较简单, 直接测定化石贝壳层的 $\delta^{18}\text{O}$ 值后, 就可以计算温度; 公式(18)需要加上海水

① I. M. Mccrea(1950)提出过两个计算式:

$$t^{\circ}\text{C} = 16.0 - 5.17\Delta\text{O}^{18} + 0.092(\Delta\text{O}^{18})^2$$

$$t^{\circ}\text{C} = 18 - 5.44\Delta\text{O}^{18} \quad (\text{当参照气体与标准的差为}0.9\text{‰时})$$

实验测定的一些矿物对氧同位素分馏系数与温度之间关系

表 2

矿 物 对	关 系 式	资 料 来 源	备 注
石英—长石	$1000 \ln \alpha = (0.97 + 1.04\beta) \times 10^6 T^{-2}$	贾维约 1977	
石英—辉石	$1000 \ln \alpha = 2.75 \times 10^6 T^{-2}$	贾维约 1977	
石英—橄榄石	$1000 \ln \alpha = 3.91 \times 10^6 T^{-2}$	贾维约 1977	
石英—角闪石	$1000 \ln \alpha = 3.15 \times 10^6 T^{-2} - 0.30$	贾维约 1977	
石英—白云母	$1000 \ln \alpha = 2.2 \times 10^6 T^{-2} - 0.60$	贾维约 1977	
石英—黑云母	$1000 \ln \alpha = 3.59 \times 10^6 T^{-2} - 0.60$	贾维约 1977	
石英—磁铁矿	$1000 \ln \alpha = 5.57 \times 10^6 T^{-2}$	贾维约 1977	
石英—钛铁矿	$1000 \ln \alpha = 5.29 \times 10^6 T^{-2}$	贾维约 1977	
石英—石榴石	$1000 \ln \alpha = 2.88 \times 10^6 T^{-2}$	贾维约 1977	
石英—绿泥石	$1000 \ln \alpha = 5.44 \times 10^6 T^{-2} - 1.63$	贾维约 1977	
石英—蛇纹石	$1000 \ln \alpha = 5.44 \times 10^6 T^{-2} - 1.63$	贾维约 1977	
石英—方解石	$1000 \ln \alpha = 0.6 \times 10^6 T^{-2}$	贾维约 1977	
钠长石—钙长石	$1000 \ln \alpha = 1.08 \times 10^6 T^{-2}$	克莱顿 1972	
斜长石—辉石	$1000 \ln \alpha = 1.17 \times 10^6 T^{-2}$	奥努玛等 1972	
斜长石—磁铁矿	$1000 \ln \alpha = (4.72 - 1.19\beta) \times 10^6 T^{-2}$	克莱顿 1972	
白云母—方解石	$1000 \ln \alpha = 0.56 \times 10^6 T^{-2} + 0.42$	安德逊 1971	
白云母—方解石	$1000 \ln \alpha = 0.5 \times 10^6 T^{-2}$	奥尼尔 1966	300—510°C
石英—磁铁矿	$1000 \ln \alpha = 4.92 \times 10^6 T^{-2} + 1.45$	Shick 等 1974	500—700°C
石英—磁铁矿	$1000 \ln \alpha = 5.20 \times 10^6 T^{-2}$	Shick 等 1974	200—500°C
白云石—方解石	$1000 \ln \alpha = 0.28 \times 10^6 T^{-2} - 0.18$	Mathews 1977	

• β 为斜长石中钙长石的克分子数

的因素。不过，自寒武纪到现在海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化很小。因此，通过实验，这样也可把 δw 作为常数，只有 δc 一个变量，应用也较方便。

在对海水古温度样品采集时要注意：(i) 有些生物贝壳常常没有与海水达到平衡，如棘皮动物、海百合等。而腕足类和软体动物的贝壳能与海水达到平衡，是采样的对象。(ii) 有些生物可生活在冷暖不同的环境中，这样一个贝壳的不同壳层有不同的 $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 比值，就整个贝壳来说，不能作试样，如鹦鹉螺等。据此可知，要选择那些适应生活温度较窄的生物，用它们的贝壳作试验。(iii) 要使所测定的化石贝壳保持了氧同位素的封闭系统。为此，试样应该是新鲜的，没有与外界地壳水发生过淋滤和交换作用，也要排除热作用的影响。那种交代作用或重结晶作用的贝壳也不能作试样。

每个试样重 0.5 克，纯度 98% 以上。

④ 深海燧石的古温度测定 通过燧石可以测定当时海底的古温度，但由于燧石形成后抵抗海水交换能力比碳酸盐化石要强，因此它反映时间范围也要长些。所以其温度的精度比贝壳计温法要低。它的计算公式是：

$$1000\ln\alpha = 3.09 \times 10^6 \times T^{-2} - 3.29 \quad (19)$$

试样重 0.2 克，纯度 98% 以上。

(2) 测定岩石的物质来源

地壳中各种岩石的成因和物质来源，有的是清楚的，如沉积岩和一部分超基性岩以及由这些岩石所形成的变质岩，但是对于花岗质岩石来说，其成因或物质来源问题比较复杂，已争论了很长时间。氧同位素组成的变化，提供了很有意义的判别标志。

泰勒 (1968) 对花岗质岩石, 按其 $\delta^{18}\text{O}$ 值的不同分为五组:

最高组(HH): $\delta^{18}\text{O} \geq 10.3\text{‰}$

高组(H₂): $\delta^{18}\text{O} 8.4 \sim 10.2\text{‰}$

中组(I): $\delta^{18}\text{O} 7.0 \sim 7.7\text{‰}$

低组(L): $\delta^{18}\text{O} 5.5 \sim 6.9\text{‰}$

最低组(LL): $\delta^{18}\text{O} < 5.5\text{‰}$

泰勒认为, 地幔不可能提供高 $\delta^{18}\text{O}$ 的物质。所以他认为 HH 型和 H 型岩石的母物质主要来源于地壳。最低组的岩石, 主要是花岗斑岩和浅成花岗岩, 其 $\delta^{18}\text{O}$ 低的原因是岩石与循环的地下雨水之间进行了氧同位素交换的结果。

Chappel 和 White (1974) 研究了澳大利亚的古生代花岗质岩石。在进行氧同位素研究的同时也作了锶同位素测定, 发现了两种不同的氧和锶同位素组成的岩石。据此, 他们划分为 I 型和 S 型两类。

$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	I 型	S 型
全岩 $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	7.9—9.4	9.9—10.5
石英 $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	9.12—10.5	11.11—12.58
黑云母 $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	3.04—3.99	5.61—6.09
全岩 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ (初始)	0.704—0.706	0.710—0.716

作者认为, I 型花岗质岩石的母物质是地幔物质衍生的。S 型是地壳硅铝质物质局部融熔的产物。

借助于上述研究成果, 现在已比较普遍地应用于花岗岩成因和物质来源的研究了, 采集这种样品需要注意: (i) 岩石一定要新鲜和正常, 受过后期热作用和蚀变交代作用的不

能用。(ii)为了鉴别岩石是否正常,要先选出石英、钾长石、黑云母和磁铁矿等矿物,分别对它们进行 δO^{18} 测定。因为正常的花岗岩浆中矿物晶出是有先后顺序的,矿物中的 δO^{18} 量也随之而产生相应的变化。这种变化反映了氧同位素之间的交换达到了平衡。一般的 δO^{18} 的变化序列是:石英(8.9—10.3)→碱长石(7.0—9.1)→斜长石(6.5—9.3)→白云母→角闪石(5.9—6.9)→黑云母(4.4—6.6)→磁铁矿(1.0—3.0)。各矿物之间的 δO^{18} 差值在1.5左右。如果上述几个单矿物之间的 δO^{18} 值是正常的序列,说明岩石保持氧同位素的封闭系统,可作试样,如果是相反的情况,或 δO^{18} 值在矿物间相差很大,说明这些矿物曾经历了开放系统,这种岩石就不能作试样。通常用共生的石英和长石的 δO^{18} 差值小于2米判别有无后期变化。若小于2,说明岩石没有受过后期变化,代表原岩的氧同位素组成。

单矿物样品重0.3克左右,纯度98%以上,粒径 <0.3 毫米。

岩石样品的重量要视岩石变化情况而定,使试样有代表性,对于成分均匀的岩石用500—1000克全岩,对成分不均匀的岩石用1000—2000克全岩。碎到毫米级后缩分,试样重量1克左右,并研磨至200目。

另外,对于玄武岩来说,在正常情况下全岩的 $\delta O^{18}\%$ 值变化范围很小,在5.5—7.4之间,若有大陆物质的加入,则 δO^{18} 值有明显的增长,这种现象对研究板块构造是有意义的。

(3) 研究成岩后的物质成分变化

(i)超铁镁质岩石 这类岩石本身的 δO^{18} 值变化范围很小,大致在5.0—7.0之间。蛇纹石化结果导致岩石有更低

的 δO^{18} 值。这现象表明，蛇纹石化作用时有地下热雨水的加入。另外也可对单矿物作 δO^{18} 的测定来研究矿物本身的变化，如橄榄石的 δO^{18} 值变化范围很窄，如果它的 δO^{18} 值在2—8之间，说明它有很复杂的历史。

(ii) 玄武岩—辉长岩类 玄武岩有各种类型，但它的 δO^{18} 在5.5—7.4之间。其中大洋玄武岩和大陆玄武岩的 δO^{18} 值有明显的区别，这可作为很好的判别标志。大洋玄武岩全岩的 δO^{18} 为+6.1，大陆玄武岩的 δO^{18} 在6.4—6.8之间。并且 δO^{18} 与 H_2O 的含量成正比增长。有的风化玄武岩 δO^{18} 值可达25‰。

(iii) 花岗质岩石 这是指酸性—偏碱性的高侵位岩体。在它的凸起部位和岩脉常常伴随有各种热液蚀变，如云英岩化等。那么改造这些原岩的热液是来自岩体本身，还是岩体以外的呢？借助蚀变带中的硅酸盐矿物的 δO^{18} 值与正常花岗岩中同种矿物的 δO^{18} 值比较，就可以把它们区别开来。有地下热雨水加入的矿物，其 δO^{18} 值要比从岩浆中晶出的矿物要低。

(4) 测定成矿气液（流体）的来源

各种矿床，尤其是流体矿床，不可避免地有水的参加。而水呢，不外有岩浆水，地表雨水和地下各种成因的雨水等等。非常有意思的是各种不同成因的水都有它自己固有的氧同位素组成。矿床工作者就借此来研究矿床的成因和物质来源，并取得很好效果。

(i) 自然界中各种水的氧同位素组成 自然界中各种水经过科学工作者的大量测定，已经有了一个 δO^{18} 值的范围，这是各种水的氧同位素组成的最基本的标志。但在一定的条件下又不能成为唯一的判别尺度。因为氧同位素的分馏

作用和交换反应都能改变同位素组成。具体来说，受着温度、地理位置和其它物理化学条件等的影响。现在有一些矿床通过研究被确定为不同类型的水参与下形成的。列于表3，仅供参考。

自然界水的氧同位素组成与某些矿床中水的氧同位素组成的比较 表 3

自然界			矿床		
水 别	$\delta O^{18}H_2O(\%)$	地区和矿床类型			$\delta O^{18}H_2O(\%)$
海水	-0.5~+0.3	日本 黑矿			-0.5~0
雨水	+10~-50	美国 Tonopah脉金矿			-13
地下热雨水	-16~+3	美国 Sunnysid脉金矿			-7.2~-14
		加拿大 Blueball脉金矿			-15~+8
雪和冰	-50~-20	美国 密西西比型铅锌矿			0.3~-
原生水	-13~+9	美国 密西西比型铅锌矿			0.3~+7
变质水	-16~+10	美国 伊利诺勒州萤石矿			+1~+5
岩浆水	+6~+9.5	墨西哥 Providencia铅锌矿			+7
		秘鲁 Casapalce银-铅锌矿			+4~+10
混合水		墨西哥 Providencia铅锌矿			+0.2
岩浆水加热雨水		秘鲁 Casapalce银-铅锌矿			-6

(ii) 获得矿物包体中 H_2O 同位素组成的方法 一种是直接测定矿物中气-液包体水的氧同位素组成；另一是间接的计算（就是按公式(15)）。当我们用其它方法，如均一法测得矿物的温度，又测定了矿物的 δO^{18} 值，那么就可按公式计算出矿物中包体水的 δO^{18} 值。这是比较通用的一种方法。

(iii) 直接测定矿物包体 H_2O 的方法 按现在通用的有两种：一种是加热法，即在高温条件下熔矿，采用这种方法就不能用氧化物或硅酸盐矿物，而是要用不含氧元素的矿物，如氟化物（萤石等）和硫化物（方铅矿、闪锌矿等），

并且在矿物中不能有次生包体存在。样品重量 100 克以上，矿物粒径 0.2—0.5 毫米。第二种是压碎法，是在低温下把试样压碎，提取包体 H_2O 作样品，这种方法也可用氧化物或硅酸盐矿物，同样，不能有次生包体存在。一般要求试样为矿物单晶。如水晶等，把单晶切成 $1 \times 1 \times 5$ 厘米，或更小些的块体，每个样品 2—3 块。

为了查明矿物中的水是否是就地循环水供给的问题，可以采集矿泉水，作氧同位素组成的测定和彼此对比。这是因为自中生代以来，雨水的氧同位素组成没有发生什么变化，故借此可作比较。水样的体积 50—100 毫升，就地采集后即装入有磨口的玻璃瓶中（经欲取水样的水多次清洗干净）中，瓶口封腊、包装^①。

（5）测定第四纪古气候变化

由于雨水的 δO^{18} 值变化是受气温和地形所控制的，所以夏雪的 δO^{18} 值比冬雪要高。借此可以区别冬雪和夏雪以及研究冰雪的年堆积厚度。采样方法是将冰块和雪粒就地装入有磨口的玻璃瓶中，当即用腊封口、包装，样品体积 50—100 毫升。注意：溶化了的冰和雪不能作样品。

（6）判别海相石灰岩和淡水相石灰岩

根据 Keith 等（1964）研究，海相和淡水相石灰岩借助于 δO^{18} 和 δC^{13} 的变化，可以区分它们，其计算公式是：

$$Z = a(\delta\text{C}^{13} + 50) + b(\delta\text{O}^{18} + 50) \quad (20)$$

式中 $a = 2.048$ ， $b = 0.498$ ， Z 为判别值。若 $Z > 120$ 为海相， $Z < 120$ 为淡水相。这样，只要测得石灰岩的 δC^{13} 和 δO^{18} 值就可以从同位素组成角度来判别石灰岩的成因。样品重 400 克左右。要纯，不能有其同生的金属存在。

● 其它水样长按这要求采集。

(二) 氢同位素样品

1. 氢同位素组成表示法

氢同位素由 H^1 99.9844%和 D^2 0.0156%组成，通常是研究D/H比值变化，并以 δD 表示。其公式：

$$\delta D = \frac{D/H_{(样品)} - D/H_{(标准)}}{D/H_{(标准)}} \times 1000\% \quad (21)$$

D/H的标准与氧同位素一样，即标准平均大洋海水(SMOW)，其D/H为 155.76×10^{-6} 、 $\delta D = 0$

2. 氢同位素的地质应用

氢同位素组成的地质应用常常与氧结合起来，因为它们之间有很多共同之处。例如水，同一个水样同时可分析氢氧同位素组成，很自然地同时研究它们的同位素组成的变化供地质应用。在样品采集方面与氧同位素样品也是大体相同的或完全一样的。例如水样就是一样的，这里就不重述。凡是有差异之处下面将作介绍。

氢同位素组成的变化在地质应用上主要有：

(1) 氢同位素计温法

氢同位素计温法的原理、公式和方法与氧同位素一样，只是在测定对象上有些差别。目前能做温度计算的矿物—水的矿物比较少，见表5。

与氧同位素计温法一样，只要获得矿物和水的 δD 值，就可以按计算公式求得温度。也可以根据矿物的均一法温度和矿物的 δD ，求出矿物包体 H_2O 的 δD 值。

注意，矿物水主要是指矿物包体中的水，因此采样时应当选用不含氢元素的矿物。例如石英、萤石、黄玉、磁铁

实验测定的矿物—水之间氢同位素分馏系数与温度关系 表 4

矿物—水	关 系 式	资 料 来 源	适用温度
白云母—水	$1000 \ln \alpha = -22.1 \times 10^6 T^{-2} + 19.1$	铃木, 爱泼斯坦 1977	450—850 °C
黑云母—水	$1000 \ln \alpha = -21.3 \times 10^6 T^{-2} - 2.8$	铃木, 爱泼斯坦 1977	450—850 °C
角闪石—水	$1000 \ln \alpha = -21.9 \times 10^6 T^{-2} + 7.9$	铃木, 爱泼斯坦 1977	450—850 °C
蛇纹石—水	$1000 \ln \alpha = 2.75 \times 10^6 T^{-2} - 7.69 \times 10^4 T^{-1} + 40.8$	酒井和澄 1978	

矿、黑钨矿、硫化物和碳酸盐。最常用的是石英，其具体要求是：矿物不能含次生包体。样品纯度99%以上，纯对不能混入含氢的矿物，重量视包体中水量而定量、实验所需的H₂O约10—15毫克，一般热液矿床中非金属矿物需20克左右，金属矿物则需100克；沉积岩和花岗岩中的单矿物样品需40—50克，送样时要附有包体的有关资料：包体的大小，单位面积包体数量，次生和原生包体的测温资料，以H₂O和CO₂为主的包体成分和含量。

(2) 判别矿床成因、物资来源

① 自然界中水的 δD ‰值的变化：

现将已有资料列于表5。

从表5可以看出：除雨水和海水之外，其余各种水的 δD 值在一个较大的区间里是重叠的，这表明它们之间的相似性，所以要紧密结合地质资料才有可能对矿床的成因作出判断。

② 已收集到的各种矿床流体的 δD 值及其水的类型，见表6。

注意：(i)表6的 δD 值是根据矿床中的矿物包体水求

不同类型水的 δD 值及其变化

表 5

水 别	$\delta D(\%)$	说 明
雨 水	-50~-350	随温度和地形变化
海 水	0 (平均)	随盐度成正比变化
岩 浆 水	-50~-85	在正常岩石中不同矿物的 δD 值有规律地变化: 钾云母>白云母>金云母>角闪石>黑云母
变 质 水	-20~-65 (区域变质) -35~-90 (其它变质)	在正常前进的变质岩中变质矿物的 δD 值有规律地变化: 白云母>绿泥石>黑云母>角闪石
原 生 水	0~-140	包括卤水和建造水
地下热泉水	-25~-120	

各种类型矿床中流体的 δD 值

表 6

矿 区 和 矿 床 类 型	$\delta D(\%)$	水 别
Altroor, Cordero 汞矿床(美)	-35~-150	雨 水
Bodie, Tonopah, Comstock 火山岩中脉金矿(美)	-90~-140	雨 水
Bluebell. 石灰岩中层状铅锌矿(加)	-140~-160	雨 水
Ducktown. 变质岩石块状金属矿床(美)	-30~-40	雨 水
黑矿 凝灰岩中多金属矿床(日)	-20~-30	海 水
Homestake 变质岩中脉金矿(美)	-50~-120	变 质 水
密西西比型铅锌矿(美)	0~-40	原 生 水
Casapalca 多金属矿早期, (秘鲁)	-48~-60	岩 浆 水
Casapalca 多金属矿晚期,	-100~-150	岩浆水+雨水
Darwin 接触交代型铅锌矿、硫化物包体(美)	-50~-90	岩浆水+雨水

得的, 即根据表 4 中的计算公式, 测定了矿物的 δD 值和矿物的温度, 一般用均一法温度值) 就可以计算出矿物包体 H_2O 的 δD 值; (ii) 当用 δD 值解释矿床成因和物质来源时要考虑到矿床形成时的地形、气候和地表水影响等诸因素。

(三) 硫同位素样品

1. 硫同位素组成的表示法

一般硫同位素组成以 δS^{34} (‰)表示, 其公式:

$$\delta S^{34} = \frac{S^{34}/S^{32} \text{ (样品)} - S^{34}/S^{32} \text{ (标准)}}{S^{34}/S^{32} \text{ (标准)}} \times 1000\text{‰} \quad (22)$$

硫同位素国际标准样品 (CDT) 是迪布洛峡谷陨石中的陨硫铁相的硫, 其 $S^{32}/S^{34} = 22.22$, S^{34}/S^{32} 为 0.0450045. δS^{34} 为零。

我国硫同位素地质标准样为 LTB-1 和 LTB-2。LTB-1 的 S^{34}/S^{32} 为 0.04499, δS^{34}_{CDT} 为 -0.32; LTB-2 的 S^{34}/S^{32} 为 0.0450873, δS^{34}_{CDT} 为 1.84。目前国内各实验室多用 LTB-2 标样。

2. 地质应用

(1) 判别成岩成矿物质来源

在自然界中, 由于各种硫化物的形成条件不同, 相应的硫同位素组成也各不一致, 这就成为重要的地球化学判别标志。借此来判别成岩成矿产物的来源。现在普遍应用的资料是:

陨石和月岩	} 岩石中的同 生硫化物	$\delta S^{34} - 6 \sim + 6$
基性岩		$\delta S^{34} \quad 0 \sim + 5$
花岗质岩石		$\delta S^{34} - 10 \sim + 8 \dots \dots + 20$
变质岩		$\delta S^{34} - 20 \sim + 20$
沉积岩		$\delta S^{34} - 40 \sim + 50$
海水		$\delta S^{34} + 20 \sim + 22$
蒸发岩和硫酸盐		$\delta S^{34} + 10 \sim + 27$

根据上述资料可对不同类型的矿床和岩石作物质来源的

判别。当然要紧密结合地质资料进行。例如：

①地幔源的基性和超基性岩及其衍生矿床中的硫化物。其 $\delta S^{34}\%$ 应在零值左右，且变化范围很窄；

②花岗质岩石 其成因比较复杂，一般由地幔衍生的，岩石中硫化物的 δS^{34} 值在 $-3 \sim +8$ 之间，对单个岩体来说 δS^{34} 值变化很小，说明成岩物质比较均匀；如果是地壳物质重熔而成的花岗质岩石，而且均匀化程度很高，则 $\delta S^{34}\% > +8$ ，变化范围很窄；如不均匀的话，则变化范围很大。Shaw (1976) 提出，“I”型花岗岩的 δS^{34} 为 $-3.6 \sim +5.0$ ；“S”型花岗岩的 δS^{34} 为 $-9.4 \sim +7.6$ 。Su Saki等 (1979) 提出，磁铁矿系列花岗岩的 δS^{34} 为 $+1 \sim +9$ ；钛铁矿系列花岗岩的 δS^{34} 为 $-11 \sim +1$ 之间。

与花岗质岩石有关的矿床类型很多，为了判别它们之间的亲缘关系，可借助于硫同位素组成：同源的， δS^{34} 值在实验误差范围内一致；非同源的则不一致。

样品的采集：岩体中的硫化物样品，一定要经过详细的工作，确认属于岩浆物质中晶出的，为了采取进行岩体和矿体的硫化物对比的样品。最好采用同一种矿物。注意：作为试样的矿物不能有固溶体状态的其它硫化物存在。样品纯度98%以上，重量0.5克左右。

③变质岩 对于一般变质岩的成因是容易区别的，但是对于正片麻岩和副片麻岩，沉积岩变成的或基性岩变成的角闪岩等则不易区别。一般来说，岩浆岩物质变成的变质岩，它的 δS^{34} 值变化范围很窄。而沉积岩变成的变质岩则相反。借此，并结合其它资料，有可能把它们区别开来。

要判别变质岩中某矿床在成因上是否在变质作用过程中形成的问题。与花岗岩矿床一样，同样可采集变质岩中和矿

床中的同种硫化物，进行 δS^{34} 值的对比和判定。

样品要求与花岗质岩石相同。

(2) 多金属矿床的成因和物质来源

多金属矿床大多与热液（流体）有关。而成矿热液或流体常常是多源流体，或者以单源流体为主的混合流体或称混合矿液。单成因的和单源矿床是较少的。许多矿床资料表明， δS^{34} 值乃是区别矿床成因类型的重要方法。判别的尺度是以上述各种岩石中硫同位素地球化学丰度作为基础。如一般来说，与岩浆作用有关的硫化物，其 δS^{34} 值的变化范围很少超过5‰。但是要注意：

①成矿流体中 δS^{34} 值是受 $f O_2$ 、 $f S_2$ 、 $f CO_2$ 、pH、T和 $\delta S \Sigma S$ 中的 H_2S 和 SO_4^{2-} 组成比例的不同等因素所制约。同一成矿流体由于矿物晶出先后时间不同，介质的物理化学条件也随之有异，这样，同一条矿脉或同一矿体中，同一种矿物就有不同的 δS^{34} 值。同一流体中，由于 H_2S 和 SO_4^{2-} 比例不同，同一种硫化物具有不同的 δS^{34} 值。（表7）

表 7

$\Sigma S(\%)$		$\delta S^{34}(\%)$			
H_2S	SO_4^{2-}	H_2S	SO_4^{2-}	ZnS	PbS
0.1	0.9	-28.8	+3.2	-30.0	-33.3
0.5	0.5	-16.0	+16.0	-17.2	-20.5
0.9	0.1	-3.2	-28.8	-4.4	-7.7

据Ryz和Ohmoto (1974)

T = 200°C

如上所述，不能根据单一的 δS^{34} 值作为唯一的判别因素确定矿床的成因或物质来源：

②在同一成矿流体中,如果硫同位素组成达到了均匀化,并使矿物之间硫同位素交换达到了平衡。这时,各矿物之间的 δS^{34} 值表现出有规律的变化:辉钼矿>黄铁矿>磁黄铁矿>闪锌矿、黄铜矿>斑铜矿>辉铜矿,在对矿床、矿体进行研究的时候,为了彼此之间作 δS^{34} 值的对比,一定要以各矿物间硫同位素达到平衡为前提,如果达不到就失去了对比的基础。为了检验是否达到平衡,可采集上述几个矿物作 δS^{34} 值的对比。

③对一个矿体来说,不同世代的矿物之间常常有不同的 δS^{34} 值,其原因可能是:(i)同一流体有不同的物理化学环境,(ii)同一矿体可能是不同源的流体混合形成的,在混合以后又没有达到硫同位素的均匀化,表现在同一矿体的不同地段,同一矿物的 δS^{34} 值有明显的差异。层控矿床常有此例。因此,为了达到对比目的,一定要做仔细、扎实的地质工作和岩石、矿物的研究工作,否则就会出现人为的和与客观事实不符的认识。

J. Hoefs(1980)指出,矿床中硫的成因可以按矿床中总硫的组成来讨论,根据 $\delta S^{34}\Sigma_s$ 值可分为三组:(i) δS^{34} 值接近于零,其硫来源于火成岩浆源;(ii) δS^{34} 值接近于20‰。其硫是来自海水或蒸发岩;(iii) δS^{34} 值介5~15‰之间,其硫来自局部地壳岩石和分散的硫化物,或其它矿床中的硫化物和硫酸盐。如上所述,自然界的情况是很复杂的,严防简单的套用。

(3) 计算成矿温度

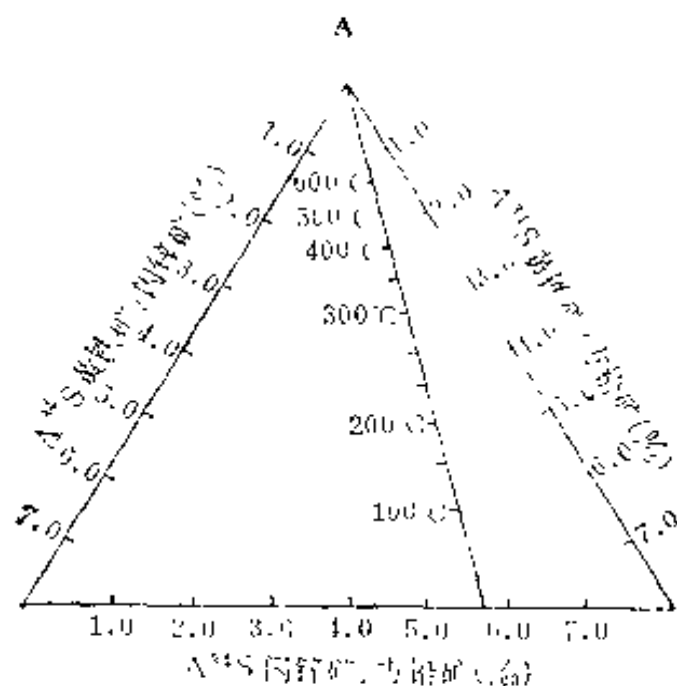
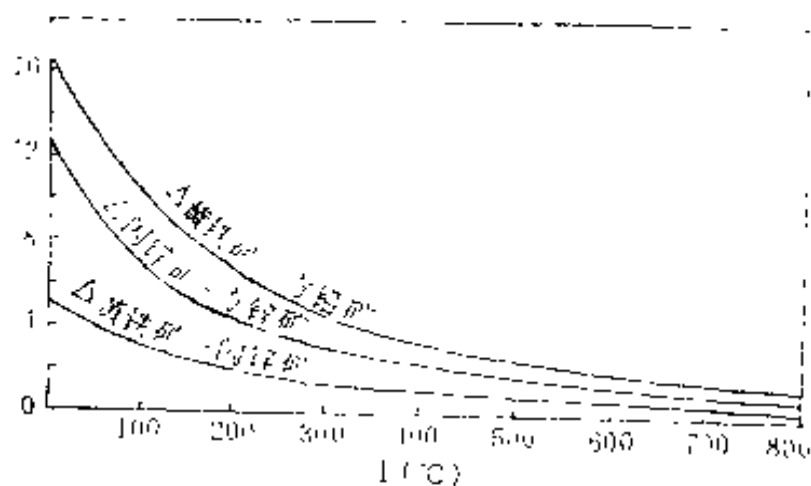
根据硫化物之间和硫化物和硫酸盐之间硫同位素平衡关系以及它们之间的分馏系数,与氢、氧同位素计温法的原理和公式一样,可以根据矿物对未计算它们的形成温度,其计

算公式是： $1000\ln\alpha^{(\text{矿物}-\text{矿物})} = A \times 10^6 T^{-2} \pm B$ ，根据已收集到的资料可计算温度的矿物对列于表 8。

实验测定的矿物对的硫同位素分馏系数与温度之间关系 表 8

矿 物 对	关 系 式	资 料 来 源
闪锌矿—方铅矿	$1000\ln\alpha = 8.91 \times 10^5 T^{-2} - 0.57$	Kiyosu 等1973
闪锌矿—方铅矿	$1000\ln\alpha = 8.0 \times 10^5 T^{-2}$	Kajiwara 等1971
闪锌矿—方铅矿	$1000\ln\alpha = 7.0 \times 10^5 T^{-2}$	Czamanske 等1974
闪锌矿—方铅矿	$1000\ln\alpha = 6.6 \times 10^5 T^{-2} - 0.1$	Groetenboer 等1969
闪锌矿—方铅矿	$1000\ln\alpha = 7.2 \times 10^5 T^{-2}$	Halston 1971
黄铁矿—方铅矿	$1000\ln\alpha = 9.3 \times 10^5 T^{-2}$	Rye 1971
黄铁矿—闪锌矿	$1000\ln\alpha = 3.0 \times 10^5 T^{-2}$	Rye 1971
黄铁矿—黄铜矿	$1000\ln\alpha = 4.5 \times 10^5 T^{-2}$	Kajiwara 等1971
黄铁矿—磁黄铁矿	$1000\ln\alpha = 3.0 \times 10^5 T^{-2}$	Kajiwara 等1971
闪锌矿—黄铜矿	$1000\ln\alpha = 1.5 \times 10^5 T^{-2}$	Kajiwara 等1971
辉钼矿—方铅矿	$1000\ln\alpha = 1.3 \times 10^6 T^{-2} - 0.80$	Suvorova 1974
辉钼矿—闪锌矿	$1000\ln\alpha = 0.71 \times 10^6 T^{-2} - 0.15$	Suvorova 1974
辉钼矿—黄铁矿	$1000\ln\alpha = 0.18 \times 10^6 T^{-2} - 0.70$	Suvorova 1974
辉钼矿—磁黄铁矿	$1000\ln\alpha = 0.65 \times 10^6 T^{-2} - 1.65$	Suvorova 1974
辉铜矿—方铅矿	$1000\ln\alpha = 6.5 \times 10^5 T^{-2}$	Hubberten 1977
铜—方铅矿	$1000\ln\alpha = 7.2 \times 10^5 T^{-2}$	Hubberten 1977
重晶石—闪锌矿	$1000\ln\alpha = 6.4 \times 10^5 T^{-2}$	Sakai 1978
方铅矿—辉钼矿	$1000\ln\alpha = 0 \times 10^5 T^{-2}$	Hubberten 1980
方铅矿—铜兰	$1000\ln\alpha = -7.2 \times 10^5 T^{-2}$	Hubberten 1980
方铅矿—兰辉铜矿	$1000\ln\alpha = -6.5 \times 10^5 T^{-2}$	Hubberten 1980
辉银矿—铜兰	$1000\ln\alpha = -7.2 \times 10^5 T^{-2}$	Hubberten 1980
辉银矿—兰辉铜矿	$1000\ln\alpha = -6.5 \times 10^5 T^{-2}$	Hubberten 1980
兰辉铜矿—铜兰	$1000\ln\alpha = -0.7 \times 10^5 T^{-2}$	Hubberten 1980
黄铜矿—方铅矿	$1000\ln\alpha = 6.5 \times 10^5 T^{-2}$	Kajiwara 等1971
Ag ₂ S—(化学合成)	$1000\ln\alpha = -4.6 \times 10^5 T^{-2}$	Hubberten 1980
CuS—S(化学合成)	$1000\ln\alpha = 2.0 \times 10^5 T^{-2}$	Hubberten 1980
Cu ₉ S ₅ —S(化学合成)	$1000\ln\alpha = 1.0 \times 10^5 T^{-2}$	Hubberten 1980
PbS—S(化学合成)	$1000\ln\alpha = -4.6 \times 10^5 T^{-2}$	Hubberten 1980

按表 8 中的矿物对和计算式, 只要测得矿物对的 δS^{34} 值, 就可以计算出它们形成时的平衡温度, 也有的作者就公式计算了温度表, 见参考资料^[1]。以及各种图。可以按图查出温度。最常用的是图 6。总的来说, 已有的图表在使用上是很方便的。



B

图 6 矿物对计温图

A—据巴金斯基 (1969) B—据Smith等 (1977)

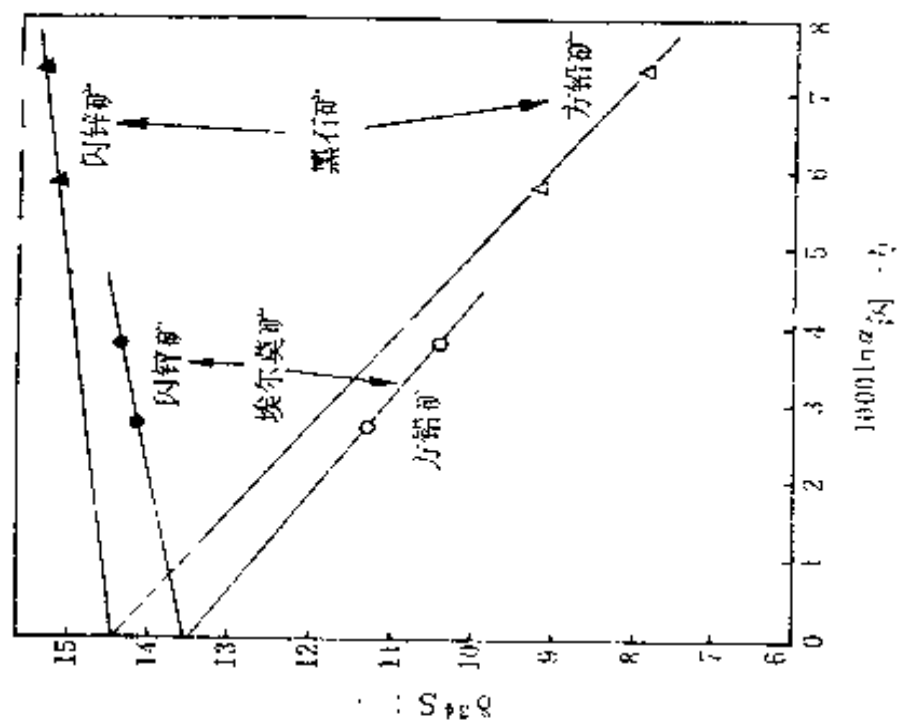
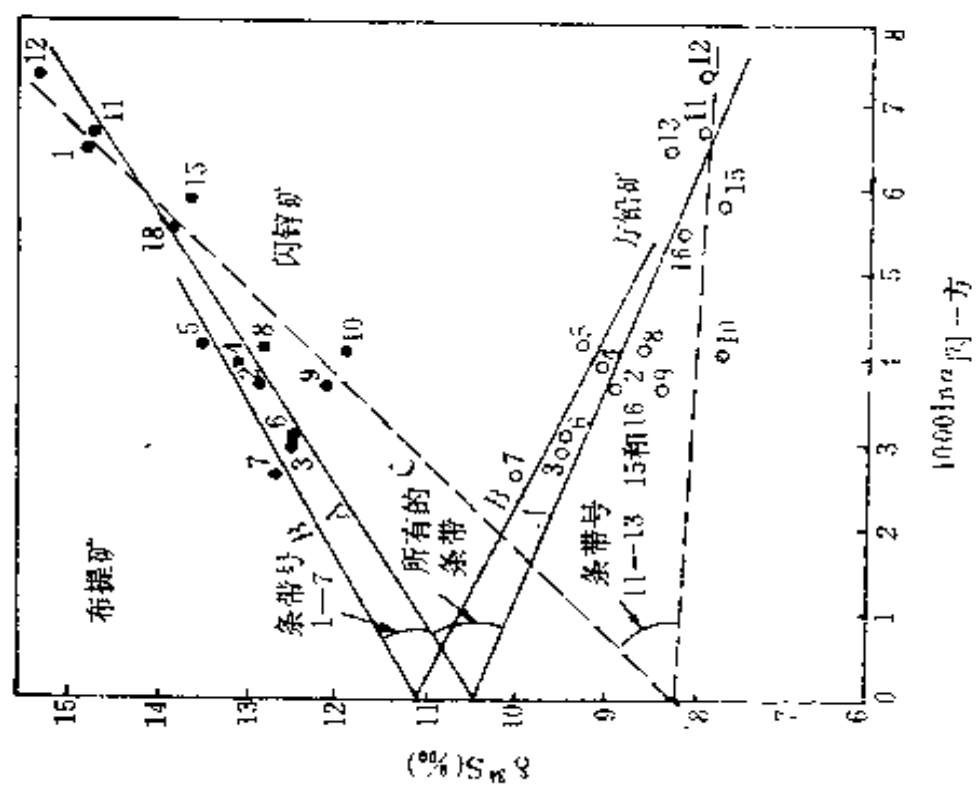


图 7 $1000\ln\alpha$ 对 δ 闪锌矿和 δ 方铅矿的关系图

左图：布提矿样品；右图：埃耳莫和黑石矿样品

为了验证所测的矿物对是否达到了平衡，应该多测几对矿物，以利校正。应该指出，各家所测定的分馏系数不完全一致。导致在使用上的不统一。这是值得注意的问题。

样品的采集，矿物对的矿物务必属同一世代的共生矿物，采集两对或三对来计算温度，以便相互验证，单矿物要求重量0.5克，纯度98%以上，不能含有其它硫化物包体或固溶体。注意：在采集样品之前，一定要对矿石进行矿相方面研究之后进行，切不可草率从事。

(4) 获得成矿流体中总硫的同位素组成

在一个矿床中，不同的矿体，甚至不同的矿条、它们的成矿流体的总硫组成是否一致，是矿床研究工作中的一个重要课题。为了达到这个目的，可以采集方铅矿和闪锌矿的矿物对。测定它们的 δS^{33} 值后作图，可以求得不同的矿床，矿体和矿条的总硫 δS^{33} 组成，如图7所示的作图方法，这种方法比较简易。在作进一步的物理化学测定后，还可用计算方法获得总硫的同位素组成。图7表明：埃耳莫矿和黑石矿的总硫值基本相同，仅相差10%，而布提矿1—7矿条和11—16矿条之间则有明显的差别。这类资料对矿床的研究是很有意义的。

(四) 碳同位素样品

1. 碳同位素组成表示法

通常碳同位素组成以 C^{13}/C^{12} 和 δC^{13} 表示，后者最为通用，其计算式是：

$$\delta C^{13} = \frac{C^{13}/C^{12} \text{ (样品)} - C^{13}/C^{12} \text{ (标准)}}{C^{13}/C^{12} \text{ (标准)}} \times 1000\text{‰} \quad (23)$$

碳同位素的国际标准是芝加哥白垩纪箭石 (PDB), 其 $C^{13}/C^{12} = 1123.72 \times 10^5$, $\delta C^{13} = 0$

2. 地质应用

(1) 计算地质温度

根据共生含碳物质的同位素组成, 并且在达到同位素交换平衡的条件下可以作为温度计的对象。现在已经测定一些含碳物质的分馏系数, 从而可以计算它们的温度。计有: $CaCO_3-CH_4$, CO_2-CH_4 , $C-CH_4$, $CaCO_3-C$, CO_2-C 和 CO_2-CaCO_3 。测定了各对的 δC^{13} 值后可以查图表, 获得温度, 见参考资料^[13]

测定对象有碳酸盐岩、含石墨的变质岩、方解石、石墨等含碳的矿物, 卤水、含碳的地下水、含碳的气体和植物。

(2) 判别无机碳和有机碳, 确定矿床成因

现有资料表明, 与火山作用有关的碳, 其 δC^{13} 值小于 -9% , 一般在 $-5 \sim -8\%$ 与生物有关的碳, 其 δC^{13} 值一般大于 -9% 。表 9。

有机碳和无机碳的 $\delta C^{13}\%$ 的比较

表 9

有 机 碳	$\delta C^{13}(\%)$	无 机 碳	$\delta C^{13}(\%)$
水生植物	$-6 \sim -19$	金 刚 石	$-4.0 \sim -8.0$
一般植物	$-24 \sim -34$	石 墨	-7.5
藻 类	$-12 \sim -23$	金伯利岩	-2.0
动 物	$-6 \sim -17$	方 解 石	$-4.0 \sim -9.0$
海相有机物质 (平均)	-28	火山气体	$-4.5 \sim -9.0$

Brown (1972) 分析了不列颠哥伦比亚一个海湾的海相沉积物, 其结果: 浮游生物的 δC^{13} 为 -19.2% 和腐植质的 δC^{13}

为 $-20.1 \sim -22.5\%$ 。

澳大利亚哈默利斯铁矿中的碳酸盐，其 δC^{13} 值为 $-9 \sim -11\%$ 。美国田纳西州鸭镇块状磁化物矿床中的碳酸盐，其 δC^{13} 为 $-13.9 \sim -20\%$ 。在上述两矿床的矿体附近分别发现了藻类化石和石墨，说明有生物存在。据此，判定矿床是含生物的沉积岩经变质—改造形成的。

(3) 确定淡水和海水的碳酸盐

一般来说海水的碳酸盐的 δC^{13} 值在 $-1 \sim +2\%$ 。而淡水的碳酸盐的 δC^{13} 为 $-5 \sim -11\%$ 。

(4) 测定成矿流体的碳同位素组成

在热液矿床中，各种矿物中的气—液包体都常含有 CO_2 。因此测定包体中碳的同位素组成，可以了解流体中碳同位素组成，样品的采集需要注意：主要测定对象是石英和硫化物，因为这些矿物中不含碳。对于碳酸盐矿物不能采取。对于氧化物，也是因为矿物氧和 CO_2 能够发氧同位素交换而不能采取。

(5) 作为找气和油的标志

W. J. Stahl(1980)介绍了加拿大北极地区，无水的气体储存在白垩—侏罗纪地区的背斜中，天然气的 δC^{13} 为 -37.2% 。与下伏三叠纪黑色页岩中的天然气一致。据此，确定三叠纪地层为天然气的母岩，于是把该地层作为找天然气矿床的标志层。

(6) 碳酸盐样品中的氧同位素问题

碳酸盐样品作碳同位素分析，它所制备的和作质谱计测定的试样是 CO_2 。因此，同一样品现在既可以测定碳同位素，也可测定氧同位素。视地质情况和需要可以同时测碳、氧同位素组成，或选择其中的任何一种同位素。

对气—液包体来说，在 $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ 在一定温度下达到氧同位素平衡后、包体中 H_2O 的氧同位素组成可按下列公式计算（表10）：

实验测定包体中 $\text{CO--H}_2\text{O}$ 氧同位素分馏系数和温度的关系

表 10

气—液态	关 系 式	资 料 来 源
$\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$	$1000\ln\alpha = 16.60 \times 10^3 T^{-1} - 15.19$	O'Neil和Adami1969
	$1000\ln\alpha = -0.0206 \times 10^6 T^{-2} + 17.9912 \times 10^3 T^{-1} - 19.97$	Y. Bottinga1973

碳同位素样品的采集：(i) 碳酸盐岩样品重0.5—0.7克，不能含有机碳物质；(ii) 碳酸盐单矿物或贝壳样品0.5克左右；(iii) 气体样品，需要有专门的取样器；(iv) 包体样品重150克，纯度98%以上，粒度0.5—0.25毫米，必须附有包体成分，原生包体大小， CO_2 含量，以及温度资料。

(五) 铅同位素样品

1. 铅同位素组成以 $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204}$ ； $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204}$ ； $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204}$ 的比值来表示

这些比值有两重意义：(i) 根据铀钍元素的衰变定律，这三组比值随着时间的积累而增长。依此原理可以计算年龄，即普通铅法的模式年龄。在前面已经介绍了。(ii) 依据同位素组成的变异特征来追索成矿物质的来源、成因和普查找矿。这是本节所要叙述的内容。

2. 地质应用

主要应用于成矿物质的来源和矿床成因的研究。

(1) 与岩浆有关的矿床

这种矿床常产于岩体的内外接触带，如果没有外来铅污染的话，铅矿物的铅同位素组成是单阶段演化的正常铅，可以计算模式年龄，而且整个矿床中铅同位素比值的变化是比较小的。说明成矿流体中铅同位素达到了均匀化，为了追索矿体与岩体之间的亲缘关系，可以测定岩体和矿体的同一种含铅矿物的同位素组成。如果两者的同位素组成及其模式年龄在实验误差范围内一致。说明矿源来自岩体，成矿体物质和岩体物质都来自同一岩浆源。如果矿体和岩体的含铅矿物受到后期地质作用污染，则虽属同源产物，也无法进行铅同位素组成方面的对比。因此样品的采集十分重要。

(2) 与沉积作用有关的矿床

这种类型矿床主要是指层状矿床，在海水中， S^{+2} 与 Pb^{+2} 、 Zn^{+2} 等离子结合形成方铅矿、闪锌矿等硫化物，并堆积形成矿床。由于海水中Pb离子达到了均匀化，因此这种矿床中Pb同位素组成常常是正常铅、可以计算模式年龄，并和地层时代基本相吻合。但是也有另外的情况，即许多层状矿体有异常铅，或者一个矿体中的不同部位，方铅矿的铅同位素组成不一致， f 值(Pb^{208}/Pb^{201})和模式年龄也不一致。追究其原因，可能是后期地质作用的影响，也可能是在沉积作用时，不同来源的铅没有在海水中达到同位素均匀化。

如上所述，对于层状或层控矿床的铅同位素组成要仔细地研究。对一个矿床来说，常常由许多矿体所组成，因此在搞清一个代表性矿体的基础上，再作进一步的研究，这种工作方法较好，切不要依据少数几个零星的数据作“合理”的成因解释和物质来源的推测。

(3) 与变质作用有关的矿床

在变质岩和沉积岩中发现有一种与围岩不整合的脉状矿体，它们的铅同位素组成是正常的，其模式年龄大于围岩年龄，于是有人解释，这种成矿流体来源于下伏的与模式年龄相一致的地层。该地层受到后期地质作用影响。岩层中的成矿物质随地下热水带到上覆地层、形成矿床。这种成矿机理的解释比较简单、合理。但是，如果矿液上升过程中混入了放射成因铅，情况就复杂了，解释也就困难了。

(4) 铅同位素组成复杂的矿床

这类矿床是比较多的。表现在一个矿床中不同地段的同一种产状的矿体；同一矿体中不同世代的矿石；甚至一个方铅矿的单晶中铅同位素的组成是不同的。其变化范围超过了实验误差。有模式年龄不同的正常铅，也有异常铅，它们共处在一起。分析其原因，可能是：(i)同一成矿流体中铅同位素组成没有达到均匀化；(ii)不同成矿阶段的矿液来源不同，铅同位素组成不同；(iii)受到后期成矿流体的改造，加入了放射成因的铅；(iv)受构造作用和风化作用或地下热水的淋滤作用等的影响。上述种种因素对研究工作带来了困难，也带来了兴趣。为了搞清问题，就要求做扎扎实实的地质、岩石和矿物研究工作，并在这工作的基础上进行采样。

3. 样品的采集

(1) 铅同位素样品的测定对象，常用的是方铅矿和闪锌矿，钾长石、黄铁矿和磁铁矿中也有微量铅，因含铅量很低，分析比较困难，没有被广泛地应用。

(2) 单矿物样品要纯，98%以上。矿物中不能含有呈固溶体状的其它硫化物。样品要新鲜不能采于地表风化带和断裂附近的地下水淋滤地段，也不能采于放射性很强的地段。在本矿床中或其附近有放射性矿床存在则不能采集样

品，因会受放射成因铅的污染。样品重量1—2克，不要碾碎。

当结束稳定同位素样品有关问题介绍之后，有几点需要作补充说明：(i) 在一个矿床中，稳定同位素，如O、H、S、C和Pb等常常根据矿床类型的不同和矿物组合的不同，而被选择性地应用，一般都要选择2—3种同位素一起进行研究，这样从不同角度提供证据，有利互相对比和验证；(ii) 一种矿物常常进行多方面的测定，例如方铅矿可测定Pb和S同位素，石英可以测本身的氧，同时也可测定其包体中H₂O的氢；(iii) 一个或一对矿物常常做多方面的应用，例如黄铁矿和方铅矿对，测定它们的 δS^{34} 后既可在地球化学方面作对比用，也可计算它们的平衡温度以及计算它们形成时的介质物理化学条件；(iv) 上述几种稳定同位素（铅除外）的组成常常受到介质的各种物理化学条件(T、pH、fO₂、fCO₂等)变化的影响，加上其它的条件影响，有的矿床比较复杂，有的则比较简单，在掌握矿床的全局基础上，明确需要解决的问题，再采集相应的样品。对数据的解释和应用一定要慎重。(v) 要注意，一岩层、岩体、矿层（矿体）或脉的不同部位的岩石和矿物，其O、H、S、C的同位素组成常常是有差异的，矿物包体中的O、H和C的同位素组成也是如此，所以要根据这种特点进行取样和它们之间同位素组成的对比。

三、样品的编录和建档

一个同位素样品的测定结果乃是很重要的地质资料。不管它目前的使用价值如何，它总是反映出—个地质信息，我们应该珍惜这个信息，并把它的全部资料进行详细的编录、建立档案，作为科学论证的依据，也备今后其它人查询和使用。如果我们不这样做，就会造成不必要的浪费。为此，地质部（1980）所发的“地质系统地质年龄送样要求”一文中对采样要求作了明确的规定，看来，样品的管理不管是送样单位，还是测定单位，都要进行详细的编录和分门别类地建立档案填一份送样单以满足测定单位的要求，这是不够的。因此，这里对样品的编录和建档提出如下建议，仅供参考。

（一）编录的内容

为了建立样品的档案，首先应该记录样品的全过程、包括采样到数据测定结果，这样的编录才有建档意义，这里拟就了一个编录的表格，供参考使用（表11），并作如下说明。

1. 封面

封面的名称为同位素样品编录表，年龄样品和稳定同位素样都可通用。表的左上角或右上角可用于建档编目、封面的下面可印单位的名称。

2. 第一页

送样号 由送样单位填写。

同位素样品编录表

样 品	送样号		实验号	
	样品名称		测定方法	
	重 量		纯 度	
	样品采集 和加工的流程			
	采样地点 的地理位置	省	县	公社 (矿区)
采样点的层位， 岩体和矿体的名称， 时代它们与围岩的 接触关系，采样点 的具体位置				
采样点的岩石或 矿石的结构，构造 和矿物成分，蚀变 情况和对测定对象 的具体描述				
前人研究成果				
备 考				
采样人		送样人		审查人

送样单位及地址:

送样日期

附图：

副样，岩石和矿物的各种分析资料和鉴定资料的占有情况和保存情况：

测定结果，数据解释和地质应用情况：

实验号 由测定单位填写

样品名称 矿物、岩石或其它物质的全称

测定方法和测定目的 如 Rb-Sr 全岩等时线法。为获得成岩年龄和 Sr^{87}/Sr^{86} (初始) 比值; 测定 δS^{34} 值, 为获得矿物对的温度等等。

纯度 前面已提到各种样品的纯度要求98%以上, 这是考虑有些样品要选到100%纯很困难, 但是有的是完全可以达到100%的。显然样品越纯越好, 有条件的话, 尽可能满足这个要求。在不能满足时也要注意, 在1%的其它物质中不能混入直接影响质量的混入物。如锆石样品中不能混入方铅矿等等。

样品采集和加工流程 要注明是采于同化的岩石、矿物。还是在采石场、钻孔中的新鲜岩石或矿物。整个试样的制备流程要写清楚, 注意是否有其它物质混入。

采样点的地理位置 必须按表格中要求写、或更详细一些。

采样点的层位……位置 要简明地写清采样点的地质位置、并标明在附图上) 以及地质概况。

采样点的岩石……描述 要简明地描述测定对象(岩石、矿物)的鉴定、分析等资料。

前人工作成果 主要反映前人的工作成果、以资对比。

3. 第二页

附图 根据采样点地理位置要求, 一般应附有1:10万或1:20万地质简图; 根据采样的地质位置, 应附有大比例尺的地质图或剖面图, 钻孔粒状图, 坑道的矿体图等等, 其比例尺大小以能反映采样点的地质位置为原则。

4. 第三页

副样……情况 主要是记载与样品有关的资料占有和保存的情况，以备今后查考。

测定结果……情况 主要记载数据测定结果和地质应用的情况，从中可以总结出成功的和失败的经验教训。注意测定报告应与本表同时编目。

(二) 档案的分类

根据地质同位素样品的不同，可分为两大类，并以此建档和编目。

第一类 年龄样品（简称年）

1. Rb-Sr 档案编号年 1 或年 Rb-Sr
2. K-Ar 档案编号年 2 或年 K-Ar
3. U-Th-Pb 档案编号年 3 或年 U-Th-Pb

.....

第二类 稳定同位素样品（简称稳）

1. O 档案编号稳 1 或稳 O
2. H 档案编号稳 2 或稳 H
3. S 档案编号稳 3 或稳 S

4.

以上主要是为送样单位设计的建档编目方案，至于测定单位可根据本单位的实际情况建立便于管理的建档方案。

送样单位要认真填写同位素样品编录表，一份送给测定单位，一份由本单位存档。

主要参考资料

- 〔1〕 地球年龄与地质年代学, D. 约克、法夸尔, 1976, 科学出版社
- 〔2〕 同位素地质年龄测定, 范嗣昆、伍勤生, 1975, 科学出版社
- 〔3〕 氢氧同位素地球化学, 丁悌平, 1980, 地质出版社
- 〔4〕 氧同位素地球化学论文集, 中国科学院地球化学研究所, 1979, 科学技术文献出版社
- 〔5〕 铅同位素地质研究的基本问题, 地质部宜昌地质矿产研究所同位素地质研究室, 1979, 地质出版社
- 〔6〕 铅同位素地质学, B. R. 多伊, 1975, 科学出版社
- 〔7〕 稳定同位素地球化学, 霍夫斯, 1970, 科学出版社
- 〔8〕 稳定同位素论文集, 地质科学院地质矿床所、北京大学地质地理系, 1974, 地质出版社
- 〔9〕 铯同位素地质学, G. 福尔, J. L. 鲍威尔, 1975, 地质出版社
- 〔10〕 Applied Geochronology, F. I. Hamilton, 1965, London and New York
- 〔11〕 Lectures in isotope geology, F. Jäger and I. C. Hunziker, 1979, New York
- 〔12〕 Principles of Isotope Geology, G. Faure, 1977, New York
- 〔13〕 Stable Isotope Geochemistry, J. Hoefs, 1980, New York
- 〔14〕 Миграция Радиогенных изотопов в Минералах. Г. Ш. Ашкенадзе. 1980, pp48—90, Изд. "Наука"