

第七章 同位素地球化学

- 自然界同位素成分变化的机理
- 同位素地质年代学
 1. Rb-Sr定年法及Sr同位素地球化学
 2. Sm-Nd定年法及Nd同位素地球化学
 3. U-Th-Pb同位素体系
 4. K-Ar和Ar-Ar同位素体系
 5. ^{14}C 法年龄测定
- 稳定同位素地球化学

第一节 自然界同位素成分变化的机理

同位素地球化学是研究地球和宇宙体中核素的形成、丰度以及在自然作用过程中分馏和衰变规律的科学。它是地球化学的一个分支学科。

同位素的定义：

- 所谓同位素是指同一元素原子核内质子数相同而中子数不同的一类原子，它们在元素周期表中占据同一个位置。

例如，硫有4个同位素，它们分别为 ^{32}S 、 ^{33}S 、 ^{34}S 和 ^{35}S ，这4个同位素都有16个质子，因而它们都位于元素周期表第三周期第VIA族。一个元素可以由一种或几种同位素组成。

- 同位素地球化学是研究同一元素具有2个或2个以上组成的核素。

自然界存在两类同位素：

◆一类是放射性同位素，它们能够自发地衰变形成其它同位素，最终转变为稳定的放射成因同位素；

◆另一类是稳定同位素，它们不自发地衰变形成其它同位素或由于衰变期长，其同位素丰度变化可忽略不计。

同位素地球化学在地学领域的作用：

- ❑ **计时作用：**每一对放射性同位素都是一只时钟，可以测定各种地质体的年龄。
- ❑ **示踪作用：**利用同位素成分变化指示地质体形成的环境条件、机制，示踪物质来源。
- ❑ **测温作用：**由于某些矿物同位素成分变化与其形成的温度有关，为此可用来设计各种矿物对同位素温度计，来测定成岩成矿温度。

放射性衰变反应和衰变定律

1. 放射性同位素衰变反应

在自然界，放射性同位素大约有64种，它们大多数的质量数大于210。这些放射性同位素不断自发地发射出质点和能量，改变同位素组成并转变成稳定的核素，这种过程称核衰变反应或蜕变。衰变反应是引起放射性同位素丰度变化的主要原因。

发生放射性衰变的同位素称放射性同位素，或母体同位素

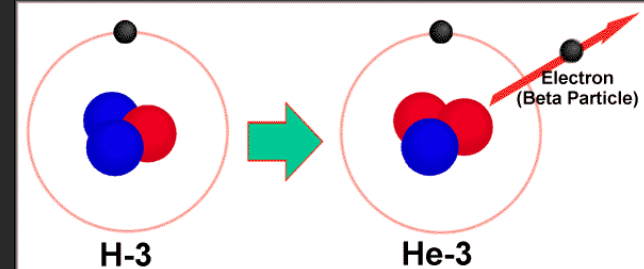
放射性衰变过程中及最终形成的稳定同位素称为放射成因同位素，或子体同位素

Note: 自发衰变，有新元素形成

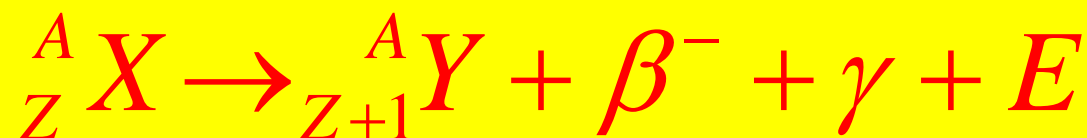
具有天然放射性/放射成因同位素的元素

<div><div><div>Sm</div><div>Radioactive (Parent)</div></div><div><div>Os</div><div>Radiogenic (Daughter)</div></div><div><div>Rd</div><div>Radiogenic and Radioactive</div></div></div>																			
H																	He		
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rd		
Fr	Ra	Ac																	
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Ac	Th	Pa	U													

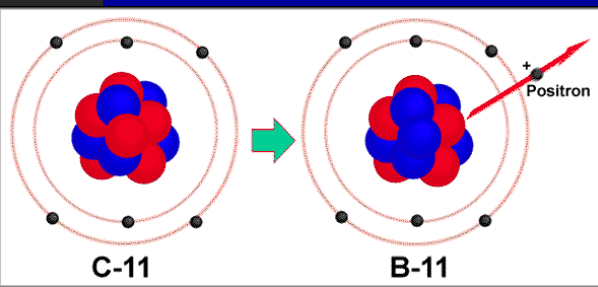
β衰变



- 自然界多数为 β 衰变，即放射性母核中的一个中子分裂为1个质子和1个电子（即 β 粒子），同时放出反中微子 γ ：



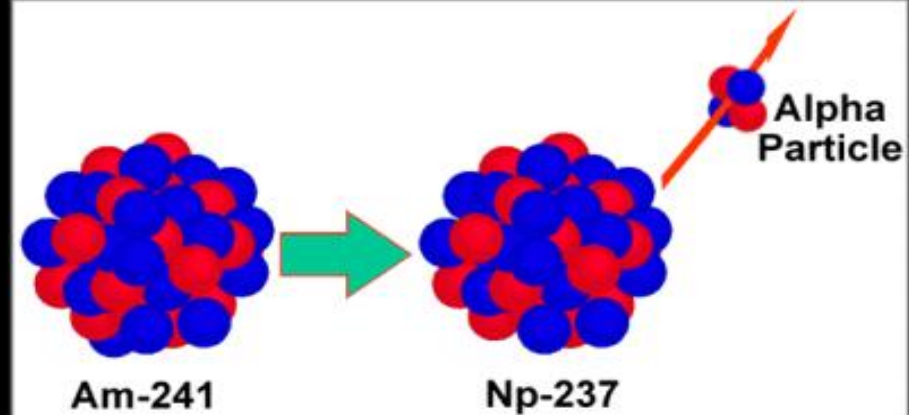
- 衰变结果，核内减少1个中子，增加1个质子，新核的质量数不变，核电荷数加1，变成周期表上右侧相邻的新元素。



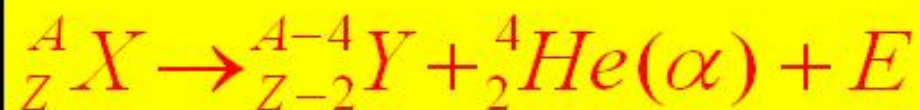
如：



α 衰变



放射性母核放出 α 粒子(α 粒子由两个质子和两个中子组成, α 粒子实际上是 ${}^4_2\text{He}$ 核):



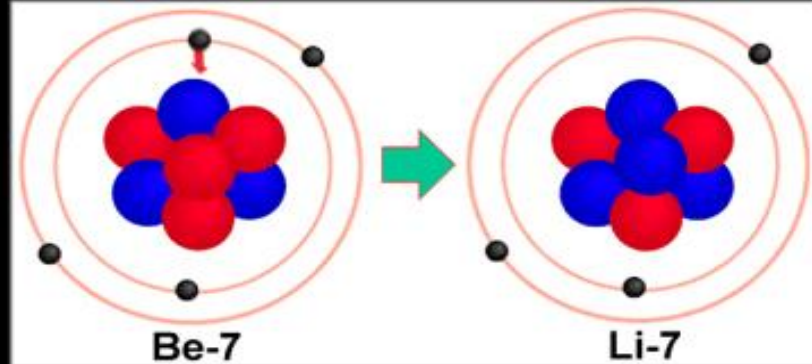
如:



(镭) (氡)

- 新核的同位素原子序数比母核少**2**, 质量数少**4**。自然界的重同位素 ${}^{235}\text{U}$ 、 ${}^{238}\text{U}$ 、 ${}^{232}\text{Th}$ 等以 α 衰变为主。

电子捕获



母核自发地从核外电子壳层捕获**1**个电子，通常在**K**层上吸取**1**个电子（**e**），与质子结合变成中子，质子数减少**1**个（是 β 衰变逆向变化），通式为：



衰变产物核质量数不变，质子数（核电荷数）减**1**，变成周期表上左邻的新元素：

重核裂变

同位素自发地分裂为2-3片原子量大致相同的碎片。

如： ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 等重核都可能发生这种裂变。

在自然界中，有些放射性同位素只通过一次某一种固定形式的衰变过程就转变为某种稳定同位素，从而停止了放射性衰变，如 $^{87}_{37}\text{Rb} \rightarrow ^{87}_{38}\text{Sr} + \beta$ ，而其它一些放射性同位素，如 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 等原子核要通过一系列的 α 衰变和 β 衰变，形成许多中间过渡的放射性同位素，最终才转化为铅同位素，从而结束了其放射性衰变过程。

2.放射同位素衰变定律

1902年Rutherford通过实验发现放射性同位素衰变反应不同于一般的化学反应，具有如下特点：

- ❖ 衰变作用是发生在原子核内部的反应，反应结果由一种核素变成另一种核素；
- ❖ 衰变自发地不断地进行，并有恒定的衰变比例；
- ❖ 衰变反应不受温度、压力、电磁场和原子核存在形式等物理化学条件的影响；
- ❖ 衰变前和衰变后核数的原子数只是时间的函数。通常我们把衰变前的核素称为母体（母核），而衰变后新形成的核素称为子体（子核）。

根据放射性同位素以上特性，放射性同位素衰变定律为：单位时间内衰变的原子数与现存放放射性母体的原子数成正比。其数学表达式为：

$$-dN/dt = \lambda N$$

式中：N为在t时刻存在的母体原子数； dN/dt 为t时的衰变速率，负号表示N随时间减少； λ 为衰变速率常数，表示单位时间内发生衰变的原子的比例数，用实验方法测定，其单位为1/年或1/秒。

将上式由 $t=0$ 到 t 求积分 $\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\lambda \int_0^t dt$ 得到:

$$\ln(N/N_0) = -\lambda t$$

式中, N_0 为 $t=0$ 时的衰变母体原子数。由此得:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad \text{或} \quad N_0 = N e^{\lambda t}$$

以上为放射性同位素衰变的基本公式, 表明母核原子数为 N_0 的放射性同位素, 经时间 t 后残存的母体原子数 $N = N_0 e^{-\lambda t}$, N 与 t 为指数函数。

常用放射性同位素体系

母体同位素	子体同位素	衰变常数(λ) (年 ⁻¹)	半衰期 ($t_{1/2}$) (Ga)	半衰期/地球年龄
⁴⁰ K	⁴⁰ Ar	0.581×10^{-10}	1.25	0.27
	⁴⁰ Ca	4.962×10^{-10}		
⁸⁷ Rb	⁸⁷ Sr	1.42×10^{-11}	48.8	11
²³⁸ U	²⁰⁶ Pb	1.55125×10^{-10}	4.47	0.98
²³⁵ U	²⁰⁷ Pb	9.8485×10^{-10}	0.704	0.15
²³² Th	²⁰⁸ Pb	4.9475×10^{-11}	14.0	3.1
¹⁴⁷ Sm	¹⁴³ Nd	6.54×10^{-12}	106	23
¹⁷⁸ Lu	¹⁷⁸ Hf	1.94×10^{-11}	35.7	7.9
¹⁸⁷ Re	¹⁸⁷ Os	1.52×10^{-11}	45.6	10

第二节 同位素地质年代学

基本原理

放射性同位素的衰变定律是同位素地质年代学的理论基础。由于质谱分析只对同一元素同位素比值的测定，而不能直接测定单个同位素的原子数。因此，在一些同位素年代学方法中，必须选取子体元素的其它同位素作参照，进行同位素比值的测定。

$$D^* = N(e^{\lambda t} - 1)$$

记参照的同位素为 D_R ，并使等式 $D^* = N(e^{\lambda t} - 1)$ 两边同除以 D_R ，则： $D^*/D_R = N/D_R(e^{\lambda t} - 1)$

同位素地质年代学基本原理方程

$$\frac{D}{D_R} = \frac{D_0}{D_R} + \frac{N}{D_R} (e^{\lambda t} - 1)$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left\{ \left[\left(\frac{D}{D_R} \right) - \left(\frac{D}{D_R} \right)_0 \right] \frac{D_R}{N} + 1 \right\}$$

$$\left(\frac{{}^{143}\text{Nd}}{{}^{144}\text{Nd}} \right) = \left(\frac{{}^{143}\text{Nd}}{{}^{144}\text{Nd}} \right)_0 + \left(\frac{{}^{147}\text{Sm}}{{}^{144}\text{Nd}} \right) (e^{\lambda t} - 1)$$

同位素封闭温度及冷却年龄

封闭温度是指：对各种同位素定年体系来说，它们不是在矿物、岩石形成时的那一瞬间就开始计时，而是必须当温度降低到能使该计时体系达到封闭状态时，即子体由于热扩散丢失可以忽略不计时，子体才开始积累，这个开始计时的温度就是封闭温度，得到的年龄即为表面年龄或称冷却年龄。

1. Rb-Sr定年法及Sr同位素地球化学

第一部分：Rb-Sr定年法

Rb-Sr 法定年

Rb: ^{85}Rb (72.15%) , ^{87}Rb (27.85%)

Sr: ^{84}Sr (0.56%)、 ^{86}Sr (9.86%)、 ^{87}Sr (7.02%)和 ^{88}Sr (82.56%)

衰变反应为: $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr} + \beta$

考虑到在研究的地质样品中, 可能含有初始 ^{87}Sr , 记作 $(^{87}\text{Sr})_0$

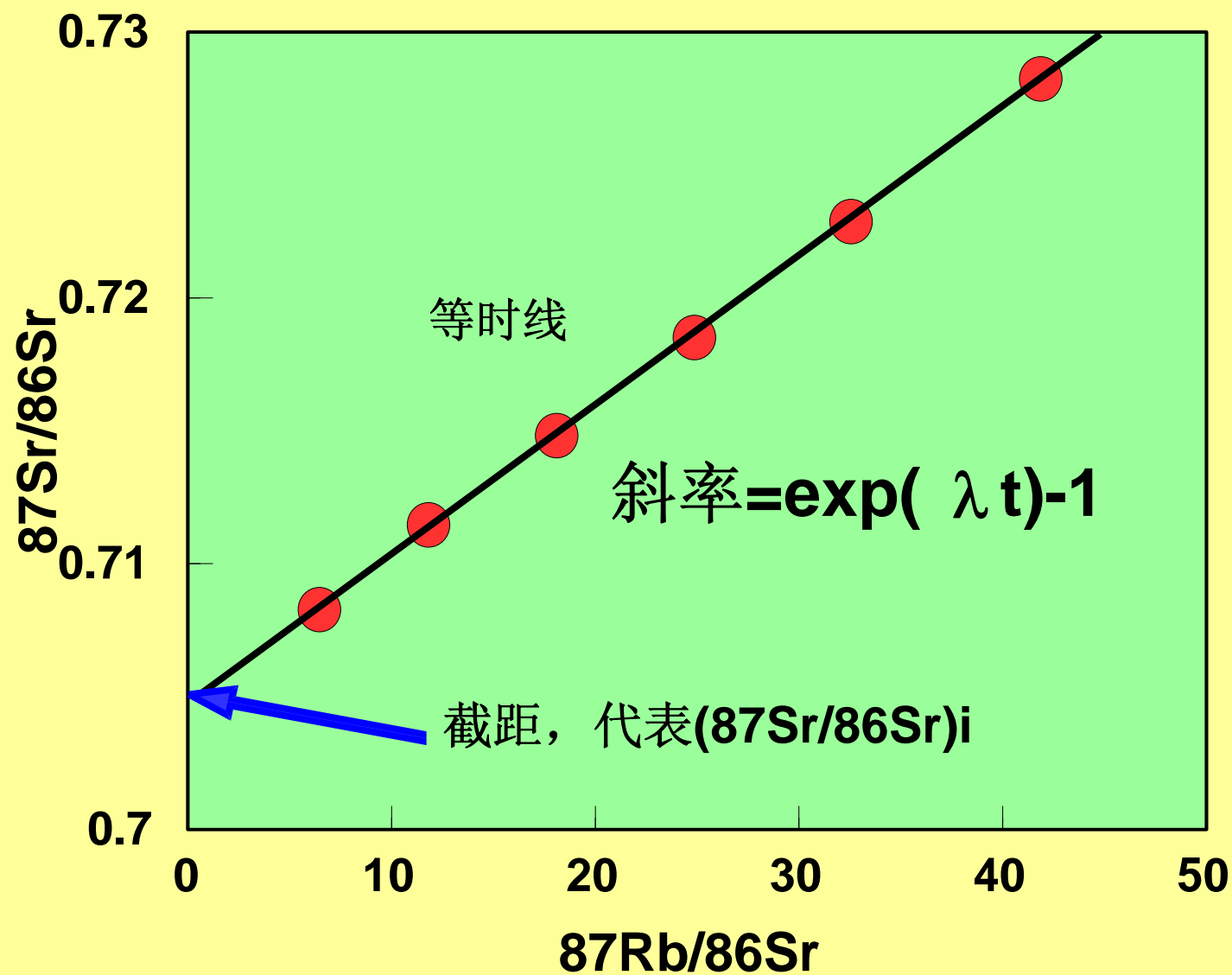
$$^{87}\text{Sr} = (^{87}\text{Sr})_0 + ^{87}\text{Rb}(e^{\lambda t} - 1)$$

将上式两端除以非放射成因的 ^{86}Sr 原子数, 得:

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

□含钾矿物是Rb-Sr法定年的主要对象，如果矿物中样品 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 为0或 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 相对于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 来说可忽略不计，则可直接计算矿物的年龄，如钾长石、白云母、锂云母、天河石、铯榴石、海绿石、钾盐、光卤石等。

□而对于不可忽视的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 样品来说，如岩石样品中一般都包含有一定数量的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ ，则必须考虑 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 对测定年龄的影响。



在等时线的拟合中，早期采用最小二乘法或图解法，但这些方法难以对等时线的质量进行评价。目前一般采用York 方程进行双回归误差分析拟合求解拟合直线的斜率和截距，同时给予出一个等时线拟合参数MSWD。

MSWD值是评价等时线质量的一个重要参数，该值越小，等时线质量越好。当存在地球化学误差时， $MSWD > 1$ ；当不存在地球化学误差时， $MSWD \leq 1$ 。

要正确获得样品的形成年龄必须满足以下条件：

- 所研究的一组样品具有同时性和同源性，所谓同源性是指每一个样品具有相同的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 比值。
- 在样品形成后，保持Rb和Sr封闭体系，没有与外界发生物质上的交换。
- 所测样品中，有较为明显的Rb/Sr比值差异，以确保获得一条较好的等时线。

- Rb-Sr全岩等时线法主要适用于基性、中性和中酸性岩浆岩形成年龄的测定;
- 对于变质岩, 由于受变质作用的影响, 使得对变质岩原岩的Rb-Sr 同位素系统进行改造, 因此, 等时年龄往往不能提供原岩形成年龄的信息, 而往往代表变质事件的年龄或无意义的年龄信息;
- Rb-Sr全岩等时线法很少用于沉积岩的年龄测定。

第二部分：Sr同位素地球化学

地球化学系统中初始 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 比值是一个重要的地球化学示踪参数，该值代表物质形成时的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值，不同的地球化学储存库，它们的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 值是不同的。因此， $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 比值对示踪物质来源，壳幔物质演化及壳幔相互作用等方面具有重要意义。

通过全岩Rb-Sr等时线法可获得岩石形成时 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ ，对于单个样品，若年龄t已知，实测该样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比值，下式计算 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 比值：

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

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 比值除了研究成岩和成矿物质来源外，还可用来划分岩石的成因类型。如花岗岩的成因类型可划分为S型和I型花岗岩，S型花岗岩的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 大于0.706，而I型花岗岩的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 小于0.706。

2. Sm-Nd定年法及Nd同位素地球化学

第一部分：Sm-Nd定年法

Sm同位素组成

同位素	原子量	丰度 (%)
^{144}Sm	143.912009	3.16
^{147}Sm	146.914907	15.07
^{148}Sm	147.914832	11.27
^{149}Sm	148.917193	13.84
^{150}Sm	149.917285	7.47
^{152}Sm	151.919741	26.63
^{154}Sm	153.922218	22.53

^{147}Sm , ^{148}Sm 和
 ^{149}Sm 有放射性,
但后两者半衰期
太长($\sim 10^{16}\text{yr}$), 现
有技术条件下无
法准确测量出其
子体同位素的变
化量, 故目前不
能成为定年方法

Nd同位素组成

同位素	原子量	丰度 (%)
-----	-----	--------

^{142}Nd	141.907731	27.09
-------------------	------------	-------

^{143}Nd	142.909823	12.14
-------------------	------------	-------

^{144}Nd	143.910096	23.83
-------------------	------------	-------

^{145}Nd	144.912582	8.29
-------------------	------------	------

^{146}Nd	145.913126	17.26
-------------------	------------	-------

^{148}Nd	147.916901	5.74
-------------------	------------	------

^{150}Nd	149.9209001	5.63
-------------------	-------------	------

Nd的7个同位素均为稳定同位素(^{144}Nd 和 ^{145}Nd 是放射性同位素, 但它们的半衰期很大, 分别为 2×10^{15} 年和 10^{17} 年, 故可视为稳定同位素)。其中 ^{143}Nd 为 ^{147}Sm 经 α 衰变形成的子体同位素。



$$\lambda_{^{147}\text{Sm}} = 6.54 \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$$

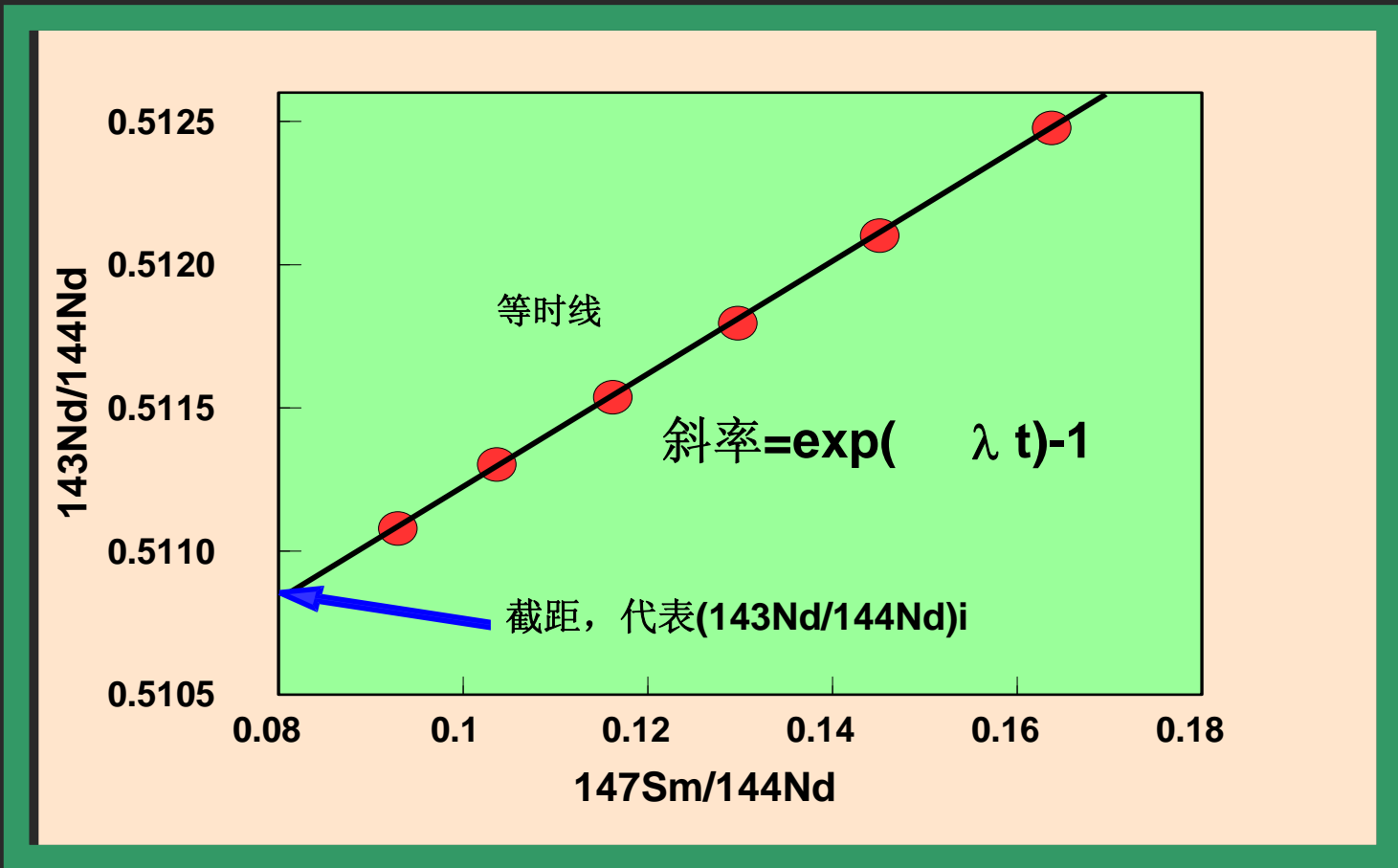
根据衰变定律有： $^{143}\text{Nd} = ^{147}\text{Sm}(e^{\lambda t} - 1)$

考虑样品中有初始Nd同位素，则有：

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

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

Sm-Nd法定年主要应用全岩等时线法或全岩+矿物等时线法，其等时线的构筑方法类同于Rb-Sr法。



要获得可靠的Sm-Nd 等时年龄，同样要满足下列条件：

- 所研究的一组样品具有同时性和同源性。
- 样品形成后，保持Sm和Nd的封闭体系。
- 所测样品中有较为明显的Sm/Nd比值差异。

自然界中，各岩石的Sm/Nd比值变化范围较小（一般变化于0.1-0.5之间），而酸性岩类其Sm/Nd比值变化范围更小。因此，Sm-Nd全岩等时线法不宜对酸性岩进行年龄测定，主要应用于对基性岩、超基性岩等岩类的年龄测定，而对于基性和超基性的结晶岩，往往应用全岩+矿物等时线法进行年龄测定效果更好

第二部分：Nd同位素地球化学示踪

Nd 同位素地球化学示踪主要基于Nd同位素初始比值($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)₀

对于一个已知年龄的样品，通过实测该样品的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 和 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 比值，就能计算该样品的($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)₀比值，公式如下：

$$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0 = ^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} - ^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}(e^{\lambda t} - 1)$$

亏损地幔： 0.51315

原始地幔： 0.512836

由于在整个地质时期， $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值变化较小，所以一般用 $\varepsilon \text{ Nd}$ 表示。

假设原始地幔具有球粒陨石型的均一岩浆库 (Chondrite Uniform Reservoir)即CHUR，在CHUR地幔源区中，Nd同位素的演化方程为：

$$I_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}}(t) = I_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}}(0) - (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}^0 (e^{\lambda t} - 1)$$

定义：地质样品与CHUR在t时刻的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值的相对大小即为 $\varepsilon \text{ Nd}(t)$ &

$$\varepsilon_{\text{Nd}}(t) = \left[\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}}^t - (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}^t}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}^t} \right] \times 10^4$$

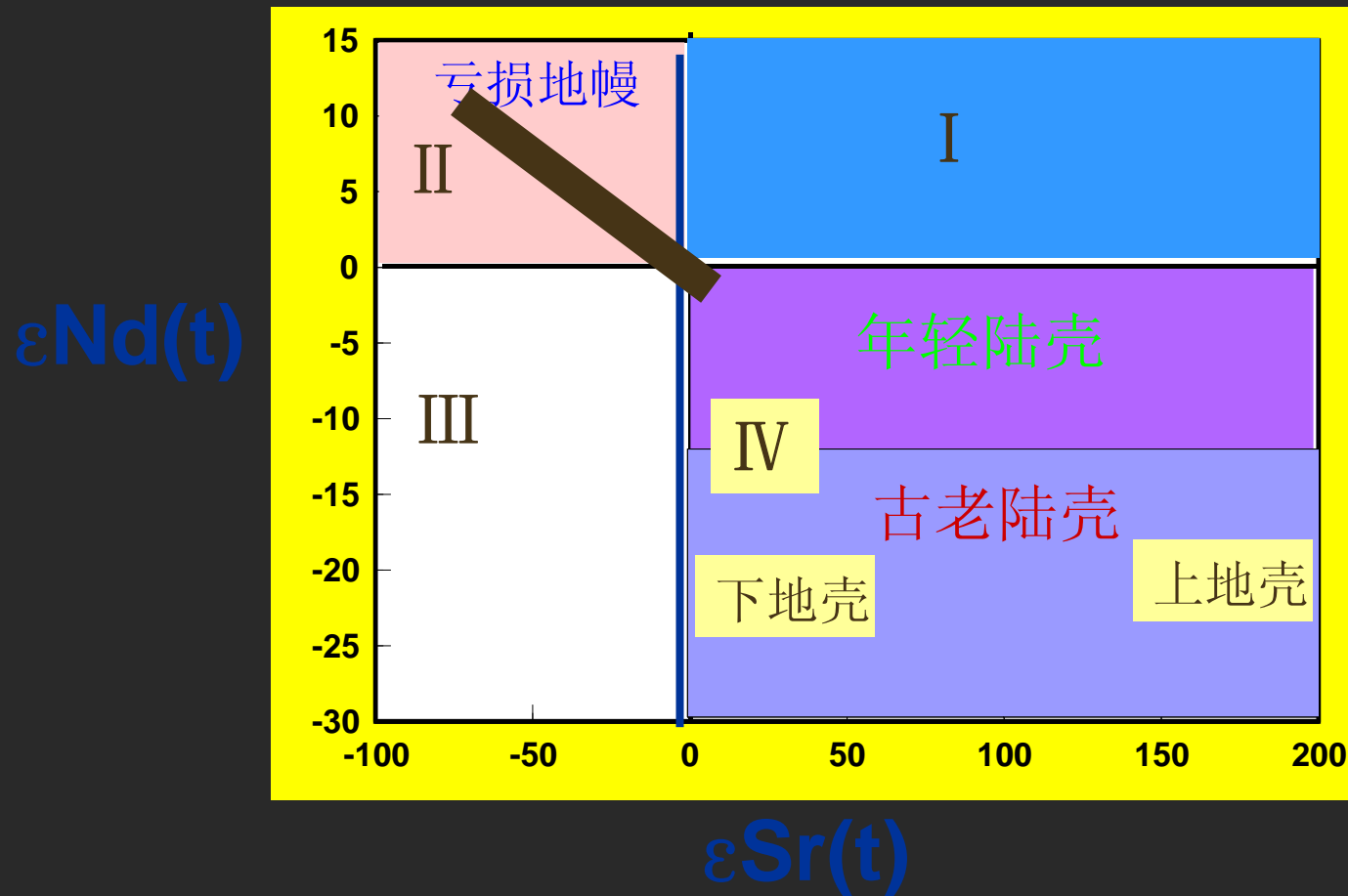
$\epsilon_{Nd}(t)$ 的示踪意义

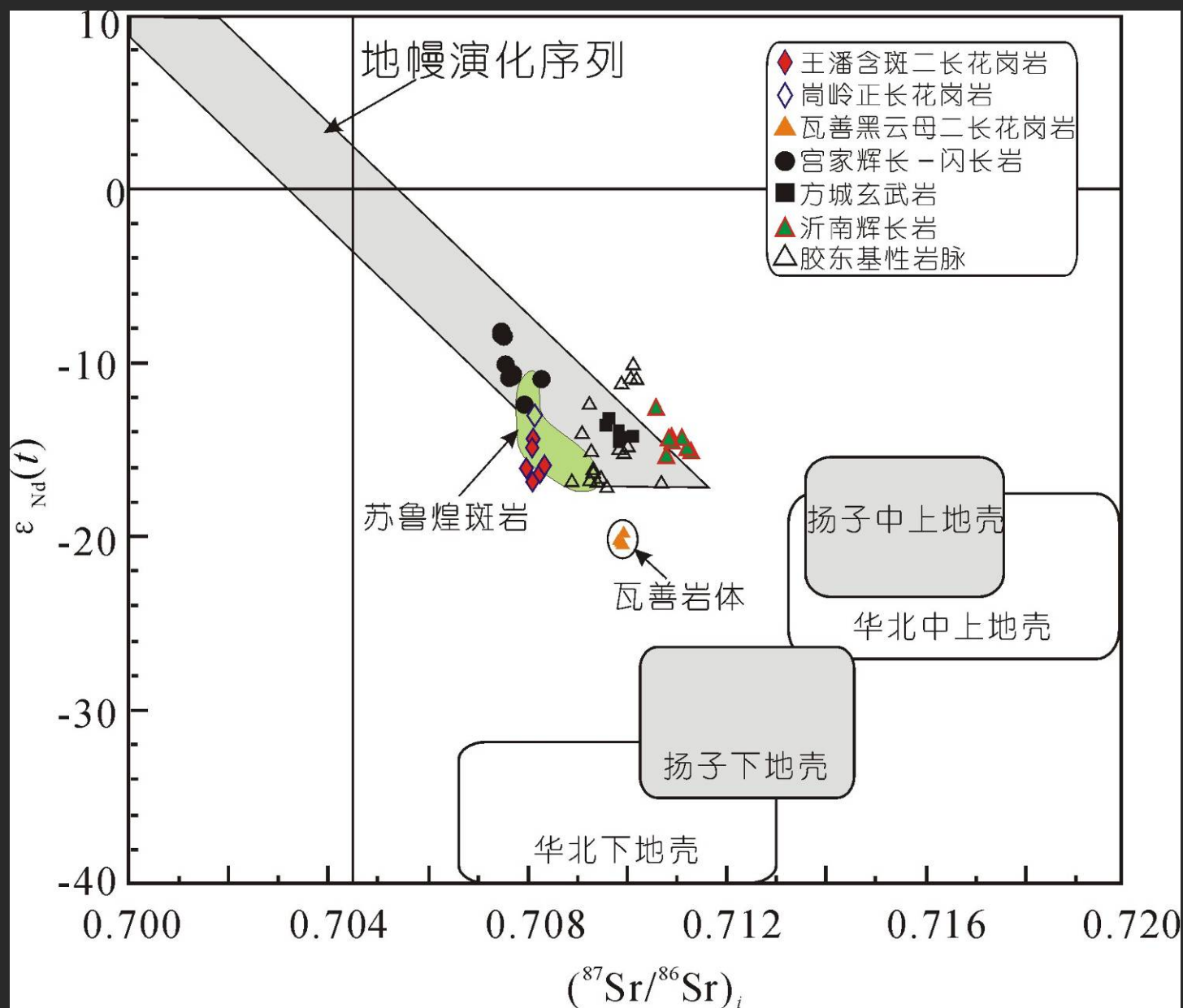
$\epsilon_{Nd}(t) > 0$, 物质来自亏损地幔

$\epsilon_{Nd}(t) < 0$, 物质来自于地壳

$\epsilon_{Nd}(t) \approx 0$, 物质来自于未分异的原始地幔

在Nd同位素示踪应用中，常结合Sr同位素的研究，构筑 $\epsilon \text{Nd}(t)$ - $\epsilon \text{Sr}(t)$ 图解或 $\epsilon \text{Nd}(t)$ - $\epsilon \text{Sr}(t)$ 图解





第三部分：Nd模式年龄

- 假设未发生分异作用的原始地幔岩浆库是一个具有球粒陨石Sm/Nd比值的均一岩浆库(CHUR)，并假定地壳岩石的Sm/Nd比值变化只发生在从CHUR源区分离的时刻，其后Sm/Nd比值保持不变，则地壳岩石在一个时间为t的 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0$ 值就是CHUR源区在时间为t的演化值
- 根据样品的Sm/Nd和 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_t$ 比值，可以计算除样品从CHUR源分离出来的时间(T_{CHUR})

亏损地幔Nd模式年龄(T_{DM})

$$T_{DM}^{Nd} = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{(\text{}^{143}\text{Nd}/\text{}^{144}\text{Nd})_{DM}^0 - (\text{}^{143}\text{Nd}/\text{}^{144}\text{Nd})_s}{(\text{}^{147}\text{Sm}/\text{}^{144}\text{Nd})_{DM}^0 - (\text{}^{147}\text{Sm}/\text{}^{144}\text{Nd})_s} \right]$$

DM: $(\text{}^{143}\text{Nd}/\text{}^{144}\text{Nd})_P = 0.51315$
 $(\text{}^{147}\text{Sm}/\text{}^{144}\text{Nd})_P = 0.2137$

T_{DM} 为样品相对于亏损地幔的Nd同位素模式年龄，代表地壳物质从亏损地幔中分离的时代，也称为平均地壳滞留时间

3. U-Th-Pb同位素定年法 及Pb同位素地球化学

第一部分：U-Th-Pb同位素定年原理

U、Th放射性衰变参数



$$t_{1/2} = 4.47 \times 10^9 \text{yr} \quad \lambda_1 = 1.551 \times 10^{-10} \text{yr}^{-1}$$



$$t_{1/2} = 704 \times 10^6 \text{yr} \quad \lambda_2 = 9.848 \times 10^{-10} \text{yr}^{-1}$$



$$t_{1/2} = 14 \times 10^9 \text{yr} \quad \lambda_3 = 4.9475 \times 10^{-10} \text{yr}^{-1}$$

U-Th-Pb衰变方程

$$^{206}\text{Pb}_P = ^{206}\text{Pb}_0 + ^{238}\text{U}(e^{\lambda_{238}t} - 1)$$

$$^{207}\text{Pb}_P = ^{207}\text{Pb}_0 + ^{235}\text{U}(e^{\lambda_{235}t} - 1)$$

$$^{208}\text{Pb}_P = ^{208}\text{Pb}_0 + ^{232}\text{Th}(e^{\lambda_{232}t} - 1)$$

U-Th-Pb等时线方程

$$\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_P = \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \left(\frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}} \right) (e^{\lambda_{238}t} - 1)$$

$$\left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_P = \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \left(\frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}} \right) (e^{\lambda_{235}t} - 1)$$

$$\left(\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_P = \left(\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \left(\frac{{}^{232}\text{Th}}{{}^{204}\text{Pb}} \right) (e^{\lambda_{232}t} - 1)$$

- 由于U、Th地球化学特征的差异和自然界中Th/U比值的可变性，Th-Pb同位素常用作独立定年方程。

然而，由于U、Pb的易活动性(尤其是U)，即使因地表条件下风化和低级变质条件下，体系的同位素组成往往不能保持封闭，因此用等时线法成功获得有意义年龄的实例相对有限。

由于 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 半衰期较大，因此U-Th-Pb法一般只适合于古老地质体的年龄测定。要正确地进行U-Th-Pb法定年，必须满足以下条件：

- 样品保持U-Th-Pb体系的封闭，即样品形成后未发生子体同位素和母体同位素的丢失或从外界的带入。
- 合理地选择铅同位素初始比值。

第二部分：副矿物U-Th-Pb法定年

- （含）U、Th矿物（主要为一些稳定的重矿物）是U-Th-Pb法定年的主要研究对象，如：锆石、独居石、榍石、磷灰石、沥青铀矿、晶质铀矿、钍石等。
- 由于锆石在各种地质体中分布较为普遍，且锆石中的初始铅同位素比值接近于0，因此锆石是目前广泛用来进行U-Pb法年龄测定的主要对象，受到人们的重视。

锆石特征

- 高硬度（7.5）、高化学稳定性使得锆石具有较强的抗风化、抗蚀变和变质作用影响的能力，有利于同位素体系保持相对封闭；
- 锆石结晶时，选择性富集U（及部分Th，即与Zr形成类质同象）而排斥Pb，即具有较高的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 比值，即高 μ 值。较大程度地限制了初始Pb的存在；
- 具高 μ 值特征的矿物还包括榍石和独居石。

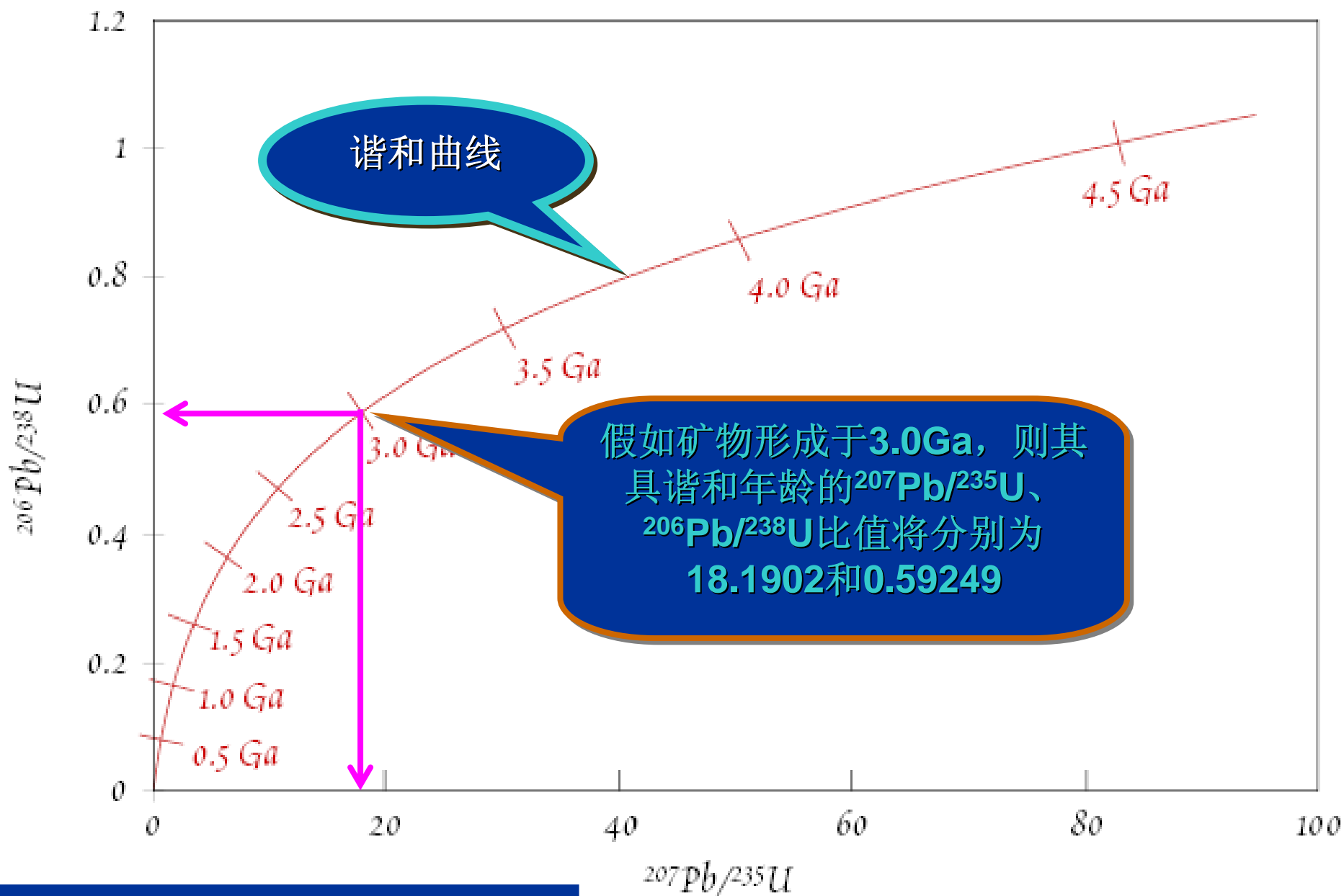
$$\begin{aligned}
 {}^{207}\text{Pb}_P &= {}^{207}\text{Pb}_0 + {}^{235}\text{U}(e^{\lambda_{235}t} - 1) \\
 {}^{206}\text{Pb}_P &= {}^{206}\text{Pb}_0 + {}^{238}\text{U}(e^{\lambda_{238}t} - 1)
 \end{aligned}$$

${}^{206}\text{Pb}^*$ 和 ${}^{207}\text{Pb}^*$ 为定年对象形成以来所积累的放射成因Pb;

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}^*}{{}^{238}\text{U}} = (e^{\lambda_{238}t} - 1)$$

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}^*}{{}^{235}\text{U}} = (e^{\lambda_{235}t} - 1)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} &= 0_0 + \frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}}(e^{\lambda_{238}t} - 1) \\
 \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} &= 0 + \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}}(e^{\lambda_{235}t} - 1)
 \end{aligned}$$



然而，锆石的成因较为复杂，如存在有岩浆成因、变质成因和碎屑锆石等。据此在进行锆石U-Pb年龄测定前，必须对锆石进行矿物形态学的研究，区分锆石的成因类型，如岩浆型锆石晶型完好，而碎屑成因锆石表面一般有磨蚀现象，只有这样才能对锆石年龄所代表的地质意义作出合理的解释。

U-Pb体系的开放形式

理论上，锆石还存在发生U、Pb体系开放的另外三种可能情形：

- ❑ 获得U：对锆石在谐和曲线上位置的影响与Pb丢失情况相同；
- ❑ 丢失U：将致使锆石组成沿不一致线外切线方向分布，但其与谐和曲线上、下交点的地质意义相同；
- ❑ 获得Pb：将使同位素组成失去年代学意义，通常情况下难以获得真实的地质信息。

地质实践观察表明，绝大多数锆石的体系开放行为均表现为Pb丢失。

锆石U-Pb定年的基本方法

❖ **传统方法**（准确可靠，但费时、对复杂样品不能得到好的结果）

TIMS法、锆石蒸发法--用单个锆石颗粒进行样品的化学制备和质谱测定，通过多个锆石的分别测定确定谐和年龄或构筑不一致线确定与谐和线的交点年龄。

❖ **微区分析法**（原位分析、高效快速）

SIMS、LA-ICPMS--单颗粒锆石不需要进行化学制样，直接用激光探针质谱测定锆石中质点的U-Pb同位素组成，通过谐和线的确定锆石的年龄，对于有复杂生长历史和环带构造的锆石，往往可给出锆石不同阶段的生长年龄。

用于Pb同位素定年的其它矿物

- **独居石**：独居石为富LREE的磷酸盐矿物，含较高的Th及少量U，主要出现于贫Ca富Al的花岗质岩石和高级变质岩中，并常可与锆石共生。
- **榍石**：榍石为钛的硅酸盐，其封闭温度为约625°C，虽然封闭温度低于锆石，但其低温阶段U-Pb同位素封闭性强于锆石。
- **斜锆石**：与锆石类似，地球化学特征上表现为高U(200-1000ppm, Th<20ppm)，Pb含量低，其U-Pb同位素体系的封闭温度可能甚至高于锆石。斜锆石主要出现于基性和超基性岩中，且主要形成于这些岩类结晶作用的晚期。
- **石榴石**：石榴石的U-Pb封闭温度为约800 °C，故可记录变质岩进变质事件年龄；石榴石U-Pb定年的应用多局限于U的分布相对均一的矿物中，因此其应用范围受到限制

第三部分：Pb同位素地球化学示踪

■ Pb同位素的质量数较大，加之Pb同位素之间的质量数相对差异较小，因此任何物理化学条件引起Pb同位素的分馏作用极小，可忽略不计，而引起Pb同位素组成变化的主要原因是放射性U和Th的衰变。

■ ^{204}Pb 是非放射成因同位素，而 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 是放射成因同位素，随着时间的演化， ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 不断积累，导致 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值逐渐增长，而Pb的母体同位素 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 的原子数不断降低。

根据Pb同位素的演化，将地球样品中Pb分为4类：

(1)原生铅：地球物质形成以前在宇宙原子核合成过程与其它元素同时形成的铅，原生铅都是非放射成因铅，而且以富含 ^{204}Pb 为特征。

(2)原始铅：地球形成最初时刻存在的铅，其铅同位素组成等于原生铅同位素组成加上原子核合成作用完成至地球刚形成之间由于U、Th放射性衰变所积累的铅。

(3)普通铅（或正常铅）：指产于U/Pb、Th/Pb比值低的矿物和岩石中任何形式的铅（如方铅矿、黄铁矿、钾长石等）。

(4)异常铅：指放射成因铅含量较高的铅，异常铅通异发生在富含U、Th的岩石或矿物中，它经历了两个或两个以上的铅演化学阶段。

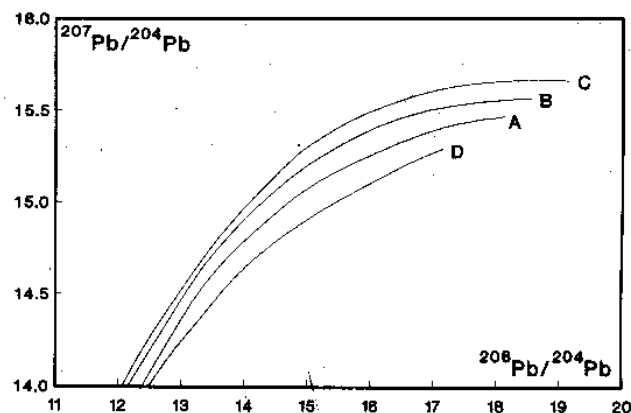
(5)混合铅：指由不同U/Pb、Th/Pb比值的两个以上体系混合而成的铅，这种铅的同位素组成复杂。

另外，根据铅同位素测定对象可将铅同位素分为岩石铅、矿石铅和单矿物铅。

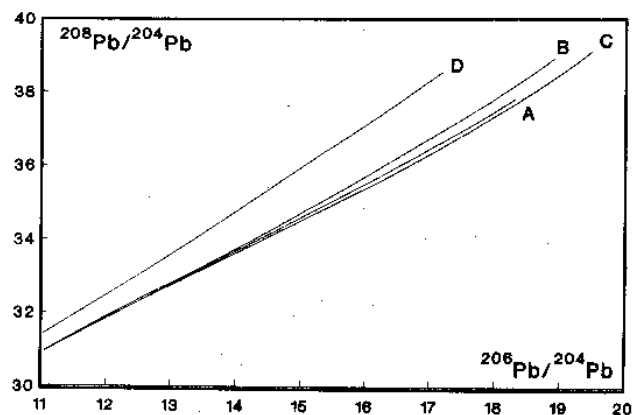
关于Pb同位素的应用

1) 建立了Pb构造模型

Doe和Zartman(1979)根据板块构造理论，提出了铅构造模型(Plumbotectonic model)，给出了上地壳、下地壳、地幔和造山带铅同位素组成的演化趋势，利用该图可判断成岩成矿物质的来源及构造环境。



(a) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$



(b) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

图 3-13 Zartman 的铅构造模式所计算的铅同位素演化线(上地壳、造山带、地幔与下地壳)。

(Zartman, *et al.*, 1981)

A. 地幔 B. 造山带 C. 上地壳 D. 下地壳

2) 为揭示地幔不均一性提供重要佐证：地幔中铅同位素组成的不均一性不只是局限于一两个海岛内，而是一个普遍的、全球性的现象。全球来源于地幔的大洋拉斑玄武岩的研究表明，南半球具有DUPAL型异常的高放射成因铅同位素组成，而北半球具有较低的放射成因铅同位素组成。对南半球和北半球出现的这种差异还存在多种解释。

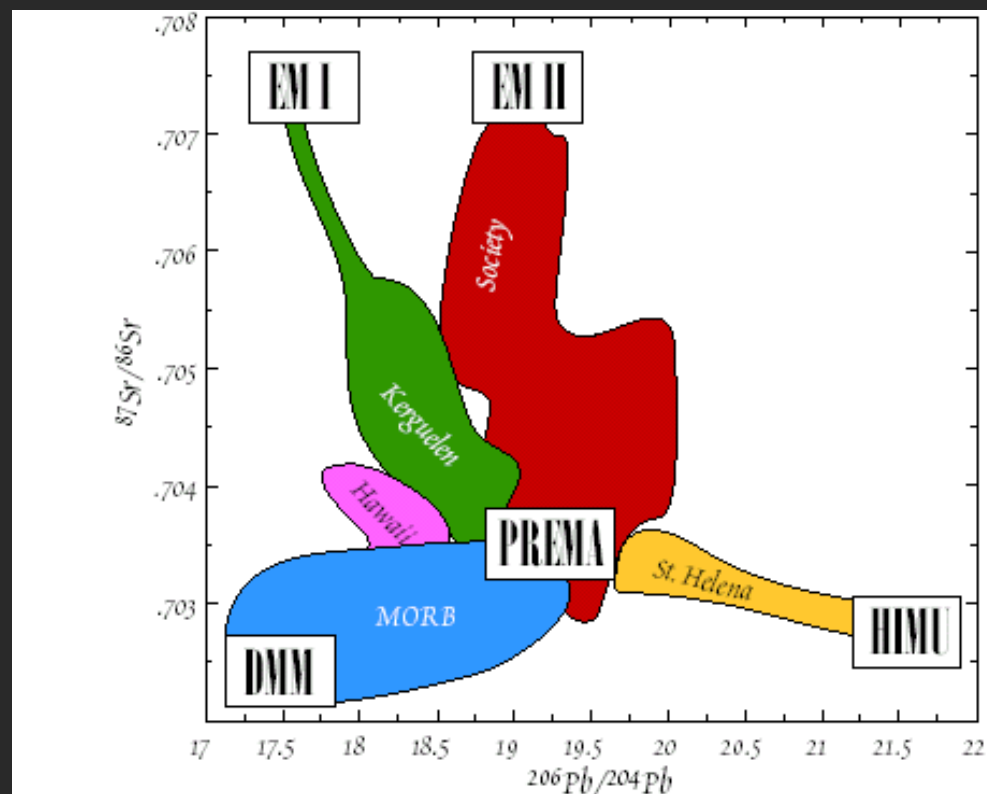


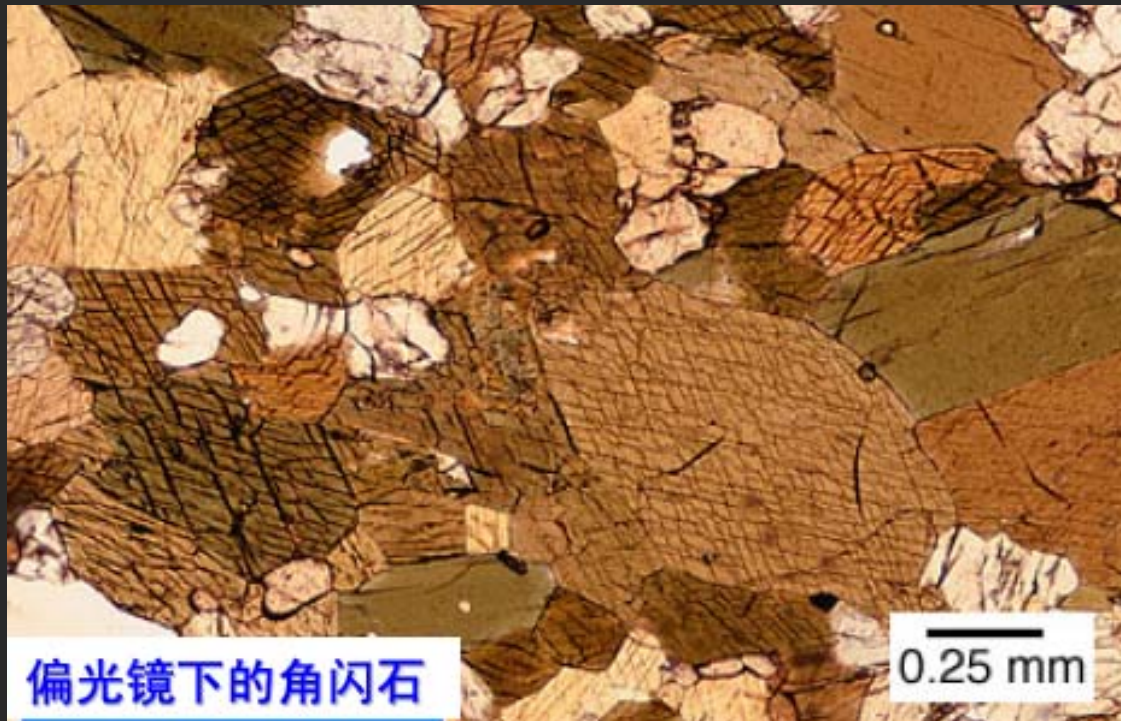
Figure 18.3. Five reservoir types of White (1985) and the components of Zindler and Hart (1986). They are essentially identical, except for Hawaii and PREMA (prevalent mantle). Other Zindler and Hart acronyms stand for high- μ (HIMU), enriched mantle I and II (EM I and EM II), and depleted MORB mantle (DMM). The main difference in interpretation is that whereas White argued that each reservoir type may consist of many reservoirs, but all had evolved through similar processes, Zindler and Hart (1986) argued that five distinct reservoirs exist, and that variations in isotope ratios result from mixing of these reservoirs.

3)铅同位素可用来划分区域铅构造-地球化学省：研究表明在不同的构造块体中，铅同位素组成存在明显差异，而同一块体内铅同位素组成较为稳定，这称之为铅同位素块体效应。根据铅同位素的块体效应，可划分铅构造地球化学省。

4)Pb同位素可用来研究岩浆物质的来源，进而可用分析构造块体的相互作用

5) 铅同位素对矿床成因和成矿物质来源有重要指示作用。

4. K-Ar及Ar-Ar同位素 体系



第一部分：K-Ar定年法

钾有三种同位素组成： ^{39}K ， ^{40}K 和 ^{41}K 。

它们的相对丰度为：

$^{39}\text{K}=93.2581\%$ ， $^{40}\text{K}=0.01167\%$ ， $^{41}\text{K}=6.73021\%$ 。

其中 ^{40}K 是放射性同位素，有 β 和电子捕获二种衰变方式，前者占 ^{40}K 总衰变的88%，后者占12%，其衰变反应如下：

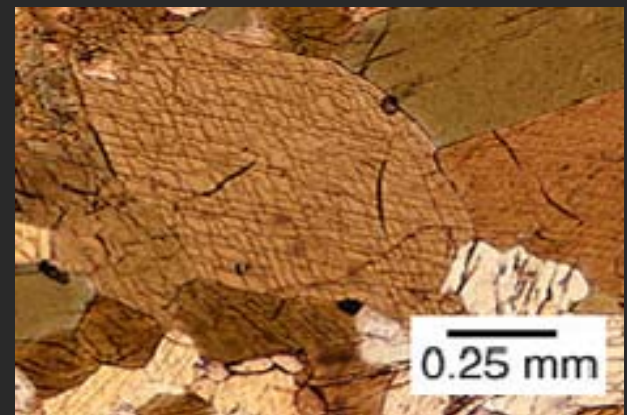
$^{40}\text{K} + e \rightarrow ^{40}\text{Ar}$ ，记衰变常数为 λ_e

$^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ca} + \beta$ ，记衰变常数为 λ_β

因此 ^{40}K 的总衰变常数 $\lambda = \lambda_e + \lambda_\beta$

■钾是常量元素，可进行K-Ar分析的矿物相当多，这是K-Ar应用的一个优点，但考虑到岩石或矿物对氩的保存性，并不是所有的岩石或含钾矿物用作K-Ar法年龄测定的对象。

■一般认为，角闪石、黑云母、白云母、高温碱长石等是K-Ar法年龄测定的理想矿物，新鲜的粗面岩、玄武岩、辉绿岩等也可给出地质意义的年龄，沉积地层中的海绿石和伊利石，作为沉积过程中形成的自生矿物，在研究沉积地层的年龄中受到重视。



第二部分：Ar-Ar定年法

60年代开始发展起来的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 法（又称快中子法），是通过用快中子照射矿物或岩石样品，使其中的 ^{39}K 通过核反应转化成 ^{39}Ar 为基础。



其中 $^{39}\text{Ar} = {}^{39}\text{K} \Delta T \int \phi(\epsilon) \sigma(\epsilon) d\epsilon$

式中： ΔT 辐照时间

$\phi(\epsilon)$ 能量为 ϵ 的中子流密度

$\sigma(\epsilon)$ 能量为 ϵ 的中子流捕获面积

ϵ 能量

$$^{39}\text{Ar} = ^{39}\text{K} \Delta T \int \phi(\epsilon) \sigma(\epsilon) d\epsilon \dots\dots\dots(1)$$

根据K-Ar 定年公式:

$$^{40}\text{Ar}^* = (\lambda_e / \lambda) ^{40}\text{K} (e^{\lambda t} - 1) \dots\dots\dots(2)$$

(2)/(1)并整理得:

$$^{40}\text{Ar}^* / ^{39}\text{Ar} = (e^{\lambda t} - 1) / J$$

$$\text{其中: } J = (\lambda / \lambda_e) (^{39}\text{K} / ^{40}\text{Ar}) \Delta T \int \phi(\epsilon) \sigma(\epsilon) d\epsilon$$

$$t = 1 / \lambda \ln[(J (^{40}\text{Ar}^* / ^{39}\text{Ar}) + 1)]$$

式中: $^{40}\text{Ar}^* / ^{39}\text{Ar}$ 由质谱测定, J为每次快中子照射样品的参数, 无量纲, 可由每次照射的标准样品(年龄已知)的 $(^{40}\text{Ar}^* / ^{39}\text{Ar})_s$ 标定:

$$J = (^{40}\text{Ar}^* / ^{39}\text{Ar})_s (e^{\lambda t} - 1)$$

式中s代表标准样品, 这样就可以计算样品的年龄。

用上述方法所得到的年龄称为“全部Ar释放年龄”，这些年龄与常规的K-Ar年龄受到同样的局限性，因为它们都取决于以下假设：放射成因 ^{40}Ar 没有从样品中逃脱过，也没有过剩 ^{40}Ar 的存在。然而，该方法避开了钾和氩在样品中的不均一分布问题，因为只需一份样品测定即可，而且只需求氩的同位素比值。

5. 年轻地质体同位素定年

- 年轻地质样品，特别是几万年以内的样品，难以用上面的方法进行定年，为解决这一问题，须选择半衰期较小的放射性同位素体系。
- 年轻体系同位素年代测定主要用于海洋和湖泊沉积物、年轻火山岩、第四纪地质和考古学研究。
- 方法主要有 ^{14}C 法、裂变径迹和不平衡铀系法等。

1、 ^{14}C 法

^{14}C 法是一种比较成熟的方法，定年范围可达5万年以上，样品对象为有机质、生物遗体、碳酸盐岩层等，该方法不仅用于研究第四纪地质，而且还用于考古学研究。

天然 ^{14}C 是在大气层上部，宇宙射线产生的中子(n)与大气中的氮核(^{14}N)发生核反应的产物，其反应为： $^{14}\text{N} + \text{n} \rightarrow ^{14}\text{C} + ^1\text{H}$

新产生的 ^{14}C 在大气层中很快被氧化成 $^{14}\text{CO}_2$ ，并与大气层的 CO_2 充分混合后扩散到整个大气层中，大气层中的 CO_2 通过与溶解于海水中的 CO_2 交换以及通过植物的光合作用、动物对食物中碳的吸收等，使水圈及生物圈中都存在着宇宙辐射成因的 ^{14}C 。

^{14}C 的产生速率主要取决于由宇宙射线产生的中子数量，即宇宙的辐射强度，一般认为至少在 ^{14}C 可测范围内，宇宙射线强度与现在相近。因此，可认为 ^{14}C 产生的速率大体是一个常数，活的有机体与大气圈或水圈和生物圈进行 ^{14}C 交换与循环，达到平衡。据研究，这种平衡过程是相当快的，当生物死亡后，碳的交换循环作用就停止，有机体内保存的 ^{14}C 将随时间逐渐衰亡而减少。

2、裂变径迹法

裂变径迹分为两类：

一类是矿物中的铀，在其存在的历史过程中，会自发地产生裂变，裂变碎片所造成的损伤区，称为自发裂变径迹。

一类是样品送反应堆照射，吸收中子后，其中 ^{235}U 产生裂变，裂变碎片所造成的损伤区，称为诱发裂变径迹。

第三节 稳定同位素地球化学

第一部分 稳定同位素地球化学基本理论

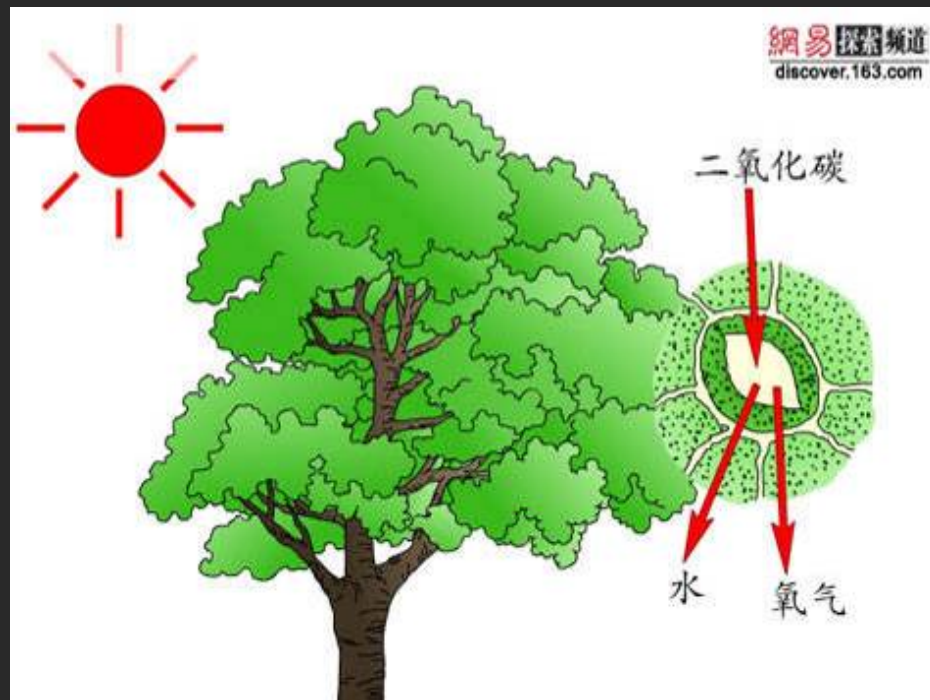
④ 稳定同位素定义

④ 稳定同位素基本特征

④ 稳定同位素分馏原理

④ 稳定同位素温度计

④ 稳定同位素分析与标准



稳定同位素的定义

稳定同位素也是相对概念，即为在现今技术条件下观察不到有放射性衰变现象的同位素(通常指半衰期大于10⁹年的核素)。目前已知的稳定同位素有约270个，而不稳定同位素为约1200个。

稳定同位素的两大规律

■对称性规律：低质量稳定核素的中子(N)和质子(Z)数近于相等，即 N/Z 近似为1。对于质子数大于20的稳定同位素，其 N/Z 的极限比值为约1.5。

■奇偶规律：偶数原子数核素大大多于奇数原子数核素。

自然界核素类型与丰度

质子数-中子数	稳定核素数
偶数-偶数	160
偶数-奇数	56
奇数-偶数	50
奇数-奇数	5

地球化学中常用的稳定同位素特征

地球化学常用稳定同位素包括H、C、N、O、S、和Li、Si、Cl等元素的同位素，其主要特征有：

- 原子数相对较低
- 同一元素的同位素间相对质量差异较大
- 它们之间常以强共价键结合
- 多具一种以上氧化价态，形成多种化合物，或组成自然界固态或液态物质的重要部分
- 比例相对小的同位素在元素所有同位素组成中的丰度足够高，易于进行分析测试

稳定同位素的主要地球化学应用

- 同位素地质温度计：如矿物对氧同位素测温
- 同位素地球化学示踪：如应用氧同位素组成确定岩石的成因（壳源/幔源）或构造背景，大气圈、水圈和生物圈循环和环境科学等
- 物理化学过程识别：如对动物化石进行C同位素分析，确定其是否属于C₄(木本?)或C₃(草本?)类植物的食用动物

稳定同位素分馏作用

自然界能引起同位素丰度发生变化的原因有两种：

- 放射性衰变
- 同位素分馏

产生同位素分馏的原因是同位素之间存在物理-化学性质的微小差异

稳定同位素地球化学是研究物理-化学(包括地球化学和生物化学)过程所引起的同位素组成在自然界中变化的地球化学分支。

同位素效应

同一元素不同同位素间因原子量差异引起其化学和物理性质的差别，该现象称同位素效应。

元素的化学性质取决于核外电子层结构，而物理性质取决于原子核结构。由于元素的同位素具相同的电子层结构，理论上具相同的化学性质。但由于同位素间原子量的差异，即原子核结构不同，导致其物理性质的差异；而因原子核内中子数量的不同，直接影响了各同位素的化学反应速度。这些物理和化学特征上的差异在质量数较小的元素中表现最明显。

不同同位素组成的水(H_2^{16}O 、 D_2^{16}O 、 H_2^{18}O)及其物理化学性质差异 (Hoefs, 1987)

常数	H_2^{16}O	D_2^{16}O	H_2^{18}O
比重(20°C, g/cm ³)	0.9979	1.1051	1.1106
达最大密度的温度(°C)	3.98	11.24	4.30
熔点(760托, °C)	0.00	3.81	0.28
沸点(760托, °C)	100.00	101.42	100.14
蒸汽压(100 °C, 托)	760.00	721.60	
粘度(20 °C, 泊松%)	1.002	1.247	1.056

同位素分馏的类型:

■物理分馏: 也称质量分馏, 同位素之间因质量差异引起一系列同质量有关的性质的不同, 如密度、比重、熔点、沸点等微小的差别, 使之在蒸发、凝聚、升华、扩散等自然物理过程中发生轻重同位素的分异。

■动力分馏: 含两种同位素的分子, 由于质量不同导致它们参加化学反应活性的差异。质量不同的同位素分子具有不同的分子振动频率和化学键强度。轻同位素形成的键比重同位素更易于破裂, 因此, 轻同位素分子的反应速率高于重分子, 在共存平衡相之间产生微小的分馏, 反应产物, 特别是活动相中更富集轻同位素。如:



经实验测定 $K_1/K_2=1.17$

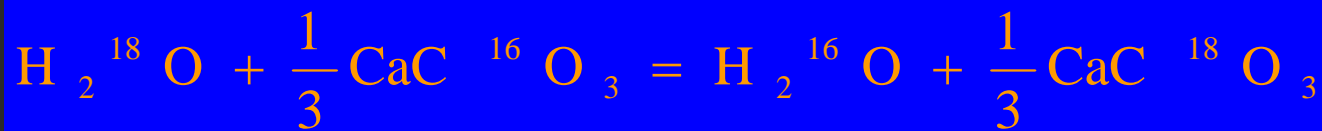
对同位素交换反应: $aA_1 + bB_2 \rightleftharpoons aA_2 + bB_1$

$$K = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^a \bigg/ \left(\frac{B_2}{B_1} \right)^b$$

■平衡分馏：在化学反应中反应物和生成物之间由于物态、相态、价态以及化学键性质的变化，使轻重同位素分别富集在不同分子中而发生分异叫做平衡分馏，也称同位素交换反应。达到同位素交换平衡时共存相同位素相对丰度比值为一常数，称分馏系数 α 。

α 值定义：两个同位素在化合物A和B中的比值分别为 R_A 和 R_B ，其相对比值 R_A/R_B 称分馏因子，即： $aA_1+bB_2 \rightleftharpoons aA_2+bB_1$

$$\alpha_{A-B}=R_A/R_B=(A_2/A_1)/(B_2/B_1)$$



25°C时，其分馏因子为方解石和水中 $^{18}O/^{16}O$ 比值的相对比值

$$\alpha_{CaCO_3-H_2O} = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{CaCO_3}}{(^{18}O/^{16}O)_{H_2O}} = 1.031$$

α 值的意义为：

当 $\alpha > 1$, 反应向右进行；

当 $\alpha < 1$ ，反应向左进行；

$\alpha = 1$ ，无同位素分馏。

α 值愈偏离1，则同位素分馏愈强。给定反应的 α 值可通过实验方法测定，也可以用理论公式计算。

■生物化学分馏：生物活动和有机反应的同位素分馏效应更强。如植物通过光合作用使 ^{12}C 更多地富集于生物合成有机化合物中。因此生物成因的地质体如煤、油气等有最高的 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 值。生物化学分馏是同位素分异作用中重要的控制反应。

同位素丰度的变异通常用R值来衡量和比较，如大气中的 $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 比值：

$R=^{16}\text{O}/^{18}\text{O}=99.763/0.1995=500.065$ ，或 $R=^{18}\text{O}/^{16}\text{O}=2.0\times 10^{-3}$ 。

R值只代表同位素丰度的相对变化。若取某一给定样品的R值为标准，则可测得各地质样品中R值与标准的绝对变差，以 δ 表示

$$\delta = \left(\frac{R_A}{R_{St}} - 1 \right) \cdot 1000$$

稳定同位素地质温度计

理论基础:

同一元素的两个稳定同位素在两个不同矿物中的分配，可视为元素在矿物相间分配的特例。如果假定同位素的分配基本与压力条件无关，则可定量地根据同位素组成在不同矿物相中的分配来确定平衡温度。

●热力学理论表明，矿物间同位素交换反应的分馏因子 α 与绝对温度平方的倒数成正比。Bottinga&Javoy(1973)首先揭示出，在 $T > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时无水矿物对的同位素分馏可表达为：

$$1000\ln\alpha = A/T^2$$

式中A为常数因子。

●对于低于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的矿物与流体间同位素分馏，其关系式为：

$$1000\ln\alpha = A/T^2 + B$$

A、B均为常数因子。

●同位素地质温度计的应用前提是矿物相间、或矿物与流体间达到同位素平衡，这取决于同位素平衡的性质和程度，即判别同位素平衡的准则和分析所涉及的样品空间尺度。

■实验观察表明，不同实验室间对相同样品用质谱仪测得的绝对比值的误差明显大于对两个不同样品间同位素比值差异的测定，即不同实验室各质谱仪之间存在系统误差。为使稳定同位素分析结果有统一的对比基础，建立了国际标样；

■通过国际标样的实测结果与其定值(绝对值)比较，确定出实验室的系统误差值，以便于对样品测量结果进行校正；

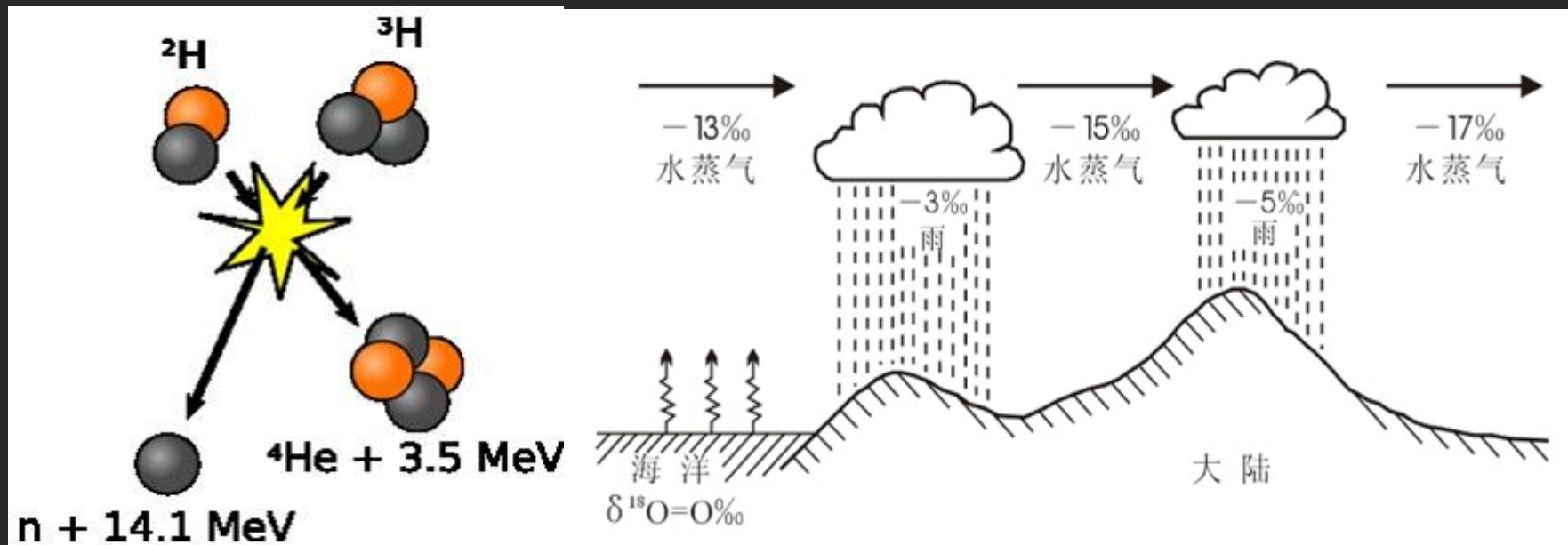
■为节约国际标样，各实验室通常建有自己的“工作标样”，但所报告的测量数据均需相对国际标样的 δ 值进行相应的校正。

稳定同位素标准样

H、O、C、S同位素国际标准

同位素之比	缩写符号	标准样
$^2\text{D}/^1\text{H}$	SMOW	标准平均大洋水
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	SMOW	标准平均大洋水
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	PDB	美国南卡罗林纳州白晋系皮狄组的美洲似箭石
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	PDB	美国南卡罗林纳州白晋系皮狄组的美洲似箭石
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	CDT	美国亚历桑那州卡扬迪阿布洛铁陨石中的陨硫铁

第二部分 氢氧同位素地球化学



➤在氢同位素中， ^1H 与D同位素质量比差（ $\Delta A/A$ ）达100%

➤氧同位素 ^{16}O 与 ^{18}O 的质量比差达12.5%

在自然条件下，它们发生最大程度的同位素分馏

■氢有二种稳定同位素，它们是： ^1H （99.985%）和D（ ^2H ）（0.015%）。

■另外还有一种放射性同位素 ^3H （氚），半衰期为12.5a左右，丰度值为 $1 \times 10^{-15}\%$ 。

■在氢同位素研究中，通常用 δD 表示：

$$\delta \text{D}(\text{‰}) = [(\text{D}/\text{H})_{\text{样}} / (\text{D}/\text{H})_{\text{标}} - 1] \times 1000$$

■氧有三种稳定同位素，它们是： ^{16}O (97.62%)、 ^{17}O (0.038%)和 ^{18}O (0.200%)。

■在氧同位素研究中，通常用 $\delta ^{18}\text{O}$ 表示：

$$\delta ^{18}\text{O}(\text{‰}) = [(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{样}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{标}} - 1] \times 1000$$

自然界中氢氧同位素的分馏

1) 蒸发-凝聚分馏

赤道大洋有最强的蒸发作用。水分子经过反复多次的蒸发-凝聚分馏作用使内陆及高纬度地区雨、雪集中了最轻的水，而低纬度地区大洋中心出现最重的水，同时 δD 和 $\delta^{18}O$ 平行变异。克来格 (Craig) 统计不同纬度的大量大气降水样品的氢氧同位素组成得出以下统计关系式：

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$$

该直线称为Craig线，也叫大气降水线

2) 水-岩同位素平衡分馏

当大气降水同岩石接触，水同矿物间发生O（H）同位素交换反应，可达到平衡。




在25℃时都有较大的分馏系数，其结果岩石中富集了 ^{18}O ，而在水中富集 ^{16}O 。由于大部分岩石中氢含量很低，因此水-岩同位素交换反应中氢同位素成分变化不大。但一些实验证明，在含OH-成分的矿物中，水-岩反应结果使矿物的 δD 增高。总之，水-岩体系中同位素分馏强度取决于温度、水-岩质量比及初始值。

3) 矿物晶格的化学键对氧同位素的选择研究表明，当火成岩和变质岩达到氧同位素平衡时，岩石中矿物的氧同位素有一个相应的分馏次序，其中Si-O-Si键的矿物最富 ^{18}O ，其次为Si-O-Al，Si-O-Mg，Si-O-Fe等，含有(OH)的矿物 ^{18}O 最贫，这同水分子富集 ^{16}O 的规律是一致的。泰勒等研究指出，矿物的化学成分、晶体构造、形成温度、氧化状态等都影响同位素的选择和分馏强度。

$\delta^{18}\text{O}$

值减少

$\delta^{18}\text{O}$ 值减少



石英、白云石、硬石膏
硬性长石、方解石、文石
石榴石
霞石、蓝晶石
钙长石
海绿石、十字石
硬柱石
石榴子石、普通辉石、角闪石
黑云母
橄榄石、榍石
绿泥石
钛铁矿、金红石
磁铁矿、赤铁矿
烧绿石

4) 生物分馏作用

植物光合作用使 ^{18}O 在植物体中富集，释放出来的 O_2 富含 ^{16}O

反应为： $2\text{H}_2^{16}\text{O} + \text{C}^{18}\text{O}_2 \rightleftharpoons 2(\text{HC}^{18}\text{O})_n + ^{16}\text{O}_2$

光合作用实质是水的去氢作用，植物将水分解，吸收其中的H和 CO_2 结合成有机化合物分子 $(\text{HCOH})_n$ 。活的生物体、有机质、生物碳酸盐等都具有较高的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

氢氧同位素的地球化学示踪意义

➤ 确定成矿液体的来源及矿床成因

矿床学研究中一个重要的问题是成矿溶液的来源及其在成矿过程中的演化特征，而水是成矿流体的基本组分，因此研究成矿溶液中水的来源是揭示矿床成因的关键。形成金属矿床的成矿溶液可来自于热卤水、同生水、大气降水、变质水和岩浆水等，而成矿溶液中水的氢氧同位素组成是研究不同成因水的重要示踪剂。

➤ 确定岩石成因

氧同位素研究可有效利确定火成岩的物质来源，并据此进行岩石成因类型的划分。例如对花岗岩研究来说，来自陆壳碎屑物质部分熔融形成的S型花岗岩，其 $\delta^{18}\text{O}$ 值一般大于10，而来自陆壳火成物质部分熔融形成的I型花岗岩一般 $\delta^{18}\text{O}$ 小于10，由幔源岩浆分异形成的M型花岗岩，其 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低。

国际同位素标准样品

元 素	标 准 样	缩 写
H、O	标准平均大洋水	SMOW
C	美国南卡罗来纳州, 皮迪组的美洲箭石 (已耗尽)	PDB
C	索洛霍芬石灰岩	NBS-20
S	美国亚利桑那州迪 亚布洛峡谷铁陨石 中的陨硫铁	CDT