

目 录

译者的话.....	i
序.....	vii
第一章 理论基础和仪器的原理.....	1
一、同位素的定义.....	1
二、同位素效应.....	4
三、同位素分馏作用.....	6
四、质谱的基本原理.....	10
五、标准.....	15
六、样品处理综述.....	17
七、稳定同位素地球化学的概貌.....	18
第二章 某些元素的分馏机理.....	19
一、氢.....	19
(一) 制样方法和质谱测量.....	20
(二) 标准.....	20
(三) 分馏机理.....	21
1. 蒸汽压和凝固点的差别.....	21
2. 平衡交换反应.....	21
3. 动力同位素分馏.....	22
二、碳.....	22
(一) 引言.....	22
(二) 制样方法.....	23
(三) 标准.....	24
(四) 碳同位素分馏机理.....	24

三、氧	27
(一) 制样方法	28
(二) 标准	29
(三) 分馏机理	29
1. 平衡交换反应	30
2. 动力过程引起的分馏	33
3. 蒸汽压不同引起的分馏	33
四、硫	33
(一) 标准	35
(二) 制样方法	35
(三) 分馏机理	36
(四) 热液硫同位素分配实验	39
五、硒	39
六、硼	41
七、氮	42
八、硅	44
九、氯和溴	45
(一) 氯	45
(二) 溴	46
十、碱金属和碱土金属	46
(一) 锂	47
(二) 钾	47
(三) 镁	48
(四) 钙	48
第三章 自然界稳定同位素比值的变化	50
一、地球以外的物质：陨石、玻陨石、月球	
物质	50
(一) 陨石	50
(二) 玻陨石	54

(三) 月球物质	55
二、火成岩	56
(一) 岩浆水	63
(二) 硫同位素组成	65
(三) 碳同位素组成	66
三、火山气体和地下热水	67
四、矿床	70
(一) 矿床的硫同位素比值	71
(二) 热液碳酸盐	74
(三) 围岩蚀变	75
五、水循环	76
(一) 河水	80
(二) 溶解于天然水中的化合物的同位素组成	81
1. 水中的碳化合物	81
2. 海水和淡水中的硫酸盐	82
3. 地质历史中海水硫酸盐 δS^{34} 值的演变	85
六、大气圈	86
七、生物圈	90
(一) 碳	91
1. 生命物质	91
2. 沉积物中的有机质	93
3. 石油	94
4. 天然气	95
5. 煤	95
6. 碳同位素分布的“年龄效应”	96
(二) 氮	97
(三) 硫	97
八、沉积岩	98
(一) 硅酸盐	99

(二) 碳酸盐	101
1. 海相碳酸盐	101
2. 石灰岩	103
3. 淡水相碳酸盐	105
4. 白云石	106
(三) 磷酸盐	108
(四) 沉积硫化物	108
(五) 自然硫矿床	109
九、变质岩	109
(一) 区域变质作用	112
(二) 接触变质作用	112
(三) 变质岩的 D/H 比值	115
(四) 变质作用中的碳同位素比值	116
(五) 变质岩中的硫同位素分布	118
(六) 接触变质带中 K^{41}/K^{39} 比值的变化	118
十、平衡计算	118
参考文献	121
中译人名对照表	144

第一章 理论基础和仪器的原理

一、同位素的定义

同位素可定义为原子核内质子数相同而中子数不同的一些原子。“同位素”一词出自希腊语(原意是位置相同),表示同位素在周期表中占有同一位置。

为方便起见,将同位素表示为下列形式: ${}^A_Z\text{O}$, 右上角的16代表质量数,左下角的8表示原子序数。

同位素可分为稳定的和不稳定的(放射性的)。稳定同位素约有300种,而现已发现的不稳定同位素有1200多种。“稳定的”一词是相对的,它取决于能够检测的放射性衰变时间的范围。现已发现原子序数由0到83的各种质量的稳定核,仅质量为5和8者除外。只有21种元素是纯元素,即它们仅含一种稳定同位素。其它元素都是两种以上同位素的混合物。在有些元素中,各同位素可以有固定的比例。如在铜中, Cu^{63} 占69%而 Cu^{65} 占31%。大多数情况下,一种同位素是主要的,其它同位素含量甚微。

可以用几个重要规则来描述核的稳定性,这里只讨论其中的两个规则。第一是所谓对称规则,它认为在低原子序数的稳定核中,质子数与中子数近于相等,或者中子与质子之比 N/Z 近于1。在质子数或中子数大于20的稳定核中, N/Z 总是大于1,而最重的稳定核可达1.5左右。随着 Z 的增高,带正电的质子间的库仑斥力迅速加大。为维持核的稳定性,中性的中子比质子增加得更快(见图1)。

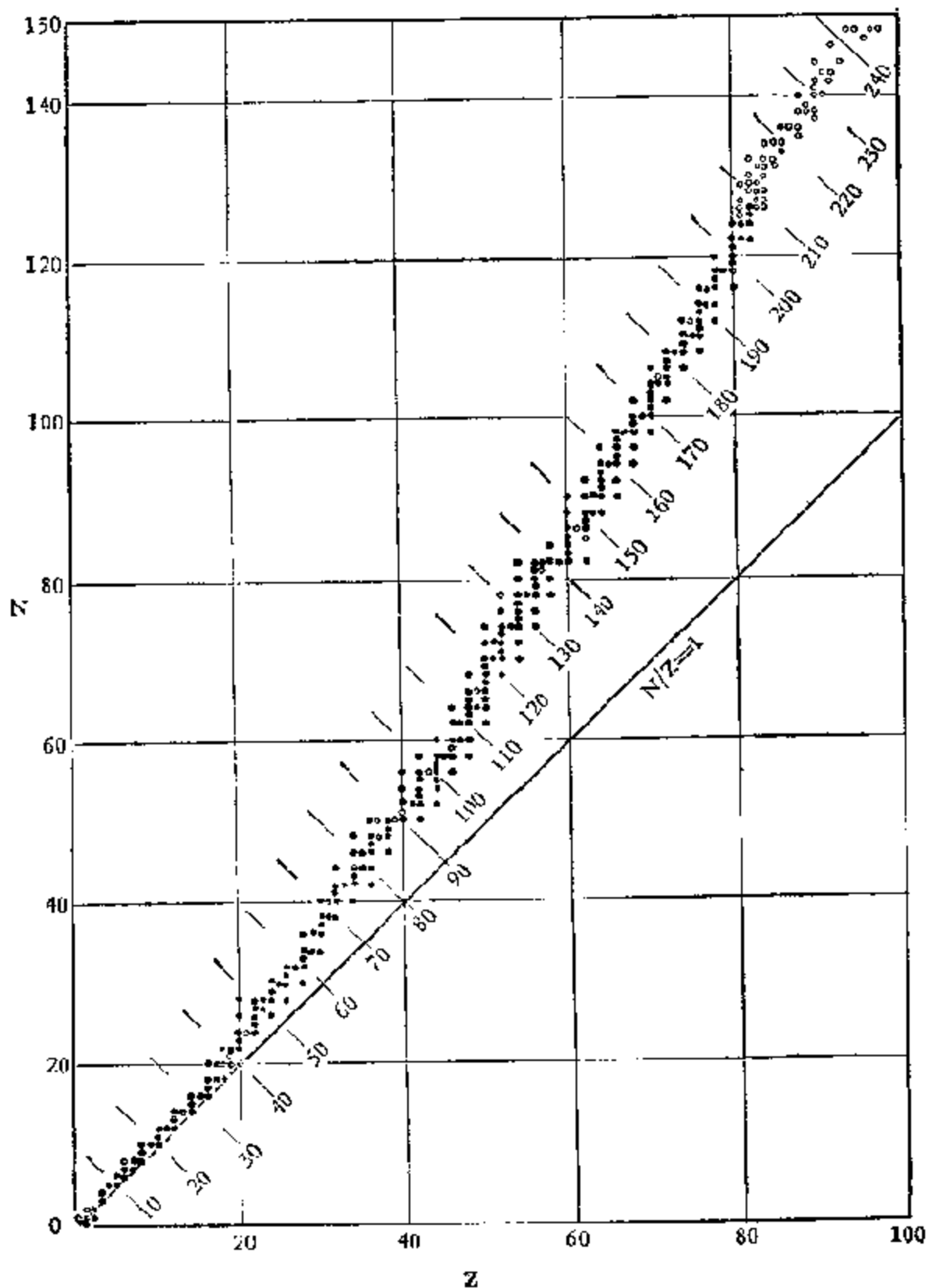


图1 稳定核(•)和不稳定核(◦)的 Z-N 图

第二是所谓奥多和哈金斯规则，它指出核可以按含有的质子(Z)和中子(N)为偶数或奇数分类。在可能出现的四种组合中，最常见的是偶-偶型，最少见的是奇-奇型，如表1所示。

表1 原子核类型及其出现频率

类型(Z/N)	稳定核数目
偶-偶	160
偶-奇	56
奇-偶	50
奇-奇	5

图2也表示同一关系，它表明质子数为偶数的稳定同位素比为奇数的多。

放射性同位素可分为人工的和天然的。只有后者在地质学上有意义，因为它们大多数年代学方法的基础。放射性作用是能产生辐射的天然核反应。它可以分为：1) α 辐射，2) β 辐射，3) γ 辐射和 4) 电子俘获。

放射性衰变是使同位素丰度发生变化的第一种作用。由于一种元素的各同位素之间化学和物理性质的细小差别而引起的同位素分馏，是使同位素丰度变化的第二

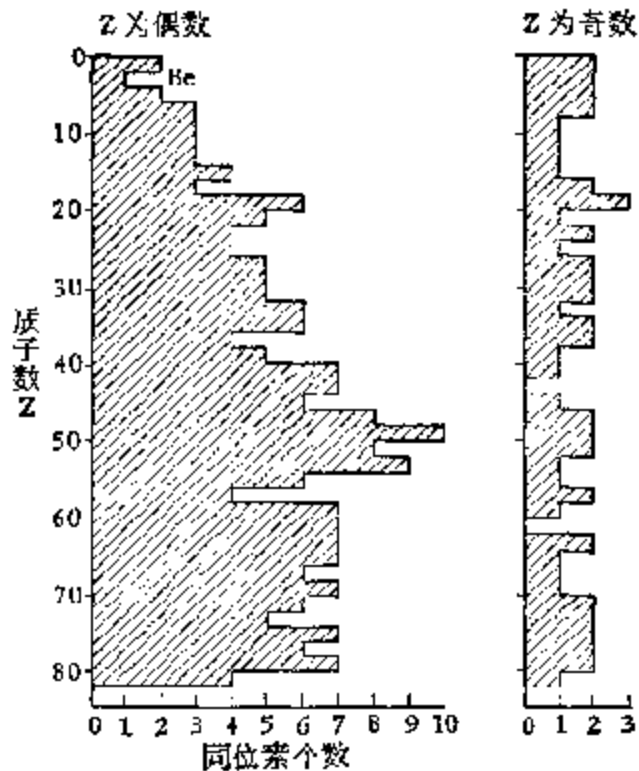


图2 稳定同位素数目
(包括半衰期大于 10^8 年的放射性同位素)

种作用。下面我们只就第二种作用加以讨论。

二、同位素效应

已经很清楚，一种元素的核外结构从根本上决定元素的化学性质，而核对元素的物理性质起决定作用。因为一种元素的所有同位素的电子的数目和排列方式都相同，它们的化学性质必然极为相似。但这种相似并不是绝对的；由于各同位素质量不同，在物理-化学性质上存在一定的差别。在一些很轻的元素中，质量不同引起的差别极为显著。例如，在表 2 中列出了 H_2O 与 D_2O 在物理-化学性质上的某些差别。

自尤里等 (1932 a, b) 发现氢的同位素以后，人们用统计力学方法计算了 H, C, N, O, S 和其它元素的同位素在化学性质上的差别，并作了实验测定。这些差别在天然化学反应中可以引起相当大的同位素效应。

下面将对同位素效应的理论及有关的同位素分馏机理略加讨论。有关理论基础的更详细的介绍，可参阅比奇里森 (1965)，布罗德斯基 (1961)，布罗克和奥弗斯比 (1971)，梅兰德

表 2 H_2O 和 D_2O 的特性常数

常 数	H_2O	D_2O
密度 (20°C, 克/厘米 ³)	0.9982	1.1050
密度最大时的温度 (°C)	4.0	11.6
克分子体积 (20°C, 厘米 ³ /克分子)	18.049	18.124
熔点 (760 毛, °C)	0.00	3.82
沸点 (760 毛, °C)	100.00	101.42
蒸汽压 (100°C, 毛)	760.00	721.00
粘度 (20.2°C, 泊%)	1.00	1.36
离子浓度积 (室温)	1×10^{-14}	0.16×10^{-14}

(1960), 罗金斯基(1962), 塔德奇和索德(1950), 及尤里(1947)等文章。

量子理论是说明同位素物理-化学性质差别的理论基础。分子的能量可用分子的电能加上分子的平动能、转动能和振动能来表示。还应包含与这些运动相互作用有关的能量。同一元素的同位素, 其电能、平动能和转动能大致相等。因此引起“同位素效应”的就只有分子振动。

图 3 表示双原子分子的能量与原子间距的函数关系。根据量子理论, 分子不能任意具有图 3 的连续曲线上的每一能量, 而只能限于某些不连续的能级。最低能级不是能量曲线的极小值, 而要比它高 $\frac{1}{2}h\nu$, 其中 h 是普朗克常数, ν 是分子中原子相对振动的频率。分子的振动频率与分子中原子的质量成反比。因此, 在化学式相同的分子中, 同位素不同的分子零点能不同: 含重同位素的分子比含轻同位素的分子零点能低。这一关系也示于图 3, 上面的水平线 (E_L) 表示轻分子的零点能, 下面的线 (E_H) 表示重分子的零点能。

这意味着轻同位素形成的键较重同位素的键易于破坏。因而, 在化学反应时, 含轻同位素的分子一般较含重同位素的分子容易反应些。

总之, 我们看到同位素物质的能量取决于分子的振动频率, 而这种频率又取决于分子中原子的质量。

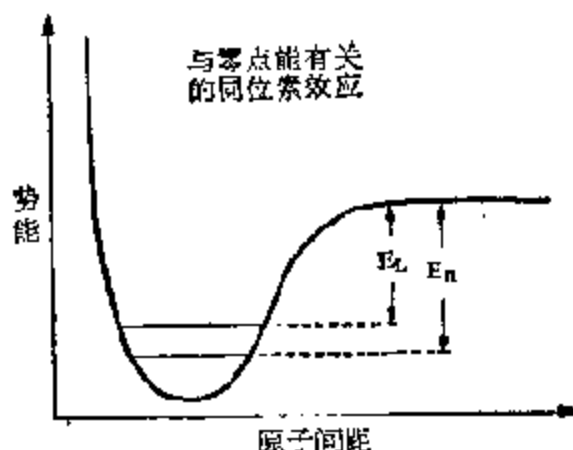


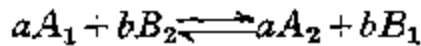
图 3 在稳定分子中两原子间相互作用或在液体和固体中两分子间相互作用的势能曲线图
(据比奇里森, 1945)

三、同位素分馏作用

同位素在两种同位素比值不同的物质间的分配谓之同位素分馏。引起同位素分馏的主要作用是：1)同位素交换反应；2)主要取决于同位素分子反应速度不同的动力过程；3)其它物理-化学效应。

(1) 同位素交换反应包括一些机理很不相同的过程。下面，“同位素交换”是指下述所有过程：在这些过程中，不发生一般化学变化，而只在不同化学物质之间、不同相之间或单个分子之间发生同位素分配的变化。

让我们来考虑一种典型的交换反应，一种平衡过程，它可以写成：



式中 A 和 B 是以某种元素作为普通组分的分子。下角码 1 和 2 分别表示只含轻同位素或重同位素¹⁾的分子。根据统计力学，平衡常数 K 可用配分函数 Q 表示：

$$K = \frac{Q_{A_2}^a \cdot Q_{B_2}^b}{Q_{A_1}^a \cdot Q_{B_1}^b}$$

这意味着平衡常数 K 是两种 A 分子的配分函数比与两种 B 分子的配分函数比之商。换句话说，通过计算配分函数比可算得化学反应的平衡常数。分子的配分函数为：

$$Q = \sum_n g_n e^{-E_n/kT}$$

式中求和包括分子的所有允许的能级 E_n ，而 g_n 为第 n 级 E_n 的统计加权。比奇里森和迈耶(1947)及尤里(1947)证明：为

1) 原文中为轻分子或重分子，分子似改为同位素较妥。——译者注

计算同位素分子的配分函数比，考虑修正的振动配分函数 Q' 就够了(氧例外，它的转动不可忽略)。

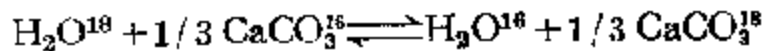
对于地质应用而言，平衡常数 K 与温度的关系是最重要的。值得注意的是：随着温度的变化，平衡常数 K 有时由大于 1 变得小于 1，有时则作相反的变化。这种现象随处可见。

最后，接近 0°K，平衡常数则趋于零或无穷大，与完全的同位素分离相对应。这种情况实际上是达不到的，因为在低温下交换速度很慢。当温度趋于无限高时，分馏效应会消失；因为在高温下，同位素之间在化学平衡方面的差别消失。

我们看到，要算出一对同位素分子的配分函数比，必须知道各自的振动频率。研究固体物质时，配分函数比的演算更为复杂；因为这时不仅要考虑每个分子的独立振动，还要考虑晶格振动。

我们通常感兴趣的是分馏系数，而不是平衡常数。分馏系数 α 定义为一种化合物中某两种同位素数目之比与另一化合物中相应比值之商。在平衡时，一般 $\alpha = K^{1/n}$ ，其中 n 是可交换原子的最大数目。但在研究氢同位素时，或者在化合物中一种元素的几个原子价态不同时，这个等式不能成立。

注意，这类反应如下式：



在平衡时， $K = \alpha$ 。

(2) 引起同位素分馏的第二种主要作用是动力效应。例如在气相中，含轻同位素的分子比含重同位素的分子运动得快。气体分子的平动速度与分子重量比的平方根成反比。例如对 CO_2 可写出：

$$\frac{V(\text{C}^{12}\text{O}^{18}\text{O}^{16})}{V(\text{C}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{16})} = \sqrt{\frac{45}{44}} = 1.011$$

这表明质量为 44 的 CO_2 的速度 V 较质量为 45 的大 1.1%。在扩散时, 这种速度差别就引起同位素分离。

定性地讲, 许多偏离简单平衡过程的现象, 都可以解释为各同位素组分反应速度不同的结果。

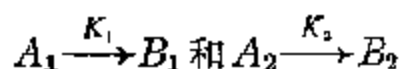
在不可逆化学反应中, 同位素分馏测量总是显示出轻同位素优先富集在反应产物之中。这种分馏是由于重同位素的基态振动频率较低引起的。因此, 破坏重同位素的分子需要较多的能量。

过渡态理论是所有动力同位素效应理论的基础。这种理论的基本观念是: 一个化学反应由初始状态经过连续的变化达到最终状态, 并且存在某种谓之活化态或过渡态的临界中间状态。

进而假定, 存在着少量与反应物平衡的活化分子, 它破坏的速度控制着反应速度。

可以利用同位素物质的速度常数比研究间接反应过程中的同位素分馏。

对两个竞争的同位素反应



像平衡常数一样, 轻同位素化合物与重同位素化合物的反应速度常数比 K_1/K_2 可以用两个配分函数比表示; 一个是两种同位素反应物之配分函数比, 一个是活化态的两种同位素化合物之配分函数比(详细讨论见梅兰德, 1960)。

(3) 引起同位素分馏的第三种作用也是物理-化学效应。属于这一类的有: 蒸发与凝聚, 结晶与熔解, 吸附与解吸, 扩散与热扩散。在稳定同位素地球化学中最有意义的是蒸发-凝聚过程。有一些作用与 1) 和 2) 类的不见得有什么区别, 也可以在那里加以讨论。

同位素化合物的蒸汽压不同可以引起分馏。例如，从水的蒸汽压数据可以明显看出，轻的分子优先富集于汽相中，富集的程度随温度而定。在理论上这种同位素分离过程可以看作平衡条件下液体的分批蒸馏(瑞利蒸馏)。产物形成后立即与反应物分离的任何同位素反应，在同位素组成上都会显示出特征的趋势。这种过程的例子有：雨滴由云中逐渐形成和移出以及晶体由过冷溶液中晶出(因溶液过冷，晶体内部与液体之间不能进行扩散平衡)。残余水蒸汽(或残余液体)的同位素组成是蒸汽与水间(或液体与生长的固体表层间)的分馏系数的函数。在所有情况下，都假定液面上的蒸汽与剩余液体处于同位素平衡状态，存在下列关系：

$$r = \alpha_0 R'$$

α_0 代表理想分馏系数，对双组份系统而言，它等于各自的蒸汽压比。 R' 代表剩余液体中的分子比， r 代表汽相中的分子比。云中的水蒸汽与凝出的雨滴间的氧同位素分馏是瑞利蒸馏的一个天然实例。剩余水蒸汽的 O^{18}/O^{16} 比值的降低与云中残留的原始蒸汽的分数¹⁾成函数关系(见图4)。

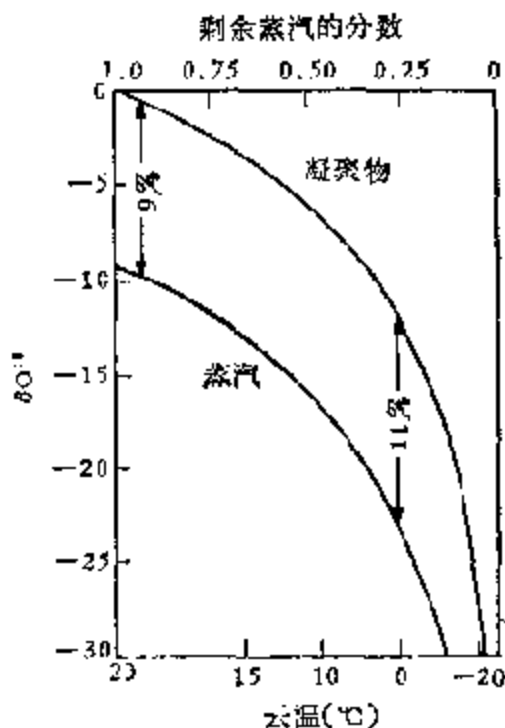


图4 瑞利过程中，云的蒸汽相和凝聚相的 δO^{18} 与云中剩余水蒸汽的分数的函数关系

底轴表示云温。考虑到分馏作用随温度降低而加大。 δO^{18} 的定义见后面

(赫丹斯加尔德, 106;)

1) 即残余蒸汽量在原始蒸汽中占的份额，用分数表示。——译者注

扩散作用在地质学中也很重要。气体及同位素混合物的扩散作用有两种基本类型：第一类无需别种气体作分离媒介，第二类借助于附加气体组分的扩散而使混合物分离〔载带扩散，克雷格（1967）〕。第一类包括分子流流过多孔障碍时（如甲烷流过多孔岩石）的障碍扩散或隙透作用，以及穿过温度梯度的热扩散。

对于两种同位素分子，扩散系数 D 和 D^* 的关系为 $D/D^* = \sqrt{M^*/M}$ ，其中 M 是分子量。这种关系在任何自然扩散过程中都会引起同位素分馏。森菲尔和布雷肯对地质系统中液体或固体扩散的同位素分馏理论作了讨论，他们认为大概没有一个大地质体经过这些扩散作用而使主要组分得到同位素富集。

作为地质作用来研究扩散时，区别固溶剂相和液溶剂相是重要的。“固体扩散”通常包括溶液通过一种固体基质，沿颗粒边界或在其表面进行扩散的过程。液体扩散指一种溶液通过另一种液体的扩散。这两种类型扩散，都产生同位素分馏作用，但大小却有所不同。液体扩散系数比固体扩散系数大几个数量级。因而固体扩散仅适于短距离的现象。对液体或固体扩散引起同位素分馏的地质实例在后面已作了描述（见钾部分）。

四、质谱的基本原理

测定稳定同位素丰度的方法很多。常用的是物理方法，包括中子活化分析、电磁谱分析、液体比重测定和质谱分析。

有人对液体比重（密度）作过相当精确的测定，在有利的情况下（如对水），可以由液体比重的差别测定其同位素组成。基于同位素特征电磁谱的方法包括光谱法、原子和分子谱法、

微波法及核磁共振谱法。
原子和分子谱法基于各种同位素或同位素分子有特征的可分辨的谱线。

质谱法是目前最有效的测定同位素丰度比值的方法。第一台质谱计分别是1918年登普斯特在芝加哥大学和1919年阿斯顿在英国剑桥卡文狄许实验室制成的。近年来，研制了几类供各方面应用的质谱计。同时，发表了大量关于质谱及其应用的文献。如巴纳德(1953)，埃瓦尔德和欣顿贝格(1953)，英格拉姆和海登(1954)，里克(1956)，达克沃思(1958)，麦克道尔(1963)，布鲁恩和沃塞奇(1964)以及欣顿贝格(1966)等文章。

一台质谱计基本上可分为四部份，1)进样系统，2)离子源，3)离子偏转装置或质量分离器，4)离子检测器。图5表示一台尼尔型60°质谱计的基本部份。

由一条加热的金属(常用钨或铯)带状灯丝(F)发射出电子束(EB)，并使电子束在两个平行板(P_1 与 P_2)之间通过。用弱磁场使电子束准直。气体分子与通过 P_1 和 P_2 之间的电

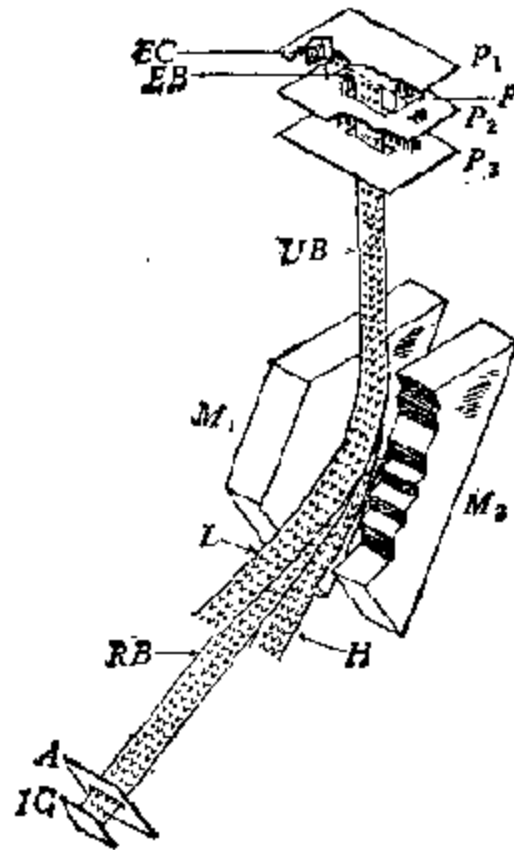


图5 电子和离子在质谱计中的途径
说明见正文。图例：A——分析器出口板；EB——电子束；EC——电子接收器；F——灯丝；H——过重而不被收集的离子；IC——离子收集板；L——过轻而不被收集的离子； M_1 、 M_2 ——磁极； P_1 、 P_2 、 P_3 ——平行板；RB——已分辨的离子束；UB——未分辨的离子束
(据兰卡玛, 1954)

子碰撞而形成正离子。利用一个电场使离子脱离电子束，通过 P_2 的狭缝，并在通过第三板 P_3 时使离子进一步加速。 P_2 与 P_3 之间的电位差（加速电压）可以从 0 连续调到几千伏。进入磁场的离子实质上是单能的，即它们在电子束与基板 P_3 之间的电位差作用下，获得一致的能量。

带 e' 电荷的离子通过电场时获得的能量为 $e'V$ 。通过电场后，所有单电荷离子都有同样的动能。

$$1/2m'v^2 = e'V \quad (1)$$

轻离子运动速度较快，重离子运动速度较慢。

离子沿垂直磁力线的方向进入磁场，受到一个垂直于磁场方向和运动方向的力。力的大小由磁场强度、离子电荷和离子的速度决定。这个力用矢量方程表示

$$F = \frac{e'v'B}{C} \quad (2)$$

式中 B 是磁场强度， e' 是电荷， v' 是离子运动速度， C 是光速。将 (1) 和 (2) 两式合并可看出，离子在磁场中的轨迹是离子质量的函数。这一点是质谱测量的基础。离子受力作弧形运动，弧的半径取决于离子的质量和能量。重离子的半径大于轻离子的半径。

接着使分散的离子流 (RB) 中所选定的离子重新聚焦，并通过分析器出口板 (A) 的一条限定狭缝，然后落到离子收集板 (IC) 上，变为中性。下面我们对有关同位素比值测量的一些问题加以讨论。

由于产生的离子不稳定以及质量分离要求高真空，必须要专门的进样装置。如果分子的平均自由程（飞行时不与别的分子碰撞）长于气体流通的管道，我们就称之为分子流。在分子流中，气体分子彼此不影响。因此轻组分的流动速度较重组分大，这意味着在气体容器中会优先富集重同位素。为避免

这种质量歧视，测量气体同位素丰度时常用粘性气体流。在粘性气体流中，分子的自由程很小，气体分子彼此影响。正常气压为 100 毛左右。在产生粘性气体流的进样系统末端有一个“滤孔”，即一个小孔或流通线路中的一个收缩部份。

离子源内的气压在 10^{-4} — 10^{-5} 毛之间，气流总是分子流。这是因为离子较大，且运动速度较电子小，它经过的区域气压必须很低。

通常用加热或电子轰击产生离子。用电子轰击提供气体样品的正离子最为可靠。常用一个同轴磁场使引起气体样品电离的带状电子束扭成螺旋状，以增加电离效果。

要产生电离，必须要有不低于某一最低限度的能量。但电子束强度太大，又会使离子产生大的速度分散，降低分辨。实际上质量分析器仅有分散性质还不够，它还必须具备直线聚焦的特性。从离子源来的离子必须重新聚焦在一个小的孔角内。

1940 年尼尔采用了扇形磁分析器。在这类分析器中，是在楔形磁场中发生偏转。离子流进入和离开磁场时与边界成直角，故偏转角等于楔角，为 60° 。扇形仪器的优点是它的离子源和检测器受分析器磁场质量歧视的影响较小。

通过磁场后，分离的离子被收集起来，转为电脉冲，再供给一个放大器。对于较大的离子流，用一个简单的金属管（法拉第筒）收集。它通常为一个中空金属管，经过一个高阻接地。离子流通地时，在电阻上产生电压降，用它可测量离子流。若离子流很小，必须用某些方法放大电流强度。

同时收集两种待测的同位素的离子流，直接测量同位素比值，可比收集单个离子流得到高得多的精度。同时收集可以在接近相同的条件下迅速比较两个样品的同位素比值。尼尔等(1947)采用这种方法作常规测量。图 6 结合一种读出系

统表示这种方法(据尼尔逊, 1968b)。直流反馈放大器 A 和 B 分别与微量同位素 (i_A) 和主要同位素 (i_B) 的离子流收集极相连。放大器 B 的转讯号 $-U_B$ 供给一个精确电压分压器(凯尔文电桥), 而 $-U_B$ 的 p 部份与离子流 i_A 的输出讯号平衡。适当调节 p 可从放大器 A 得到零讯号。此时

$$U_A - pU_B = 0。$$

只对标准样品才调到零, 对未知样品则不再调节, 而记下一个补偿后的转讯号线。交替引入标准样品和未知样品, 就得到图 6 右上角的阶梯状虚线条。经过校准, 由这一阶梯状线

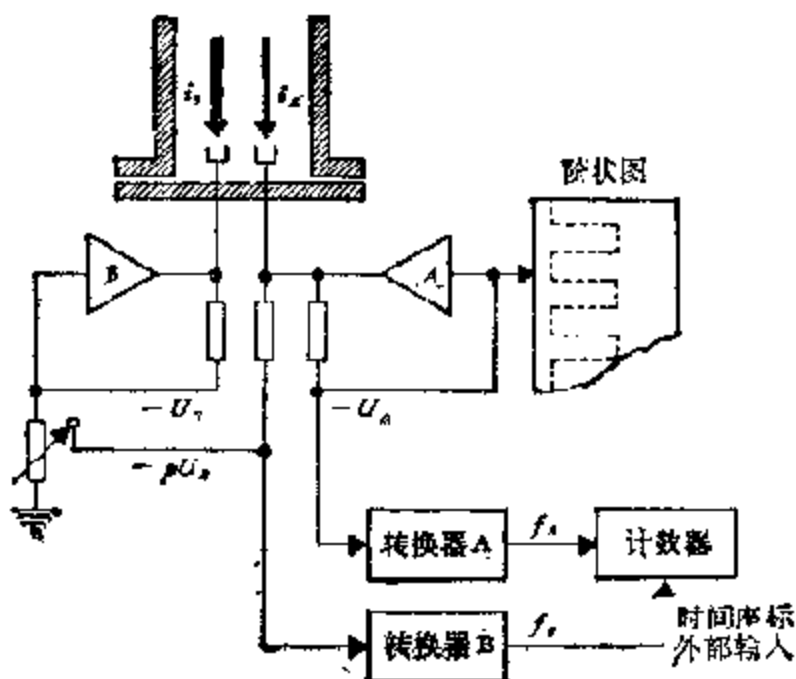


图 6 离子流比值数字测量原理

(据尼尔逊, 1968b)

条可直接得到标准样品与未知样品离子流比值间的差值 Δ 。根据下面的方程可由 Δ 值算出样品的 δ 值(定义见后面)。

$$\delta X_{\text{样品}} = \delta X_{\text{标准}} + \Delta(1 + \delta X_{\text{标准}} + C)$$

X 指研究的微量同位素, “标准”指 $\delta \neq 0$ 的工作标准, C 是对其它分子与微量同位素分子发生质量重叠的修正, 例如

$C^{13}O_2^{16}$ 与 $C^{12}O^{16}O^{17}$ 的重叠。在分析碳时,同时收集质量为 44 和 45 的离子,其比例为

$$R = \frac{C^{13}O^{16}O^{16} + C^{12}O^{17}O^{16}}{C^{12}O^{16}O^{16}}$$

在质量为 45 的分子中, $C^{12}O^{17}O^{16}$ 组分约占 7%。此时的修正系数包含一个反映标准中 O^{17} 含量的常数项和一个反映样品与标准 O^{17} 含量的差别的变数项。对用于分析 C^{18} 的气体作 O^{18} 分析即可直接得出后一修正值(各种同位素的分馏与质量差成比例增加,即 $\delta O^{18} = 2\delta O^{17}$)。更详细的讨论可参阅克雷格(1957)的文章。

图 6 下部表示直接给出 A 读数的数字仪器。其主要部份是两个电压-频率转换器以及一个测量频率比的电子计数器。

转换器给出与输入电压成正比的脉冲频率,即 f_B 代表 ρU_B , 即 f_A 代表测量未知样品时由放大器 A 得到的小的不同讯号。 f_A 供给正常的计数输入, f_B 供给十进位时间座标外部输入。这样可直接测出频率比。

这种数字法的主要特点是在整个计数时间内对信号电压的真实积分。

五、标 准

在稳定同位素地球化学中,我们注意的是测量同位素比值的微小变化,而测量同位素比值必须有适宜的标准。同位素比值测量的通用单位是用千分数(‰)表示的 δ 值。 δ 值定义为:

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R(\text{样品}) - R(\text{标准})}{R(\text{标准})} \times 1000$$

这里 R 表示同位素值。若 $\delta_A > \delta_B$, 我们说 A 比 B “重”。

可惜，文献中的 δ 值不都是对于一个世界性的标准给出的，一种元素常用几个标准。为将相对某一标准的 δ 值换算成对另一标准的 δ 值，克雷格提出了下列方程：

$$\delta_{(X-A)} = \delta_{(X-B)} + \delta_{(B-A)} + 10^{-3} \delta_{(X-B)} \delta_{(X-A)}$$

$\delta_{(X-A)}$ 和 $\delta_{(X-B)}$ 是样品 X 对于标准 A 和 B 的 δ 值， $\delta_{(B-A)}$ 是 B 对于 A 的 δ 值。

各实验室对每种元素都采用一个适用的“工作标准”。但是相对“工作标准”的所有值均需经过计算，在文献中给予对于通用标准的值。遗憾的是，稳定同位素研究者们对用什么标准做通用标准常常意见不一。

什么标准最适于稳定同位素测定，这个问题是很复杂的。国家标准局(NBS)制定了一项制备和供给同位素参考样品的计划。NBS 充当数据交易所并提供所需各个样品的累积数据。

表3 氢、碳、氧、硫同位素组成的世界标准

元 素	标 准	标 准 缩 写
H	标准平均海洋水	SMOW*
C	南卡罗莱纳州白垩系 皮狄组的美洲拟箭石	PDB
O	标准平均海洋水	SMOW*
S	迪亚布洛峡谷陨铁石之陨硫铁(FeS)	CD

- * SMOW 是根据 NBS-1(一种蒸馏水样品)确定的, D/H (SMOW) = 1.050 (NBS-1), O^{18}/O^{16} (SMOW) = 1.00801⁸ / O^{18} (NBS-1) (克雷格, 1961b)

一个标准应满足下述要求：

- (1) 在世界范围内用作为零点，
- (2) 组成均一，
- (3) 数量相当大，
- (4) 化学制备和同位素测量手续简单。

(6) 大致为天然同位素变化范围的中间值。

在目前使用的参考样品中, 完全满足这些要求的相当少。如使用最广的碳同位素标准 PDB(一种箭石)已经用完。NBS 供给另一标准——索仑霍芬灰岩 (NBS-20)。表 3 列举了目前世界通用的标准。

六、样品处理综述

需要测量的样品之间同位素差别常常很小。因此在对样品进行化学处理时必须特别仔细, 避免任何同位素分馏。

在对用于同位素分析的矿物和岩石进行化学制备时, 要解决一些困难的化学问题。重要的是通过化学反应将岩石样品变为气体样品, 又不致因沾污(如试剂沾污)和与外来物质交换或化学同位素分馏而改变其同位素组成。

在同位素地球化学中, 为将样品制成适于分析的形式, 采用了几种不同的方法。虽然这些制样方法在化学上很不相同, 但都有一个共同特点: 任一种产率小于 100% 的制样方法都会使反应产物的同位素组成与原样不同, 因为不同的同位素反应速度不同。

对于质谱测量, 为了不仅在制样时避免同位素分馏, 而且防止质谱的干扰, 需要定量地制备出一种纯气体。分子质量相同和物理性质类似的气体的污染会构成严重的问题。如用 CO_2 和 N_2O (克雷格和基林, 1963), 或用 N_2 和 CO , 都是很不利。用 CO_2 时, 烃和 CS^+ 的干扰也是问题。

对气体样品的污染主要来自空气。真空系统抽空不完全或样品去气都可引起污染。后面对各种元素如何转变成气体、提纯气体或在真空系统中如何处理气体作了简要的讨论。化学制备的全部误差通常为 0.1—0.3%。

七、稳定同位素地球化学的概貌

尤里 1947 年关于同位素物质热力学性质的论文和 尼尔研制的比值质谱计为稳定同位素地球化学奠定了基础。

我们将会看到，稳定同位素地球化学的最有意义的成果得自那些已知具有稳定气体化合物的元素：如氢、碳、氧和硫。这有两个原因：其一是已发现这些元素的同位素组成在自然界差别很大，其二是测量气体化合物较之测量固体物质重现性好。

在详细讨论稳定同位素的天然变化之前，提一下对各个领域都适用的一般情况是有益的。

(1) 只有当一种元素的同位素相对质量差较大时才产生可测的同位素分馏。即是说，仅在很轻的元素中（一般到质量数为 40 左右）才能测出同位素分馏。

(2) 能在较大温度范围内生成稳定的固体、液体、气体化合物的那些元素，同位素组成大概都有变化。例如氢、碳、氮、氧和硫。

(3) 温度升高，分馏系数变小：这意味着在高温环境下（如岩浆岩）较低温环境下（即沉积岩）分馏小。

(4) 在生物反应时，如光合作用、细菌反应及其它微生物作用时，反应产物较之原始物质优先富集轻同位素。对于碳、氢和氮，这种现象特别显著。在研究光合作用及硫酸盐细菌还原之类生物作用时，要记住：在地球历史上这种同位素变化可能是不断增长的。因此，在前寒武纪晚期发生的变化应比现在小。在硫和碳之中或许可以证实这种现象。

天然分馏过程的总的结果是，随着深部物质向地表物质演化，同位素分馏的程度增加。

第二章 某些元素的分馏机理

一、氢

直到1931年,人们还认为氢只有一个同位素。1932年尤里等(1932a,b)确定存在着第二个重的稳定同位素,名之为氘。韦等(1950)提出稳定氢同位素的平均丰度为:

$$H^1 \quad 99.9844\%,$$

$$D^2 \quad 0.0155\%。$$

(除这两种稳定同位素外,还有一种天然放射性同位素氚(T^3),其半衰期约12.5年。)

氢的稳定同位素地球化学是很有意思的,其原因在于:

(1) 氢的两种稳定同位素的相对质量差在目前是最大

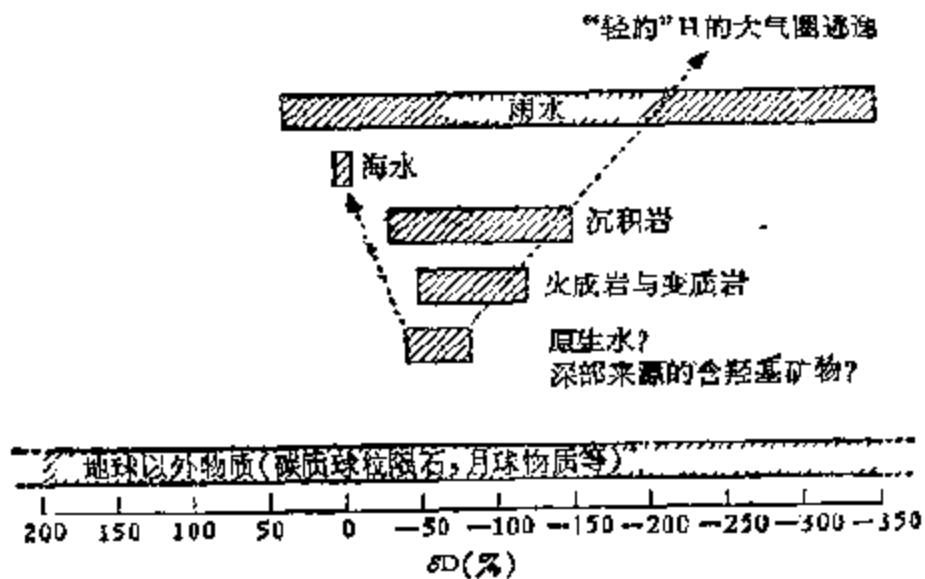


图7 一些重要地质处所的 D/H 比值

(δ 相对于 SMOW, 以 ‰ 表示)

的。因此氢表现出最大的稳定同位素分馏，在地球上达 70%，在月球中甚至更大(见图 7)。

(2) 氢以 H_2O 、 OH 、 H_2 及 CH_4 等形式遍布各处，乃至地幔深处。由此可以想象，在几乎所有天然地质过程中，氢都直接或间接地起着重要的作用。

(3) 所有主要的同位素分馏过程在氢循环中都起作用。

图 7 表示某些保存氢同位素的重要地质处所中氢同位素组成的自然变化范围。

(一) 制样方法和质谱测量

通常用 H_2 测定 D/H 比值。如克雷格(1961a)和戈弗雷(1962)所述，使水通过约 $750^\circ C$ 的热金属铀而转化为氢。含羟基矿物产生的氢多半以水的形式释出，但也有些以分子氢释出(萨文和爱泼斯坦，1970a)。在许多实验室中使产生的氢气与氧化铜反应变成水。然后按上述方法对水进行处理。

由于 H 和 D 的相对质量差很大，故两同位素在质谱中的分离角度也很大，因此研制了一种在一般管道上联结一个附加管道的专用质谱计(如弗里德曼，1953)。

测量 D/H 比值的另一个困难在于，在离子源中形成 H_2^+ 和 HD^+ 的同时，通过 $H_2^+ + H \rightarrow H_3^+$ 反应生成副产品 H_3^+ 。在大多数测量同位素丰度用的质谱计中，对 HD^+ 和 H_3^+ 都不能加以分辨，因此要作 H_3^+ 的修正。在低气压下工作，在离子源上加一反向电极，并尽可能用高的加速电压，可以降低 H_3^+ 浓度(弗里德曼，1953)。氢同位素比值的分析误差通常为 ± 1 — $\pm 2\%$ 。

(二) 标准

目前的世界通用标准是 SMOW (标准平均海水)(克雷格，1961b)。但文献中的 D/H 比值至少用了 6 个不同的“工作水”标准。

因为 δ 值变化很大，相对于标准的偏差在文献中可用%

或‰表示。与其它稳定同位素一样，在下面所有 δD 值均以 ‰表示。

(三) 分馏机理

1. 蒸汽压和凝固点的差别

蒸汽压的差别对氢同位素变化影响最大，而凝固点的差别引起的分馏小得多。由于 HDO 的蒸汽压和凝固点较 H₂O 低，所以当水在平衡条件下发生相变时，D 的浓度在液相中比在汽相中高，而在固相中又比在液相中高。

引起水中氢同位素分馏的物理过程以及在自然界形成的分馏物的分布均与水中氧同位素分馏的情况相同。因此在大多数情况下，D 的分馏与 O¹⁸ 类似。

2. 平衡交换反应

博廷加 (1969a) 计算了水、氢气和甲烷之间的分馏系数¹⁾。在水蒸汽与甲烷系统中出现很大的分馏(350°C 左右时超过 70‰)。在商业上用 H₂S 与 H₂O 之间氘的交换生产重水。

苏珊克和爱泼斯坦 (1970) 测定了 400°C—700°C 时白云母、黑云母、角闪石与水的氢同位素分馏。

表 4 矿物-水同位素分馏平衡值

(据苏珊克和爱泼斯坦, 1970)

共存对	温度, °C	D/H 比值(以 δD 表示)
黑云母-水	700	20(±10)
	400	-50(+10)
白云母-水	700	-5(±10)
	400	-20(+10)

1) 原文有些不清，故根据引用的参考文献略加修改。——译者注

已经知道,对于与羟基直接连接的阳离子而言,当Fe置换Al或Mg时,对氢同位素分馏影响很大。例如,白云母总是较含Fe黑云母富含D(泰勒和爱泼斯坦,1966b),金云母一类富Mg矿物也一样。

萨文和爱泼斯坦(1970a)及劳仑斯和泰勒(1971)根据天然样品的同位素组成推算了在沉积温度下,粘土矿物-水与氢氧化物-水系统的近似分馏系数。

矿 物	矿物-水的分馏系数 α
高岭石和蒙脱石	0.97
绿帘石	0.93
三水铝矿	0.985

方廷斯和冈非阿提尼(1967)测出:在与海水平衡的石膏结晶水中,氘减少15%。

在上述所有情况下,均未能证实达到了平衡,但这些化学交换反应实例说明氢同位素分馏的可能性有多大。

3. 动力同位素分馏

在生物化学作用,如光合作用(克里切夫斯基等,1961)和细菌产生分子氢和甲烷时,似乎能产生可观的氢同位素分馏。

二、碳

(一) 引 言

碳是宇宙中最丰富的元素之一,但在地球上它是微量元素。地壳和地幔的平均含碳量约为万分之几。除了在生物圈起着关键性作用外,无机碳也很重要,因为它呈多种组分出

现,如金刚石、碳酸盐和二氧化碳。较为氧化的无机碳化合物与较为还原的生物碳的这种分布是探寻天然同位素分馏的理想情况。

碳有两种稳定同位素:

C^{12} 98.89% (目前用的参考质量),

C^{13} 1.11% (尼尔,1950)。

碳同位素组成的天然变化超过 10% (陨石碳酸盐不计)。文献已报导了 δ 值大于 +20% 的重的碳酸盐和 δ 值约 -90% 的轻甲烷(见图 9)。

自尼尔和古普雷逊(1939)及墨菲和尼尔(1941)作出首次测量之后,我们即已知道碳酸盐较有机物富含 C^{13} 。

近 20 年对 C^{13}/C^{12} 比值做了大量质谱测定,但许多结果没有发表,这是因为它们对于石油工业有商业上的意义。克雷格(1953)对各种碳化合物的碳同位素变化作了第一次,也是最好的总结。最近施瓦茨(1969)和德吉斯(1969)发表了两篇文章。

(二) 制样方法

C^{13}/C^{12} 比值测定全都采用 CO_2 ,其制备方法如下:

1) 碳酸盐在室温下(25°C, 麦克雷, 1950)与 100%磷酸反应释出 CO_2 。有些碳酸盐与磷酸反应很慢;如菱铁矿,在 24 小时后的产率还远低于理论极大值。但韦伯(1964)证明,菱铁矿经反应 20 分钟后,其 C^{13}/C^{12} 比值就在理论值的实验误差范围内。

2) 有机化合物一般在 900—1000°C 的氧气流中氧化。除释出 CO_2 外,还释出 CO , 必须用催化剂或“火花技术”使它完全氧化(克雷格, 1953)。霍夫斯和希德洛斯基(1967)采用另一种方法,即将有机物与氧化剂 V_2O_5 混合,在 1000°C 时反应。

(三) 标 准

有几种标准为不同作者所采用。通常用表 5 的 PDB 作参考标准, 虽然它已用过好几年了。

表 5 文献中常用的碳同位素标准

大部份 δ 值根据克雷格(1957)

	δC^{13}
1) 芝加哥的 PDB 标准(南卡罗来纳州白垩系皮狄组的美洲拟箭石)	0
2) 索仑霍芬灰岩, NBS No. 20(用作标准不很合适, 因同位素组成不均一(施希和霍夫斯, 未发表))	-1.1
3) $BaCO_3$, 斯德哥尔摩标准	-10.3
4) 石墨, NBS No. 21	-27.8
5) 石油标准, NBS No. 22	-29.4

(四) 碳同位素分馏机理¹⁾

两个主要的碳元素贮存处, 生物圈和碳酸盐, 通过两种反应机理彼此产生同位素分离:

(1) 光合作用中的动力效应, 导致 CO_2 中 C^{12} 减少²⁾ 和合成的有机物中轻的 C^{12} 富集。

a) 新陈代谢作用。 CO_2 分子似乎是光合作用中碳的唯一来源。帕克和爱泼斯坦(1960)所做的(也可见艾贝尔森与霍林, 1961)酶摄取和固定 CO_2 的实验表明: 在 CO_2 光合固定时, 分馏主要发生在两个步骤中:

第一步是由大气中优先吸收 $C^{12}O_2$ 。这一步的分馏变化很大;

1) 为使层次清楚, 对本小节之编排稍作了一些调整。——译者注

2) 原文中为 C^{13} 减少, 可能是原排版错误。 译者注

第二步, $C^{12}O_2$ 优先固定在初级光合产物(已知为“磷酸甘油”)中, 这些初级产物最后变为碳氢化合物。如果溶解的 CO_2 全部固定, 则 CO_2 与碳氢化合物的 C^{13}/C^{12} 比值不会有差别。因此, 必定有一部份未反应的富含 C^{13} 的溶解 CO_2 被从植物中排除出去。排除越有效, 第二步的分馏越大。

b) 环境影响。德吉斯等(1968 a, b) 根据海洋浮游生物的实验得出, 分馏主要受 pH 值、水温、碳酸根浓度及有机物生长速度的控制。一般说来, 当 pH 值和水温低, 溶解的 CO_2 浓度高和生长速度中等时, 分馏最大。

关于这方面值得注意的是, 厄普豪斯和卡茨(1967)证明: 在 D_2O 中生长的植物表现出在光合作用中分馏 C^{13} 的能力降低的趋势。含氘有机物的分馏能力的变化极可能是细胞普遍变化的结果。卡茨和克雷斯皮(1966)证实: 含氘植物在形态和生物化学方面与同位素组成正常的同种植物显然不同。

(2) 大气 CO_2 -溶解的 HCO_3^- - $CaCO_3$ 系统中的化学交换反应, 使系统中之重碳酸盐富集 C^{13} 。人们多次测定了交换反应:



的平衡分馏(表 6)。

表 6 溶解的重碳酸盐与 CO_2 气体间实验测定的碳同位素分馏
(用 $-0.109\%/^{\circ}C$ 的温度系数, 算出 $20^{\circ}C$ 的值)

作 者	分馏‰(20°C)
沃格尔(1961)	7.9
艾贝尔森和孤林(1961)	7.8
德舍和德吉斯(1967)	7.6
温特(1968)	8.2
埃姆里奇(1970)	8.4

溶液中碳酸根的比例受 pH 值和温度的控制。在海水中 (pH=8.2), HCO_3^- 占溶解无机碳的 99% 以上; 在淡水一类较酸性的水中, CO_2 分子是重要的。这些又必然控制碳同位素组成*。

(3) 除上述两种机理外, 还有几种在碳循环中引起大规模同位素分馏的作用:

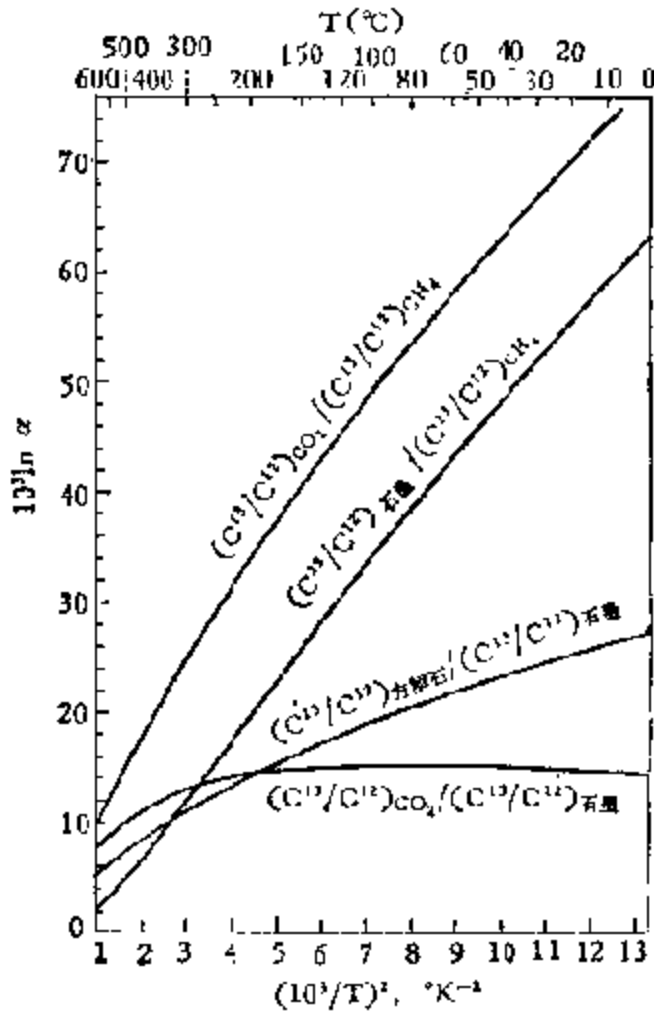


图 8 石墨、方解石、 CO_2 和 CH_4 各对组分间的碳同位素交换反应的计算分馏系数

(据博廷加, 1969a)

a) 碳氢化合物热裂化时产生的动力效应。弗兰克和萨克特(1969)发现新戊烷热裂化产生的甲烷中 C^{13} 减少。这说明裂化反应对轻碳氢化合物(特别是甲烷)的同位素组成影响很大。

b) 博廷加(1969a)计算了含有方解石、二氧化碳、石墨和甲烷各对组分的同位素交换系统的分馏系数。二氧化碳-甲烷系统有重要的地质意义, 仅次于方解石-二氧化碳系统(见图8)。

c) 产生同位素

* 不能排除淡水(轻)与海水(重)之间观测到的 $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ 比值的差别也可能是生物成因碳供给河水与滴水的结果。

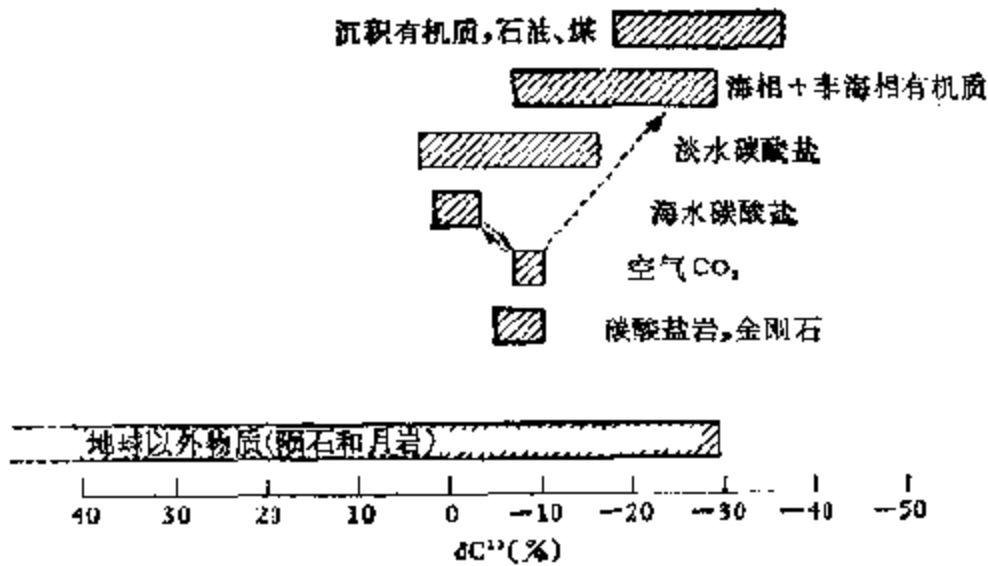


图9 某些重要含碳物质的 C^{13}/C^{12} 比值
(δ 值相对于PDB, 以%表示)

分馏的另一作用是扩散作用, 例如在甲烷和其它轻的碳氢化合物迁移时的扩散作用。与此有关, 吸附和解吸现象对甲烷及有关物质的碳同位素比值也有影响。

图9表示一些重要碳化合物中 δC^{13} 值的变化。

三、氧

氧是地球上最丰富的元素。它常呈气体、液体和固体化合物产出, 这些化合物大多数在很宽的温度范围内都是稳定的。这些使得氧成为同位素地球化学中最有意义的元素之一。与氧同位素天然变化有关的文献是大量的。有几篇关于这方面的评论文章: 西尔弗曼(1951), 爱泼斯坦(1959), 克莱顿(1963a), 爱泼斯坦和泰勒(1967), 泰勒(1968a)以及加里克(1969)。

氧有三种稳定同位素, 其丰度为(加里克, 1969):

O^{16}	99.763 %
O^{17}	0.0375 %
O^{18}	0.1995 %

通常测定 O^{18}/O^{16} 比值, 因为它们丰度较高, 质量差别较大。

(一) 制样方法

几乎在所有情况下, 都用 CO_2 气体作质谱测量。从各种含氧化合物中使氧析出的方法各不相同。

硅酸盐和氧化物中的氧通常是在 $500-600^\circ C$ 的镍管中用 F_2 或 BrF_3 氟化, 而后转成 CO_2 。只有石英和氧化铁才适于在 $1000-2000^\circ C$ 温度下用碳还原分解, 硅酸盐则不适于这样处理 (克莱顿和爱泼斯坦, 1958)。

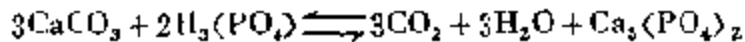
泰勒和爱泼斯坦 (1962a) 与克莱顿和迈耶达 (1963) 叙述过用 F_2 或 BrF_3 使氧析出的方法。不需要的气体产物通过冷阱与析出的氧分开, 过量的 F_2 则通过与 KBr 反应生成 KF 及可凝结的 Br_2 而被除掉。氧在一个电阻加热的石墨棒上燃烧成 CO_2 。

必须仔细操作以确保氧的定量产率。由于反应温度或反应时间不适当而降低产率, 会得到异常低的 O^{18}/O^{16} 比值。

磷酸盐可用塔德奇 (1960) 的经过改进的方法处理。

硫酸盐则先沉淀为 $BaSO_4$, 然后在 $1000^\circ C$ 时用碳还原成 CO_2 或 CO 。通过铂电极间的火花将 CO 转变为 CO_2 (朗吉雷里和克雷格, 1967)。

碳酸盐如麦克雷 (1950) 首次叙述的那样, 在 $25^\circ C$ 时与 100% 磷酸反应。反应式



说明, 碳酸盐中原有的氧只释出 $2/3$ [将相对 PDB 的 δ 值与海水标准 (SMOW) 比较时, 必须考虑这一点]。

不同的碳酸盐与磷酸反应释出 CO_2 时的同位素分馏系数有显著差别, 在对比不同碳酸盐的同位素组成时必须加以考虑。

表7 各种碳酸盐的同位素分馏系数
(根据沙曼和克莱顿, 见加里克 1969 年的文章)

矿 物	α	$1000 \ln \alpha (\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2} - \delta^{18}\text{O}_{\text{碳酸盐}})$
菱锰矿	1.01012	10.07
方解石	1.01025	10.20
文 石	1.01034	10.29
白云石	1.01109	11.03

对水则常用使少量 CO_2 与过量水平衡的方法进行分析。在 25°C 时, 测得 CO_2 与 H_2O 的平衡分馏系数为 1.0407 (康普斯顿和爱泼斯坦, 1958; 奥尼尔和爱泼斯坦, 1966a)。不需要知道与过量水平衡前 CO_2 的氧同位素组成, 因为 CO_2 中氧的含量可以忽略。

(二) 标 准

世界通用标准是标准平均海水 (SMOW)。原来的标准 (至少古温度测定中使用过) 是 PDB 与磷酸反应析出的 CO_2 。PDB 是皮狄组中的一种白垩纪箭石, 已经用完了。以 SMOW 为标准, PDB 中全碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 +30.4‰。〔注意: 释出的 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 40.9‰。还要注意: 由于 CO_2 酸释出的同位素分馏系数不同:

$$(\delta^{18}\text{O}_{\text{白云石}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}} \text{SMOW}) \neq (\delta^{18}\text{O}_{\text{白云石}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}} \text{PDB})$$

国家标准局现在供给一种碳酸盐, NBS No. 20。它是索仑霍芬灰岩, 相对 PDB 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -4.14‰ (克雷格, 1957)。但如鲍希和霍夫斯所述 (未发表), 在一个沉积单层里索仑霍芬灰岩也很不均一。 $\delta^{18}\text{O}$ 值差别达 2.5‰。因此迫切需要较好的标准。下面的数据均以 SMOW 为标准。

(三) 分 馏 机 理

自然界 $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 比值变化约达 10%。这些变化既来自平

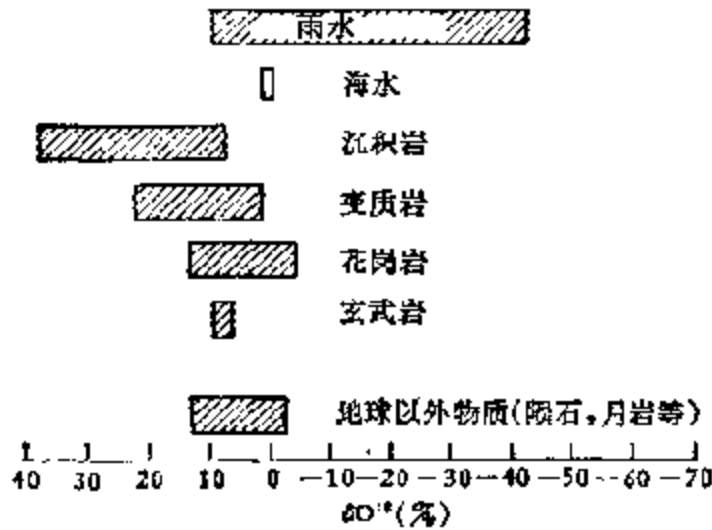


图 10 一些重要含氧物质的 O^{18}/O^{16} 比值
(δ 值相对 SMOW 以 ‰ 表示)

平衡分馏, 也来自动力分馏。图 10 表示氧同位素的自然变化。

1. 平衡交换反应

可以发现在自然界中各种矿物的相对 O^{18} 含量极为固定。加里克(1969)曾尝试着按富集 O^{18} 的顺序对共生矿物进行排列。

- 石英、白云石(硬石膏)
- 碱性长石、方解石、文石
- 白榴石
- 白云母、霞石
- 钙长石(蓝晶石)
- 蓝闪石(十字石)
- 硬柱石
- 石榴子石、普通辉石和闪石
- 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

按 O^{18} 含量降低而排列的这个顺序是由与 O^{18} 相对亲和力有关的结晶化学关系引起的。泰勒和爱泼斯坦 (1962b) 指出, Si-O-Si 键为主的矿物含 O^{18} 最高。在火成温度下, Si-O-Al 型的 O^{18} 约少 4‰, 而 Si-O-Mg 与 Si-O-Fe 型约少 2‰。含 OH 根矿物的 O^{18}/O^{16} 比值特别低, 说明 OH 可能较硅酸盐结构中的其它氧含 O^{18} 低。

根据上述的固定顺序和下面要谈到的其它现象, 有理由认为: 在已知的组合中并非都达到了氧同位素平衡。但是在许多情况下近于达到了同位素平衡。如果能够作出各种矿物对的标准曲线, 那么根据许多矿物 O^{18}/O^{16} 比值的系统变化趋势, 显然可以得到自然组合中直至 1000°C (乃至更高温度) 的重要温度资料。在 n 相组合中, 我们可以得到 $n-1$ 个独立的“形成温度”, 每对矿物得出一个。除偶合外, 如果每个矿物对都给出同样的温度, 则我们可以确定: 在矿物组合中达到了氧同位素平衡, 且每对矿物的平衡都“固定”于同一温度。假若在一组和谐平衡对中, 有一种矿物得出不一致的温度, 那就可以断定: 要么它与别的矿物未达到平衡, 要么在原始组合形成后它受到了氧同位素交换。施瓦茨(1970)对适于作为同位素地质温度计的矿物对提出下列标准:

- (1) 它们应是丰富的, 并常常共生;
- (2) 它们应在较大的温度和压力范围内稳定;
- (3) 它们的化学成分变化应当有限, 因为 A 与 B 间的同位素分馏随 A 和 B 的化学成分而定。

与其它地质温度计相比, 同位素温度计的优点是不受压力变化的影响。与压力无关的基本原因是: 同位素置换的分

子和晶体在体积上没有显著的差别。

一种矿物的氧同位素组成与矿物的化学成分有关，记住这一点很重要。例如，奥尼尔和泰勒(1967)对斜长石系列用实验证明了这一点。他们指出：长石-H₂O间的分馏与斜长石中钙长石含量关系很大(见图11)。上述这种方法叫做“内部测温法”(奥拉玛等，1972b)。

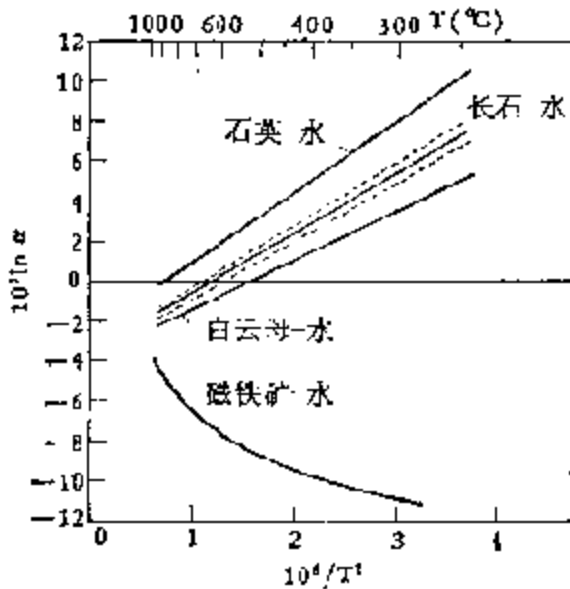


图11 实验测定的氧同位素校准曲线
石英-水(奥尼尔和克莱顿, 1964; 克莱顿等, 1972); 长石-水(奥尼尔和泰勒, 1967); 白云母-水(奥尼尔和泰勒, 1965); 磁铁矿-水(伯顿等, 1972)
(根据弗里德里奇, 1972)

此外，尤里等(1951)的古温度法是以碳酸钙与海水的氧同位素分馏为依据，因此需要对矿物沉淀时海水的同位素比值另作假设，再根据化石壳层的同位素测定结果求得温度。这种对一个相不加分析的方法，叫做“外部测温法”(奥拉玛等, 1972b)。

近几年作了一些实验室校准曲线。在一组实验中，选择原始物质，

使矿物通过连续增加 O¹⁸ 成分达到平衡；在另一组实验中则采取相反的步骤。这两个步骤并非总是实际可行的，因为大多数矿物与水溶液的实验室交换速度很慢，甚至在高温下。

方解石-水分馏曲线是克莱顿(1961)提出的第一个同位素地质温度计。奥尼尔和克莱顿(1964)测出了一条石英-水校准曲线，但后来克莱顿等(1972)对曲线的低温部份作了修正。因为石英与水的交换速度太慢，奥尼尔和克莱顿曾不得不靠在溶液中由硅胶直接人工形成石英而得出 600°C 以下的

数据点。克莱顿(1972)用改进的两向交换过程得以证明在低温下的平衡。即是先完成部份交换实验,然后将同位素结果外推到平衡值。奥尼尔和泰勒(1967)发现:碱性长石与氯化物水溶液的 Na^{+1} 和 K^{+1} 交换在长石中产生基本完全的氧同位素交换。利用这一过程,他们得以在高于 350°C 的温度时,用两向交换法得出碱性长石-水校准曲线。奥尼尔和泰勒(1966)还用碱离子交换法得到白云母-水校准曲线。实验中将高岭石或钠云母变为白云母,在两种情况下,伴随着阳离子交换都发生完全的氧同位素交换。

最适合并最灵敏的矿物对是磁铁矿-石英对。伯顿等(1972)重测了磁铁矿-水曲线,对奥尼尔和克莱顿(1964)的曲线作了修正。

图 11 表示一些实验测定的校准曲线。

2. 动力过程引起的分馏

光合作用(多尔和詹克斯,1944)和呼吸作用(莱恩和多尔,1956)时产生的氧同位素分馏是动力分馏。水谷和拉夫特(1969b)指出:当硫酸盐细菌还原时,在还原的任何阶段,剩余硫酸盐都不仅富集 S^{34} ,而且富集 O^{18} 。 S^{34} 富集程度与 O^{18} 富集程度之比接近4:1。

3. 蒸汽压不同引起的分馏

天然水同位素组成的变化是蒸汽压不同引起的。前面已经提到,含轻同位素的组分较含重同位素的组分蒸汽压高。

四、硫

硫有四种稳定同位素,其丰度如下(麦克纳马拉和索德,

1950):

S^{32}	95.02%
S^{33}	0.75%
S^{34}	4.21%
S^{36}	0.02%

硫几乎出现于所有自然环境。它作为微量组分：在火成岩和变质岩中主要呈硫化物；在生物圈及原油和煤之类有关的有机物中；在海水中呈硫酸盐；而在海相沉积物中呈硫化物和硫酸盐。它可以成为主要组分：在矿床中是主要的非金属，在蒸发岩中呈硫酸盐。这些涉及到有地质意义的整个温度范围。硫有各种价态：从负价的硫化物，自然硫到正价的硫酸盐。显而易见，硫在稳定同位素地球化学中具有特殊的意义。

索德等(1949)和特拉非莫夫(1949)首先观测了硫同位素丰度的广泛变化。

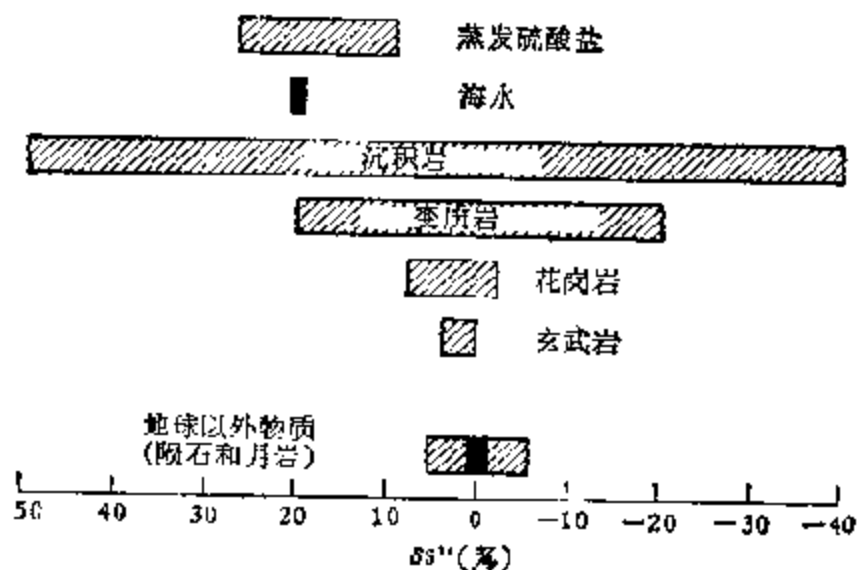


图 12 一些天然含硫物质中 S^{34}/S^{32} 的分布
(δS^{34} 值相对迪亚布洛峡谷陨硫铁, 用‰表示)

现已发现其变化达 15%，如“最重的”硫酸盐 δS^{34} 值超过 +90‰（尼尔逊，1972a），而“最轻的”硫化物 δS^{34} 值约为 -50‰。大致情况见图 12。

下列文章概括了有关硫同位素自然变化的全部或主要情况：奥尔特（1959），奥尔特和库尔普（1959），斯坦顿（1960），索德等（1961），索德（1963, 1972），詹森（1967）。

（一） 标 准

常用的参考标准是迪亚布洛峡谷铁陨石中陨硫铁相的硫，其 S^{32}/S^{34} 比值为 22.22。

（二） 制 样 方 法

质谱测量用的气体主要为 SO_2 。普基尔特等（1971b）也叙述过一种用 SF_6 的方法。拉夫特（1957）和里克（1964）讨论过有关各种硫化物化学制备的一些情况。纯的硫化物与氧化剂（如 CuO 、 V_2O_5 和 O_2 ）反应而变为 SO_2 。用 V_2O_5 作氧化剂时，将纯的硫化物与 V_2O_5 混合，封装于石英管内，加热到 $1000^\circ C$ 。在此温度下， V_2O_5 释出足够的氧使硫化物氧化成 SO_2 。为避免由于生成 SO_3 而产生 SO_2 与 SO_3 之间的同位素分馏，要让石英管迅速冷却到室温。

提取硫酸盐和全硫，需要适合的溶剂与还原剂。索德等（1961）用一种 HCl 、 H_3PO_2 和 HI 的混合物作还原剂。产生的 H_2S 可以呈 CdS 沉淀下来。

散布于岩石样品中的硫化物则按里克（1964）所述方法，在有 Al 存在时用盐酸分解。生成的 H_2S 可以呈 CdS 沉淀。但黄铁矿需用另一种方法，因为 HCl 侵蚀黄铁矿的速度太慢。可用硝酸与溴氧化黄铁矿，然后对产生的硫酸盐按前述方法处理。

(三) 分馏机理

引起硫同位素变化的反应有二种:

第一种是,当细菌将硫酸盐还原成“轻的” H_2S 时的动力效应,目前这种作用在硫循环中造成最大的分馏。

第二种是,各种化学交换反应,如硫酸盐与硫化物之间的交换反应,以及各种硫化物之间的交换反应,在这些反应中有一个浓集 S^{34} 的固定顺序。

(1) 有些生活在厌氧条件下的细菌,能将硫酸盐还原成“轻的” H_2S ,这些细菌中最为人们所熟知的是 *Desulphovibrio desulphuricans*, 索德等(1951), 琼斯和斯塔基(1957), 菲利和库尔普(1957), 哈里森和索德(1957a, b), 卡普兰等(1960), 中井和詹森(1960和1964), 卡普兰和里顿伯格(1964), 及肯普和索德(1968)指出:在各种条件下,在实验室中可得到近于5%的分馏。

在上述实验中,对温度、氢施主类型及其浓度、硫酸盐浓度以及细菌群密度等参数都作了变化。肯普和索德(1968)证明,在还原过程中包含下列步骤:

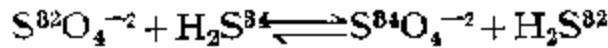
- a) 摄入硫酸盐,
- b) 硫酸盐的有机络合,
- c) 硫酸盐还原为亚硫酸盐,
- d) 有机结合的亚硫酸盐被还原,
- e) 生成硫化氢。

在不同条件下产生的净同位素分馏取决于各步骤的同位素效应、各步骤的相对速度以及硫酸盐贮存消耗的程度。

在自然界硫酸盐还原成硫化物时,有两种不同的情况:开放系统与封闭系统。在开放系统中,硫酸盐还原菌与无限的贮存所很好地接触,还原的硫酸盐源源不断地得到补充。这时,

与硫酸盐贮存所相比，产生的硫化物将有恒定的 δS^{34} 值。在封闭系统中，细菌只与有限的硫酸盐接触。此时，产生的硫化物及剩下的硫酸盐的 δS^{34} 值都取决于硫酸盐贮存库反应的程度(见图 13)。

(2) 硫酸盐与硫化物间的同位素交换可以写为：



在 25°C 时，交换常数的理论值为 1.075(塔德奇和索德, 1950)。因此，如果发生这种交换，尽管机理还不清楚，必然使硫化物的 S^{34} 较硫酸盐少

75%。酒井(1957)将此计算扩展到 1000°C。图 14 表示某些硫同位素交换反应的分馏系数随着温度变化的情况。索德等(1971)测定了 500—1000°C 之间 SO_2 与 H_2S 的平衡常数 K ，并与理论计算结果作了对比。

酒井(1957)首先指出：在矿物沉淀时，不同金属硫化物间的同位素分馏会给它们的同位素比值带来微小差别。酒井(1968)和巴金斯基(1969)对硫化物之间的分馏作了理论研究，他们提出了硫化矿物的键的强度及其与同位素分馏的关系。

酒井(1968)预测了黄铁矿，闪锌矿和方铅矿三种常见矿物之间的分馏范围。应强调指出，影响同位素分馏的主要参

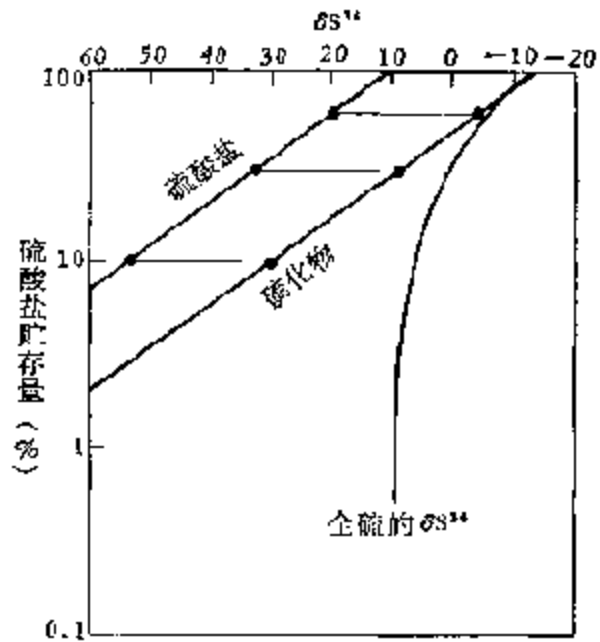


图 13 封闭系统中生成的硫化物及剩余硫酸盐的 δS^{34} 值的变化
分馏系数取 1.02%，硫酸盐初始组成取 +10‰，硫化物初始组成取 -15‰

数是：矿液中主要含硫化合物的种类，硫化物的种类和温度。
 大本(1972)发展了这些研究，证明成矿溶液中氧的逸度及 pH 值都对硫同位素组成有影响。图 15 表示根据酒井的估计作出的分馏曲线。

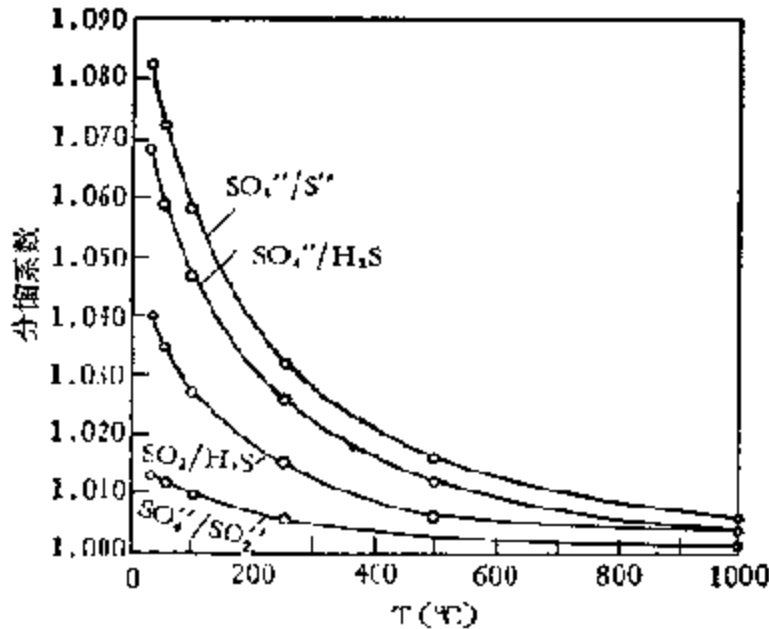


图 14 硫化物分馏系数随温度的变化
 (据酒井, 1957)

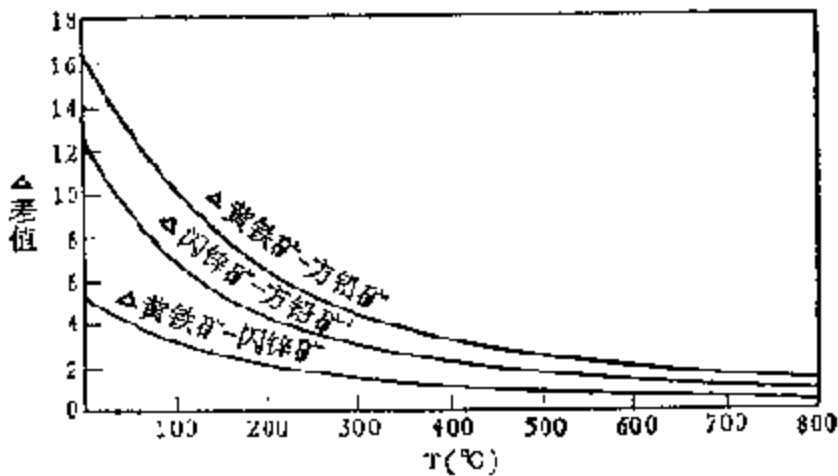


图 15 黄铁矿-方铅矿、黄铁矿-闪锌矿及闪锌矿-方铅矿的硫同位素分馏理论曲线
 据酒井估计的品质 FeS_2 , PbS 与 ZnS 的分配函数比作出
 (据巴金斯基, 1969)

(四) 热液硫同位素分配实验

近 20 年来,在测定硫同位素时,虽然生物作用同位素分馏受到了很大的重视,但是对测定无机反应(如在控制条件下的金属硫化物中)的同位素分馏作的努力较少。不过近几年来,与“热液”条件下硫化物中硫同位素分配有关的实验数据用的逐渐增多。

因为我们知道,在许多种矿床中,发现共生硫化物间有一种有规律的同位素分馏趋势(S^{34} 富集的顺序通常为黄铁矿 > 闪锌矿 > 黄铜矿 > 方铅矿); 酒井 (1968) 和巴金斯基 (1969) 又从理论上证明了这一关系; 因此有人试图用实验加以证实 [格魯特博和施瓦茨 (1969), 梶原 (1969), 拉伊和扎曼斯基 (1969), 普基尔特和库里洛德 (1970), 萨洛蒙斯 (1971), 席勒等 (1970) 及梶原和克劳斯 (1971)]。

实验中使用了两种本质上相同的方法。一种方法是将两种硫化物置于平衡容器中,但彼此分隔,通过硫蒸汽的转移进行同位素交换。另一种方法则用热液代替汽相。这种方法的问题是难于使一对矿物在相同的 pH 值条件下反应。

至今所实验测定的平衡常数彼此还不很符合。要用这些测定做令人满意的地质温标,显然先要解决这个矛盾。

五、硒

因为硒的化学性质在某种程度上与硫相似,人们有可能在自然界发现类似的硒同位素分馏。

已知有 6 个稳定硒同位素,其丰度如下 (班布里奇和尼尔, 1950):

Se ⁷⁴	0.87%
Se ⁷⁶	9.02%
Se ⁷⁷	7.58%
Se ⁷⁸	23.52%
Se ⁸⁰	49.82%
Se ⁸²	9.19%

克劳斯和索德(1962)测定过 Se⁸²/Se⁷⁶ 比值。方法是由天然样品中提取元素硒，然后氟化成 SeF₆，再引进质谱计。

他们根据理论计算推测，由于 Se⁷⁶ 与 Se⁸² 在化学性质上的差别，在 Se⁷⁶/Se⁸² 交换作用中，有可能产生高达 6% 的同位素分馏，而且指出存在着这类交换作用机理。

克劳斯和索德(1962)分析了 16 个自然样品的 Se⁸²/Se⁷⁶ 比值，其变化为 15% (图 16)。与此有关，值得注意的是：除硫酸盐还原菌外，还知道有还原硒酸盐和亚硒酸盐的厌氧细菌。在亚硒酸盐离子还原为自然硒时，发现有 15% 的动力同位素效应。总之，我们可以认为硒同位素分馏应与硫类似。

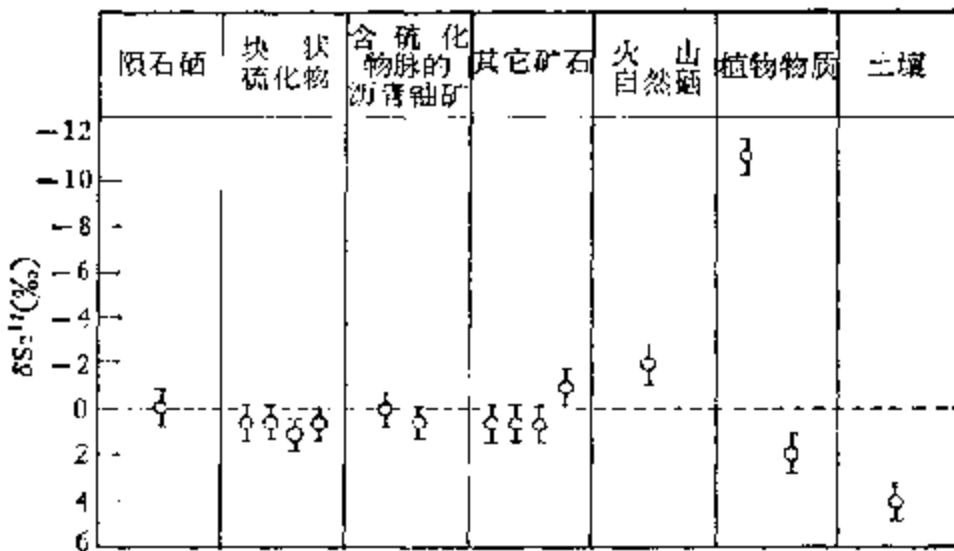


图 16 天然样品中 Se⁸²/Se⁷⁶ 比值的变化
(据克劳斯和索德, 1962)

六、硼

硼有两种稳定同位素(班布里奇和尼尔, 1950):

B^{10}	18.98%
B^{11}	81.02%

硼的地球化学性质很活泼, 因此它的同位素组成可能会有变化。例如, 伟晶岩和热液脉中的硼矿物(电气石)与含水硼酸盐矿物(硼砂)之间就可能出现同位素分馏。对生物系统中可能出现的分馏也应认真考虑。尤里(1947)计算了硼的氯化物的平衡常数, 结果不等于1。

各个作者发表的有关硼同位素变化的相应数据部分互相抵触 [帕维尔等(1956), 梅尔顿等(1956), 黎赫曼和沙皮罗(1959), 芬利等(1962), 岛(1963), 麦克马伦等(1961), 谢奇纳等(1968), 施瓦茨等(1969)及阿吉和麦克马伦(1968)]。

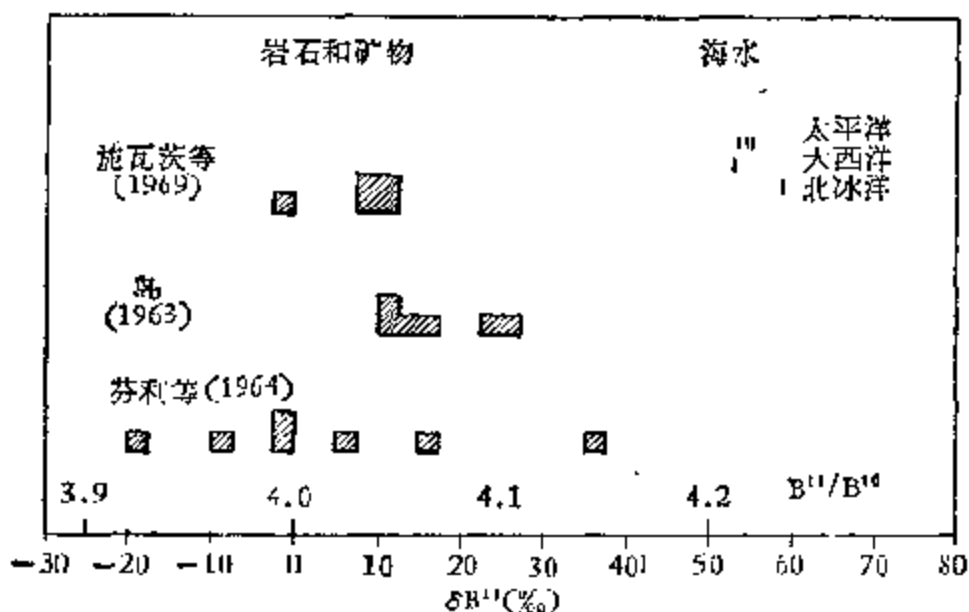


图 17 测得的硼同位素组成变化范围
(据施瓦茨等, 1969)

这些抵触可能主要是测量上的误差引起的，因为硼在质谱测量中难以掌握。用硼的气体化合物（ BF_3 可产生记忆效应，梅尔顿等（1956））和用硼的固体化合物〔绝对比值测量中的固有误差〕，都会出现这种困难。

阿吉和麦克马伦最近的研究（数据即将发表）表明：陆地物质的 $\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$ 比值在 4.0 左右的狭窄范围内，而海水的比值偏离这个范围很远（见图 17）。

施瓦茨等（1969）对下列现象感到惊奇：即假定在侵蚀作用和火山喷发中供给海洋的硼的平均 $\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$ 比值约为 4.0，则海水含 B^{11} 较其来源约富 5%。为解释这一现象，他们提出：轻的硼优先进入粘土矿物，特别是伊利石。

施瓦茨等（1969）用伊利石检验了这一假设，在粘土中发现了 B^{10} 约富 3—4% 的分馏。假定海洋处在同位素稳定状态时，这个值与计算值大致符合。

七、氮

氮由两种稳定同位素 N^{14} 和 N^{15} 组成。根据尼尔（1950）的测定，大气氮组成为：

N^{14}	99.64%
N^{15}	0.36%

要进行有意义的稳定同位素研究，必须要有各种天然氮化合物，最重要的是要有氧化态不同的各种气体化合物。

几位作者已证实氮同位素组成有变化（见图 18）：霍林（1955, 1956, 1957），梅恩（1957），帕维尔等（1957），霍林和穆尔（1958）。

氮同位素比值以 N_2 的形式测量。标准气体用大气氮。

采用各种制样方法转变有机氮、无机硝酸盐及岩石和矿

物中的氮。必须使 N_2 与CO分离,因为CO对质谱测定有干扰。

关于可能引起 N^{15}/N^{14} 比值变化的分馏机理知道得很少。似乎仅有几种平衡过程能使氮同位素分馏。已清楚知道,生物过程在氮循环中

起着关键性的作用,但对 N^{15}/N^{14} 比值可能变化的程度则还不了解。韦尔曼等(1968)研究过参与氮循环的几种微生物的性质。在所有实验中, $N^{14}O_3^{-1}$ 和 $N^{14}O_2^{-1}$ 均优先被还原。

梅恩(1957)和斯卡兰(1957)分析过在所有火成岩中都微量出现的岩浆氮的同位素组成(弗洛茨卡,1961)。梅恩(1957)发现在火成岩中氮组成变化很大, δN^{15} 从-15.8‰到+30.9‰。他认为氮含量与同位素组成间有一种关系:岩石中含氮愈少, N^{15} 则愈富集。

但是斯卡兰(1957)报导,火成岩氮同位素组成范围狭窄, δN^{15} 由+3.0—+5.0‰。

在生物物质中(即使在一个地点,甚至在一种物质的各部分之间)存在着小的变化。砾等(1964)研究过各种土壤中以及各种形式的土壤氮中的氮同位素丰度。 N^{15}/N^{14} 比值似乎变化很小。

霍林和穆尔(1958)与艾克曼(1969)测量了许多天然气和原油的 N_2 样品,发现变化很大。 N_2 的来源还不清楚,但可能有几种来源。它可以由原油或沉积物中的氮化合物分解而来。天然气中的氮较原油中的氮轻的现象正好证明了这一点(含

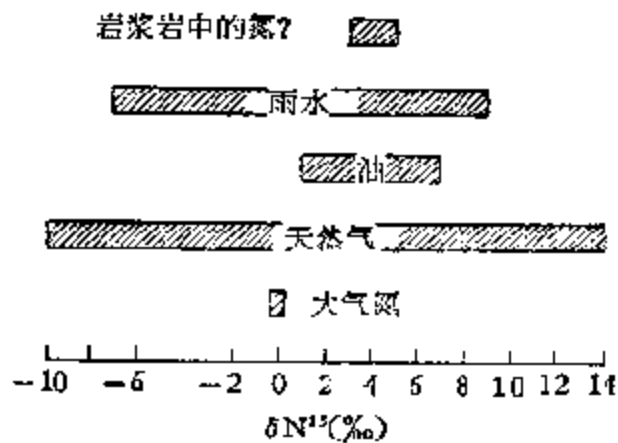


图 18 某些含氮物质的 N^{15}/N^{14} 比值
(δ 相对大气氮用‰表示)

轻同位素的分子破坏得较快，使气相较剩下的油富含 N^{14} 。有些情况下，进入的空气也是一种来源（艾克曼，1969）。

总之，氮同位素测量似乎是有成果的，但需要更多数据才能进一步弄清它的自然变化。

八、硅

硅有三种稳定同位素，其丰度如下（班布里奇和尼尔，1950）：

Si^{28}	92.27%
Si^{29}	4.68%
Si^{30}	3.05%

硅酸盐在有地质意义的整个温度范围内都稳定，它在稳定同位素研究方面是有意义的。我们预期它有小的分馏，之所以小是因为还不知道有任何一种在地质上重要的气体硅化合物，而且其液体组分也很不重要。似乎主要是因为分析困难，对硅的稳定同位素变化很少注意。

蒂利斯（1961a）用将硅酸盐与碳酸钠一起熔融的办法提取硅。然后将硅转化为 $BaSiF_6$ ，再加热分解为 SiF_4 ，并引进离子源。

艾伦比（1954）与雷诺兹和弗尔霍根（1953）用单束法测量，在同类样品之间观测到的差别相差5倍。蒂利斯（1961a、b）发现 Si^{30}/Si^{28} 比值的总变化约为 $5^0/100$ 。

由图 19（据蒂利斯，1961a、b），我们很容易得出结论：玄武岩的硅同位素组成较花岗岩轻。

在内华达山岩基的岩石中发现石英、黑云母和长石的差别达 3%。在这些矿物之间差别较大的岩石中，观测到 Si^{30} 丰度由低到高的顺序是黑云母、石英和长石。

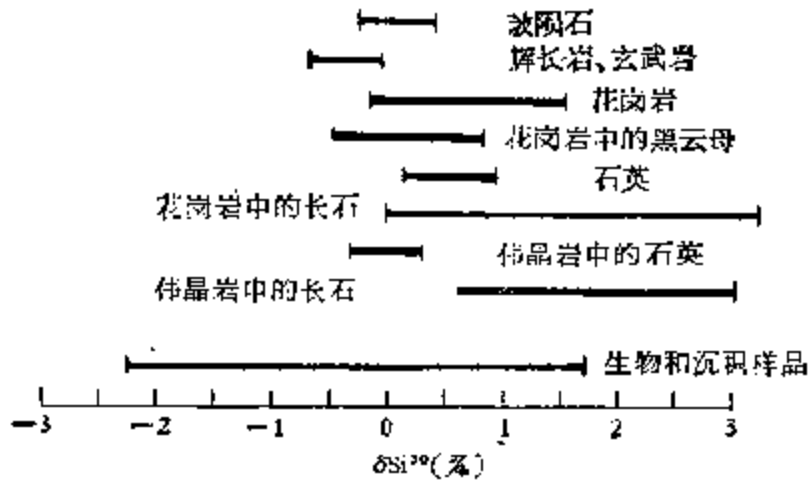


图 19 天然物质的硅同位素比值
(据蒂利斯, 1961a, b)

蒂利斯 (1961b) 研究过一条带状伟晶岩中的几个石英和长石样品。长石总是较石英富含 Si^{30} (δSi^{30} 由 0.6—2.7‰)。由伟晶岩的外端往石英内核的边界, 长石富 Si^{30} 的程度系统增加。这种现象可解释为晶体在一个相逆的气相中生长, 并且固相与气相间有同位素分馏。

对沉积和生物成因硅的几个测量, 得出很分散的值, 遍布于自然变化的范围。

为了更全面地理解测量结果, 需要更多的天然和实验室数据。

九、氯 和 溴

(一) 氯

氯有两种稳定同位素, 其丰度为(博伊德等, 1955):

Cl^{35} 75.53%

Cl^{37} 24.47%

氯在化学原子量测定中起着关键性的作用。因此其天然

同位素比值可能存在的差别在原子量测定中极为重要。

从理论上我们预料：氯的同位素组成有很小的变化，例如与含硫酸盐蒸发岩类似，在蒸发岩晚期沉淀中。但霍林和帕克(1961)，莫顿和卡坦扎罗(1961)以及欧文和谢弗(1955)报导：氯同位素组成没有可以测出的变化。

(二) 溴

两种溴同位素 Br^{79} 和 Br^{81} 丰度近于相等(班布里奇和尼尔, 1950)：

Br^{79}	50.52%
Br^{81}	49.48%

卡梅伦和利珀特(1955)研究了溴同位素组成，但未发现有任何可测出的变化。

十、碱金属和碱土金属

数量相当少，并且有时相矛盾的碱金属和碱土金属的同位素结果并在一节中加以叙述。我们还不能确切地描述它们在自然界可能出现的变化。缺乏这方面资料的原因主要有两个：1)理论上预测其同位素丰度变化应相当小，2)在大多数情况下，固体物质质谱测定的重现性范围都超出理论预测的比值变化范围。应当注意：固体源质谱计出现的巨大同位素比值变化是由与温度无关的动力效应引起的。周期表中的碱金属和碱土金属有几个共同的化学特征。对于稳定同位素研究最有意义的共同点是：碱金属有相当高的挥发性和活动性以及碱金属和碱土金属在差不多所有地质环境中广泛出现。

在自然界 Li、K、Mg、Ca 等的同位素组成可能出现变化。

陨石中 Li 同位素丰度的差别可以揭示 Li 的核合成方面的重要情况。在地壳条件下，钾似乎是活动的。它似乎可以通过岩浆、溶液和扩散作用而运动。也可能会有主要由生物和动力效应引起的钙和镁同位素天然丰度变化，这些变化有助于我们深入了解碳酸盐沉淀和白云石形成一类有意义的过程。

(一) 锂

锂有两种稳定同位素，其丰度如下（班布里奇和尼尔，1950）：

Li^6	7.52%
Li^7	92.48%

由于锂的有趣的合成作用，多年来人们就已认识到测定陨石的 Li^7/Li^6 比值并与地球锂进行对比的重要意义。

概括最近的文章，可以说：尽管采用了较为成熟的方法，并未在陨石锂与地球锂之间发现系统的差别（岛和亨德，1963, 1966；克拉科夫斯基和米勒，1964, 1967；波斯琴林德等，1965；迪尤斯，1966；巴尔希格等，1968；格拉兹泰恩等，1968）。巴尔希格等（1968）认为：锂同位素即使有变化，也可能只在局部地区显得重要，且必定是一种偶然现象。但是还未发现任何确切无疑的变化。

(二) 钾

钾有三种天然同位素，丰度为（尼尔，1950）：

K^{39}	93.08%
K^{40}	0.0119%
K^{41}	6.91%

K 是放射性的，通过两种衰变产生稳定的 Ca^{40} 和 Ar^{40} 。

长期以来人们普遍认为 $\text{K}^{39}/\text{K}^{41}$ 比值在自然界保持不变，

但这一结论可能需要修正,因为有些迹象不支持这一假定。

深部来源的岩石的 K^{80}/K^{41} 比值可能比地壳形成的岩石低(利托尔, 1962)。列别杰夫(1966)观察到不同成因的岩石中的云母有类似趋势。

施赖纳和维比克(1965)提到过花岗岩和沉积岩的 K^{39}/K^{41} 比值不同,其结果总是符合于钾由花岗岩向沉积岩扩散迁移的情况,这种过程会使得轻同位素在沉积岩中优先富集。维比克和施赖纳(1967)及施赖纳和韦尔克(1971)证明:在花岗岩与闪岩接触带有类似关系。

利托尔(1963)证明:在含钾蒸发岩沉淀时,相对于海水富集重同位素。

(三) 镁

自然镁由三种同位素组成(怀特等, 1956):

Mg^{24}	78.8%
Mg^{25}	10.15%
Mg^{26}	11.06%

如果我们注意到镁在碳酸盐、硅酸盐、海水、蒸发盐及生物样品中广泛出现,那么找寻镁同位素的天然变化似乎不是毫无指望的。但是迄今分析的所有样品都落在质谱测量的重现性范围内(岛, 1964; 巴克斯等, 1965; 卡坦扎罗和墨非, 1966; 竹松等, 1967)。

多特里等(1952)发现的达5%的差别与上述结果有矛盾,这可能是多特里的仪器误差引起的。

(四) 钙

钙有质量由40到48的6种稳定同位素(巴克斯等, 1964):

Ca^{40}	96.88%
Ca^{42}	0.655%
Ca^{43}	0.138%
Ca^{44}	2.12%
Ca^{46}	0.0046%
Ca^{48}	0.20%

有几位作者在测定 $\text{Ca}^{48}/\text{Ca}^{40}$ 比值时达到过约 1% 的重现性 (赫特和爱泼斯坦, 1964; 斯塔尔, 1968; 斯塔尔和温特, 1968; 利托尔, 1968; 科利斯, 1968)。虽然测量了许多种生物和地质样品, 但未发现钙同位素组成有任何变化。

尽管钙的稳定同位素地球化学可以揭示出关于钙的很有意思的情况, 但要研究这些, 我们还需要更成熟的方法。

第三章 自然界稳定同位素比值的变化

一、地球以外的物质：陨石、玻陨石、月球物质

可以将陨石看成宇宙物质的标本。由它们可以了解地球以外物质的成分和性质。但陨石对于地球化学研究也很重要。由于无法直接观察地球的内部，我们必须用间接的方法引出有关结论。一种方法就是与陨石类比。

在太阳系中，大约有成百万计的大大小小的陨石，从细小的尘埃到直径以公里计的巨块。我们对于陨石成分的知识是从研究那些落下时被观察到的较大物体，或与地球岩石有显著区别而被看成陨石的那些物体得来的。

(一) 陨 石

陨石可分为三组：铁陨石、石-铁陨石和石陨石（严格的术语见基尔，1969）。

铁陨石根据结构，并在某种程度上根据含镍量分为方陨铁、八面石和高镍角砾斑杂岩。铁陨石主要由金属铁组成，含有5.5—20%的合金镍、少量其它金属、百分之几的硫化物（主要为陨硫铁）、一些碳化铁（陨碳铁）及石墨。在观察到的陨石中，铁陨石约占5%。

石-铁陨石主要分为石铁陨石和中铁陨石。这组陨石含有可观的镍和铁。

石陨石分为两组：无球粒陨石和球粒陨石。在大多数情况下，可以根据陨石中有没有球粒彼此区别。球粒呈球形或椭球形，直径一般为十分之几毫米到几毫米，含有与基质成分基本相同的硅酸盐矿物。

有一个数量很少但很重要的陨石组—碳质球粒陨石，它们主要在水

和碳的含量上与普通球粒陨石不同。碳质球粒陨石中,对稳定同位素研究最有意义的微量组分是碳酸盐、硫酸盐、硫化物及“有机”碳化合物。

西尔弗曼(1951),维诺格拉多夫(1960),路透等(1965),泰勒等(1965)及奥努玛等(1972a,b)都发表过陨石的 O^{18}/O^{16} 数据。

根据分离矿物的同位素分析,泰勒等(1965)将石陨石分为三组。

(1)玄武质无球粒陨石、紫苏无球粒陨石和中铁陨石,含有 δO^{18} 值为3.7—4.4‰的辉石。

(2)高铁球粒陨石和高铁球粒陨石、顽火球粒陨石、顽火无球粒陨石,含有 δO^{18} 值为5.3—6.3‰的辉石。

(3)碳质球粒陨石,氧同位素组成变化很大,表明它们的平衡较普通球粒陨石差得多。

奥努玛等(1972a)认为普通球粒陨石的共生矿物(斜长石、辉石、橄榄石)是在氧同位素平衡条件下形成的。他们估计热变质时达到的最高温度是 $950 \pm 100^\circ\text{C}$ 。

博特(1954)分析过在 180°C 时从碳质球粒陨石中提取的水的D/H比值,结果落在地球样品的范围之内。在高温下提取的水变化范围大得多,有四个样品的结果落到地球样品范围之外。经过修正的 δD 值在-154—+270‰之间。后来爱德华兹(1955)和博特(1956)对陨石中氘分布的意义这一有争论的问题作了讨论。

碳和硫是许多陨石的常见组分。它们可以在许多矿物中出现,并且有时在一个陨石标本中呈不同的价态。已开始利用陨石中碳和硫同位素的测定解答以下问题:

(1)有核合成引起同位素变化的证据吗?(2)有与地球上类似的巨大分馏吗?(3)有可以指示生物活动的分馏趋势吗?

陨石硫的 δS^{34} 值通常比较恒定 (麦克纳马拉和索德, 1950; 维诺格拉多夫等, 1957; 奥尔特和库尔普, 1959; 索德等, 1961; 詹森和中井, 1962; 赫尔斯顿和索德, 1965; 蒙斯特尔等, 1965; 卡普兰和赫尔斯顿, 1966)。

陨硫铁是铁陨石中最丰富的硫化物²⁾, 它相对于迪亚布洛峡谷陨硫铁的 δS^{34} 值为 0—0.6‰ (卡普兰和赫尔斯顿, 1966)。石陨石也含有多种硫化物。蒙斯特尔等 (1965) 与卡普兰和赫尔斯顿 (1966) 对各含硫组分进行了分离和测定。结果示于表 8。

表 8 奥古尔碳质球粒陨石中硫的分配及同位素组成

(据蒙斯特尔等, 1965)

硫 的 形 式	硫 的 重 量 百 分 数	δS^{34}
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2.1	-1.3
自然硫	1.8	1.5
陨硫铁	0.8	2.6
其它形式的硫	0.3	—
全样	5.0	0.4

与地球上大多数情况相反, 在奥古尔陨石中, 硫酸盐是同位素最轻的硫化物。蒙斯特尔等 (1965) 指出: 陨石中硫化物的成因可能与硫-水反应中的动力同位素效应有关。在陨石中没有发现有生物活动的证据, 因为在有生物活动的情况下, 硫酸盐应富集重同位素。

赫尔斯顿和索德 (1965) 以及卡普兰和赫尔斯顿 (1966) 测定过陨石物质的 S^{33}/S^{32} 和 S^{36}/S^{32} 比值。他们的数据对核合

- 1) 原意为 δS^{34} 组成, 似改 δS^{34} 值较妥。以下类似情况均按此处理。——译者注
- 2) 以下硫化物指含有硫的各种化合物, 硫化物指硫与金属的化合物。——译者注

成作用的非均一性及宇宙射线引起的变化提供了强有力的证据。

克雷格(1953), 博特(1954), 克雷顿(1963b), 维诺格拉多夫等(1967), 贝尔斯基和卡普兰(1970), 克劳斯和莫德切列斯基(1970)及史密斯和卡普兰(1970)对陨石的碳同位素作了研究。

博特(1954)测定过碳质球粒陨石中全碳的同位素组成。其结果示于图 20。博特证明, 无论最后产生各种球粒陨石的是哪一种实际过程, C^{13} 含量随着水和碳含量降低而减少的现象(如图 20 所示)都可以反映一种损失挥发分的特殊过程的同位素效应。

除全碳的同位素组成外, 对陨石中各种含碳相(石墨、金刚石、碳化物、“有机物”、碳酸盐)分别作了研究。按维诺格拉多夫等(1967)的意见, “有机物”的 δC^{13} 值为 -22.0 — -28.7% , 而石墨为 -5.0 — -6.3% 。克雷格(1953)检查了迪

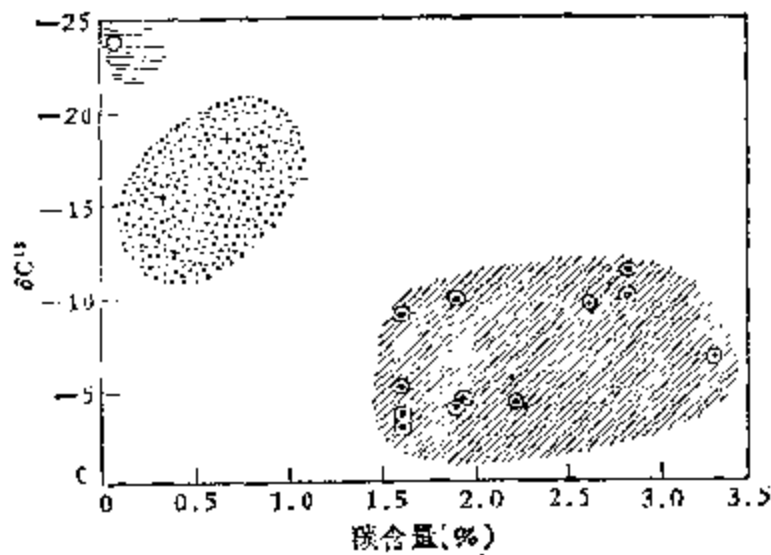


图 20 陨石中全碳的同位素组成

(据博特, 1954, 摘自德吉斯, 1969)

⊙ I 型碳质球粒陨石 + II 型碳质球粒陨石 ○ 普通球粒陨石

亚布洛峡谷铁陨石中陨碳铁的 C^{13}/C^{12} 比值, 发现 δC^{13} 值为 -17.9% , 与同一陨石中石墨的 C^{13}/C^{12} 比值 (-6.3%) 十分不同。

克莱顿 (1963b) 与克劳斯和莫德切列斯基 (1970) 分析过碳质球粒陨石中微量出现的碳酸盐。它相对 PDB 的 δC^{13} 值通常在 $+40$ — $+60\%$ 之间, 相当于目前地球上发现的最重的碳, 但其氧同位素组成与地球碳酸盐没有区别。

总之, 我们认为球粒陨石的全碳同位素组成显示出有意义的演化趋势, 但各种化合物的组成很不均一。这种结果可能意味着: 碳 (或按史密斯和卡普兰 (1970) 的意见, 至少是碳酸盐、剩余碳及部分可提取的有机物中的碳) 是陨石中固有的, 并且各种含碳组分之间没有达到同位素平衡。

(二) 玻 陨 石

玻陨石由富二氧化硅的玻璃组成 (SiO_2 平均约 75%)。它们的化学成分很特殊: 含有大量氧化硅, 较多的氧化铝、氧化钾和氧化钙, 以及少量氧化镁和碳酸钠。玻陨石常被看作彗星或巨大陨石冲击地球的产物。

泰勒和爱泼斯坦 (1964, 1966a, 1969) 指出: 玻陨石的 δO^{18} 值通常在 8.9 — 11.8% 之间。化学成分和地形产状各不相同的玻陨石样都表现出 O^{18} 随 SiO_2 含量降低而系统增加。泰勒和爱泼斯坦 (1969) 指出: 这种系统的关系或者如沃尔特和克莱顿 (1967) 已提出的那样, 由冲击时玻陨石的蒸汽分馏造成; 或者由一种富 SiO_2 的火成岩组分与一种在低得多的温度下形成的贫 SiO_2 组分混合所造成。蒂利斯 (1961a, 1964) 指出: 玻陨石的 Si^{30}/Si^{28} 比值十分恒定, 与地球物质的范围毫无区别。弗里德曼 (1955) 测定了玻陨石的水和氧含量。玻陨石中水的 D/H 比值范围与地球水相同。

(三) 月球物质

由于种种原因,月球物质的稳定同位素测定很为重要,其中两个原因是: 1)为了寻找月球可能由地球分裂而成的某种证据; 2)更好地了解宇宙同位素丰度。为了确定是否存在有碳质球粒陨石中那样的有机物和为了鉴定有助于弄清地球早期生物化学演化的原始碳化合物,研究碳同位素是重要的。氘含量的测定也很重要,因为它有助于进一步弄清地球水圈的发生和历史。

爱泼斯坦和泰勒(1970),弗里德曼等(1970),奥努玛等(1970)以及克莱顿等(1971)分析过月球物质中硅酸盐和氧化物的 O^{18}/O^{16} 比值。斜长石、辉石和钛铁矿的 δO^{18} 值通常是一致的,这表明在矿物集合体中达到了同位素平衡。这些矿物的 δO^{18} 值与地球的铁镁质和超铁镁质岩石的相当。月球玻璃、角砾岩和尘埃含 O^{18} 稍富。

根据斜长石-钛铁矿温度估计,其结晶温度约 $1070-1340^{\circ}C$ 。

爱泼斯坦和泰勒(1970, 1971)还测定了月球岩石和矿物的 Si^{30}/Si^{28} 比值。结果得出斜长石较与之共生的辉石富含 Si^{30} 。富含玻璃的尘埃和角砾也较辉长岩全岩富含 Si^{30} 。爱泼斯坦和泰勒认为:这种富集是玻璃形成时的蒸汽分馏(冲击熔融)造成的。

爱泼斯坦和泰勒(1970)及弗里德曼等(1970)测定了月球氢气的 δD 值,它含氘特别低, δD 值在 -8° 。

爱泼斯坦和泰勒 (1970), 弗里德曼等 (1970) 及卡普兰和史密斯 (1970) 发现月球尘埃 (约 +19%) 与角砾 (+5—+11%) 的 δC^{13} 值特别高。细粒岩石的 δC^{13} 值平均约为 -24%, 与普通球粒陨石和火成岩中的还原碳一致。

卡普兰和史密斯 (1970) 及卡普兰和彼得洛夫斯基 (1971) 分析过月球样品的硫同位素组成。含硫量最高的细粒岩石, 其组成接近于陨石硫平均值; 而硫浓度最低的细粉较陨石多含 5% 或更多的 S^{34} 。

二、火成岩

岩浆是火成岩的母质。它可由原先存在的岩石经部分或全部熔融而成。岩浆中除硅酸盐液体外, 通常含有悬浮晶体, 有时还有分离的气相。因为密度小于围岩, 岩浆趋于上升, 并适应条件的变化而发生熔融体的分异 (来自共同母体的岩浆的连续演化)。最有效的岩浆分异过程是部分结晶作用。鲍文 (1928) 在其火成岩成因的经典模型中赋予玄武岩浆以关键性的作用。所有其它岩浆均被视为母玄武岩浆部分结晶的产物。现在一般都承认玄武岩浆经部分结晶进行分异对于产生更硅质和更碱性的岩浆的重要性, 但是已不再把玄武岩浆的分异视为岩浆演化的包罗万象的机理。

泰勒 (1968a) 讨论了火成岩的 O^{18}/O^{16} 比值测定对于下列一些经典火成岩石学问题的重要性:

- (1) 部分结晶作用作为一种岩浆分异作用的重要性。
- (2) 围岩的同化作用在岩浆演化中是否起着重要作用。
- (3) 火山岩与深成火成岩在形成方式上可能存在的差别。
- (4) 晚阶段的岩浆后期或热液重结晶作用在火成岩中的影响, 包括在地壳浅部岩浆与雨水间可能发生的相互作用。

我们首先较详细地讨论一下各类火成岩的氧同位素组成(见图 21)。下面列举的数据大部分由泰勒提供。

超铁镁质岩石的 O^{18}/O^{16} 比值实际上与球粒陨石相同。它们的 δO^{18} 值范围很狭窄,由 5.4—6.6‰。所分析的岩石大多在 5.4—5.8‰ 的更小范围内。皮诺斯(1971)认为:不同超铁镁质岩石中某些橄榄石 δO^{18} 值的微小变化是由于它们来自上地幔的不同深度。如果这一解释是普遍正确的,而不仅限于这些样品;那么,这种有意义的关系应表明地幔在氧同位素组成上有某种分带现象。

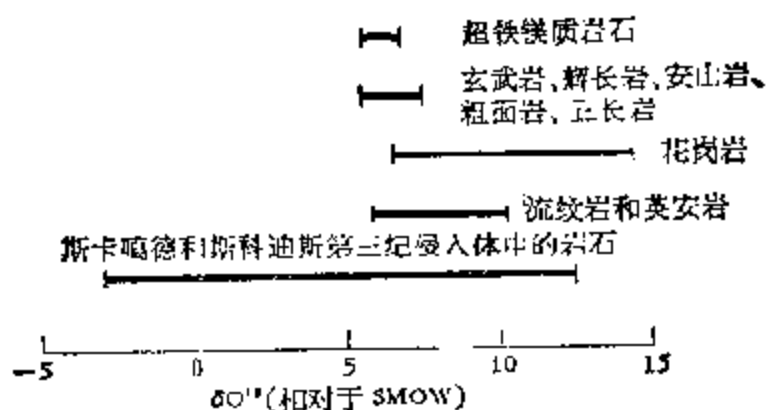


图 21 火成岩的氧同位素组成
(主要据泰勒, 1968a)

玄武岩、辉长岩和斜长岩的同位素组成彼此几乎没有区别。除某些在较晚阶段形成的辉长岩外,它们的 δO^{18} 值¹⁾都在 5.5—7.4‰ 范围内。估计未污染的原始玄武岩浆的 δO^{18} 值最可能为 5.9‰。该值仅稍高于超铁镁质岩石的平均值,这与超铁镁质岩石及玄武岩浆均来自上地幔(在那里它们在高于 1200°C 时彼此近于同位素平衡的假说是一致的)。

海島玄武岩有类似的特点: SiO_2 和碱较富的“分异物”含

1) 按原文为 O^{18}/O^{16} 比值,但数字是用千分偏差,故改为 δO^{18} 值,以后类似情况均按此处理。——译者注

O^{18} 较“母岩浆”稍低或稍高。

安山岩、粗面岩及正长岩的 O^{18}/O^{16} 比值与玄武岩没有区别，表明这些岩石可以由玄武岩浆分异而成，在分异过程中对沉积围岩的同化作用似乎不显著。

花岗质岩石的 δO^{18} 值较其它火成岩分散(7—13‰)。深成花岗岩的 O^{18}/O^{16} 比值比对应的火山岩高，因为它们大部分由富含 O^{18} 的硅铝质地壳部分熔融或同化而来，或因为它们发生分异的温度很低。谢和施瓦茨(1971)发现：在加拿大格仑维尔地区有两组不同的花岗岩：1) 侵入于绿色片岩至中级闪岩相变质岩层的浅成侵入岩， δO^{18} 值为 8.2—14‰；2) 渐变到混合岩和高级闪岩相副片麻岩的花岗片麻岩， δO^{18} 值为 6.5—8.8‰。

松久等(1972)发现一种类似的分组：侵入于非变质带的花岗岩具有“正常值”(δO^{18} 为 8—9‰)，而侵入于区域变质带的花岗岩富含 O^{18} (δO^{18} 值为 10—13‰)。松久等(1972)认为：这种富集是区域变质时花岗质岩浆与变质围岩发生同位素交换造成的。这些例子说明：由基性杂岩分异产生的 δO^{18} 值较低的花岗岩与由变质沉积岩部分熔融产生的 δO^{18} 值较高的花岗岩之间偏巧不存在简单的关系。

在图 22 和图 23 中，根据泰勒和爱泼斯坦(1962b, 1963)以及加里克(1966)与泰勒(1968a)的数据，对火山岩与深成火成岩中共生矿物的氧同位素分馏作了比较。

首先我们看到变质岩的 O^{18}/O^{16} 分馏(这里用 Δ 值表示)一般比侵入岩的大。其次我们注意到：流纹岩、英安岩和玄武岩的 Δ 值显然较花岗岩、英云闪长岩和辉长岩的小。我们通常可得出结论：火山岩与深成火成岩的 O^{18}/O^{16} 比值显然不同。图 22、23 和 24 还表示出：在很不相同的矿物组合里都近于达到了同位素平衡。但显然不是在所有岩石中都

图 22 火成岩与变质岩中,石英-黑云母-磁铁矿组合的石英-磁铁矿与石英-黑云母 Δ 值间的关系
 数据摘自泰勒和爱泼斯坦 (1962 a), 加里克和爱泼斯坦 (1967) 及泰勒 (1968a)。
 (摘自泰勒, 1968a)

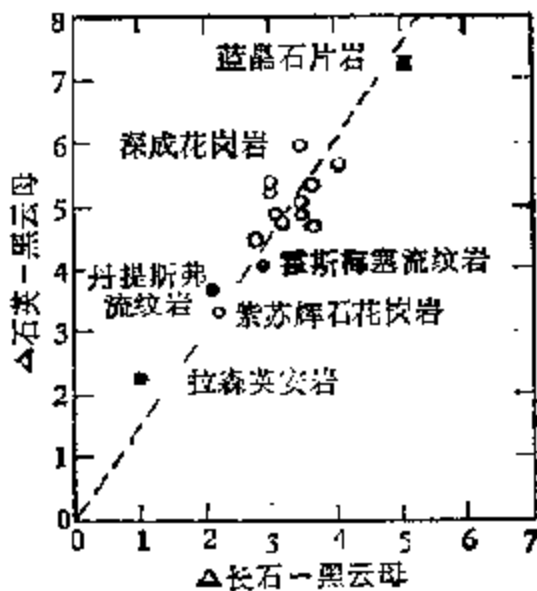
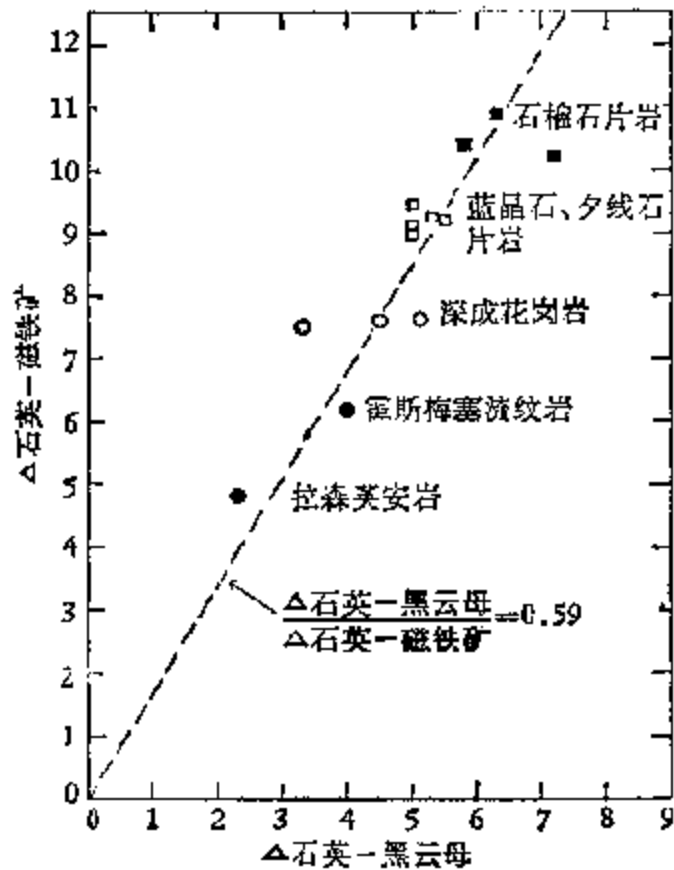


图 23 泰勒等(1963)研究的火成岩和一个蓝晶石片岩中,石英-长石-黑云母组合的石英-黑云母和长石-黑云母 Δ 值的关系
 (据泰勒, 1968a)

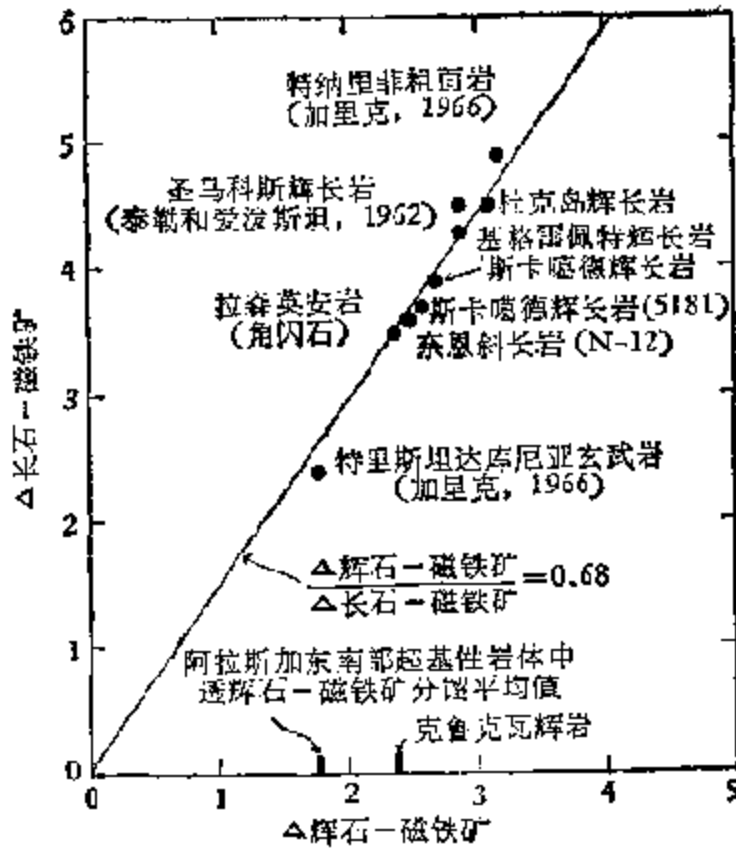


图 24 火成岩中长石 辉石 磁铁矿组合的长石-磁铁矿和辉石-磁铁矿 Δ 值的关系

数据摘自泰勒和爱泼斯坦(1962b, 1963), 加里克 (1966) 与泰勒 (1968a) (据泰勒, 1968a)

达到了完全的同位素平衡，否则所有的点应落在一条直线上。

如不考虑一些复杂的因素，那么图 22、23 和 24 中的 Δ 值可以反映出各个组合中氧同位素最后平衡或“冻结”的温度。

表 9 表示某些“形成”温度。如果我们考虑到实验校准曲线的偏差与退化效应（特别是长石和黑云母中），那么算出的温度值（或至少是温度相对差值）与根据其它岩石学准则推算的温度值相当一致。

表9 泰勒和曼茨斯坦(1962a)、加里克(1966)、泰勒(1968a)及安德逊等(1971)分析的各种火成岩中某些矿物对的氧同位素“温度”

样 品	长石-磁铁矿	石英-磁铁矿 辉石-磁铁矿	石英-黑云母
碱性玄武岩, 夏威夷基诺尔	1060		
碱性玄武岩, 夏威夷基诺尔(基)	1030		
粗面岩, 特纳里菲	810		765
斯卡噶德辉长岩	940		920
基格雷佩特辉长岩	850		835
杜克岛辉长岩	770		790
奈恩斜长岩	695		950
拉克斯特斜长岩	1050		
圣乔斯云英闪长岩	650	665	670
伍德森山花岗岩	610	670	665
鲁比多克斯花岗岩	615	665	865
拉森英安岩	990	1040	1305
霍斯海塞流纹岩	750	805	745
流纹中酸凝灰岩, 新西兰陶波	860		

在有些火成岩中, 共生的石英与长石或共生的长石与辉石显然没有达到同位素平衡。这种关系被解释为: 矿物结晶后与富含水的液相发生了氧同位素交换, 而长石较与之共生的石英或辉石更易受到交换。红色花斑岩中的长石是氧同位素交换的典型例子, 因此它不适于用来研究辉长岩-花斑岩杂岩中部分结晶所造成的氧同位素变化。

伴随岩浆分异, 氧同位素也可发生变化。例如矿物结晶的次序会影响熔融相的氧同位素组成。磁铁矿(低 O^{18} 矿物)先结晶会使熔浆富含 O^{16} , 而石英先结晶会降低熔浆的 O^{18} 含量, 这是合乎逻辑的。在结晶的最后阶段, O^{18}/O^{16} 比值可以与火成岩体的主要部分不同。斯卡噶德(格陵兰)和马斯科克

斯（加拿大）侵入体是很好的例子（见图 25）。这些侵入体 95% 的部份的氧同位素平均组成是标准的橄榄玄武岩或辉长岩的值。斯卡噶德侵入体上部的 δO^{18} 值小于辉长岩主体，而马斯科克斯岩体正好相反。

在火成杂岩体中，富 SiO_2 分异物的 O^{18}/O^{16} 比值与岩体化学成分变化趋势之间通常存在一定关系。高的 O^{18}/O^{16} 比值伴随着低的 Fe/Mg 比值，而铁辉长岩含 O^{18} 较低。这种效应可能是氧的速度变化造成的，因为磁铁矿先沉淀会使较晚的分异物富含 O^{18} 和贫于铁。

部分结晶作用可以在晚结晶的矿物中造成较大的变化。因此花岗伟晶岩的变化较深成花岗岩大。例如伟晶岩中石英的变化范围达 9—18‰（据泰勒和爱泼斯坦，1961）。

因为沉积岩与变质岩的 δO^{18} 值高于火成岩，所以围岩同

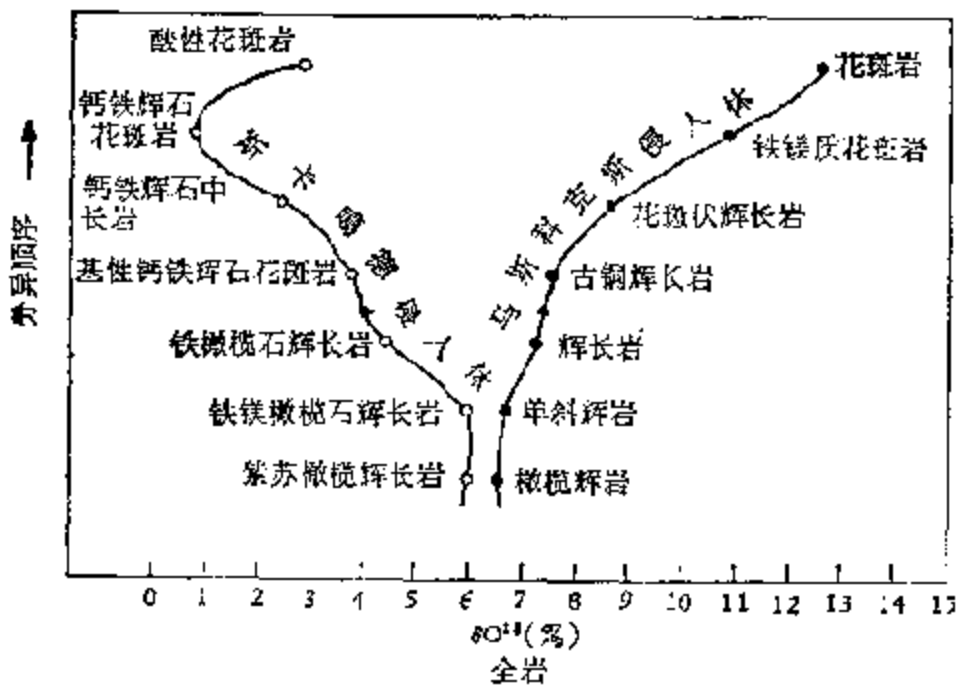


图 25 格陵兰岛斯卡噶德侵入体和加拿大西北边区的马斯科克斯侵入体整个分异序列的 δO^{18} 值对比（据泰勒，1968a）

化于岩浆囊可以影响岩浆的氧同位素组成。但是与同化有关的作用很复杂(如脱水和脱碳酸盐作用),因此几乎不可能预言岩浆的 O^{18} 含量可以变化到何种程度。

谢和泰勒(1969a)及图甲和泰勒(1971a、b)对与深成火成岩体侵位有关的 O^{18}/O^{16} 分馏的一般情况作了讨论。

这些研究表明:单个深成岩体并非像根据侵位前原始 δO^{18} 值恒定所预料的那样均一。经常见到侵位于富 O^{18} 围岩的深成岩边缘富含 O^{18} 。可以认为这些岩石 δO^{18} 值特别高是由于同化了硅铝质地壳。另一方面,泰勒(1968a, 1971)与泰勒和福雷斯特(1971)的研究证明:有些侵入于地壳浅部的火成岩在结晶和冷却过程中与地下水发生了相互作用。与大量在高温下加热了的地下水进行了交换的火成岩,其 O^{18}/O^{16} 比值可降低 10—15%。估计水的数量大约等于被交换岩石的体积。因此我们可得出结论:可能是雨水,而不是岩浆结晶时析出的水引起了火成岩的大量蚀变。

主要结论是:深成花岗岩与围岩进行 O^{18} 相互影响的方式是多变的,其程度变化也很大。

(一) 岩 浆 水

在岩浆熔融体的气相和液相中, H_2O 是主要组分,其次为 CO_2 。在高压下硅酸盐熔浆可含有大量的水。在几千巴水压下,某些硅酸盐熔浆含水可达重量的 5%,克分子浓度约为 30%。

岩浆水是在岩浆温度下始终与岩浆系统或火成岩体进行化学和同位素交换的一种溶液。这个定义不包含水的最终来源——是地壳下部或上地幔去气作用形成的原生水,或是再循环的雨水,还是后来与岩浆系统进行了化学和同位素交换的沉积岩中的水。

原生水的概念应用很广，影响到火成岩石学和矿石成因学的各个领域。原生水一般指没有与表面水接触的水。用 D/H 比值与 O^{18}/O^{16} 比值测定来检验原生水的概念是很有意思的。

分析液体包裹体的 D/H 比值是找寻原生水的方法之一。科库巴等(1961)发现玄武岩中液体包裹体的水 δD 为 -33 — -60% 。拉伊(1966)报导方解石，石英和闪锌矿中液体包裹体的 δD 值在 -68 — -83% 的狭窄范围内。

拉伊和奥尼尔(1968)分析过液体包裹体的 O^{18} 含量。他们发现：石英和方解石一类含氧矿物中水的 O^{18}/O^{16} 比值表明包裹体与所在矿物发生了交换。只有闪锌矿中水的 δO^{18} 值为 5.8 — 6.2% ，似乎代表了原始同位素组成。

找寻原生水的另一方法是测定可能来自地幔或地壳下部的含羟基矿物的 D/H 比值。谢泼德和爱泼斯坦(1970)测定过未蚀变的金云母，其 D/H 比值较为一致 ($\delta D = -58 \pm 18\%$)。他们估计原生水的 δD 值为 $-48 \pm 20\%$ 。

根据对含羟基火成矿物的分析，泰勒将原生岩浆水定义为 δO^{18} 为 7.0 — 9.5% ， δD 为 -50 — -80% 的水。泰勒指出：在岩浆温度下与大火成硅酸盐贮存所处于同位素平衡的水有很确定的氧同位素组成， δO^{18} 值为 7.0 — 9.5% 。只要在高温下保持与硅酸盐进行交换，岩浆水的 δO^{18} 值应当不变。降低交换温度(火成岩体内部与外部)能改变这个 δO^{18} 值。

岩浆水的氢同位素组成较氧同位素变化大，铁镁质和超铁镁质岩石及深成岩基中的黑云母和角闪石的标准平均 δD 值为 -60 — -90% (戈弗雷，1962；泰勒和爱泼斯坦，1966b；谢泼德和爱泼斯坦，1970)。

但谢和泰勒(1969a)与泰勒和爱泼斯坦(1968)指出：浅成侵入体的黑云母和角闪石 D/H 值一般较低，且变化大得多

(也见弗里德曼和史密斯, 1958; 科库比等, 1961)。这种变化似乎是岩浆或热液成岩与同位素组成不同的地下雨水相互作用的结果。火成岩及其矿物的 D/H 比值对这类过程较 O^{18}/O^{16} 比值敏感得多, 因为火成岩含有原子数约占 60% 的氧, 需要和大量水交换才会使 O^{18}/O^{16} 比值发生明显的变化。

我们不能根据水样的 δD 值为 -50 — -80% 就肯定它们是“原始岩浆成因的”。因为实际上任何来源的水都可经过同位素交换和其它分馏得到这种值。克雷格(1963)用氢和氧同位素方法证明: 在所有进行过分析的活动地热区, 雨水均在其水溶液系统中占优势(795%)(另见第三章第III节)。

(二) 硫同位素组成

史密斯林盖尔和詹森(1963)测出: 正常未分异的拉斑玄武岩的硫化物 δS^{34} 值为 0.1% 。莫格等(1967)报导: 碱性安山岩到石英安粗岩等中性岩石的 δS^{34} 值落在零附近的很小范围内。

史奈德(1970)分析过拉斑玄武岩、橄碱玄武岩和富碱玄武岩的硫同位素组成。在拉斑玄武岩和碱性玄武岩中, 硫主要呈硫化物。富碱的不饱和玄武岩既含硫化物, 又含硫酸盐。橄碱玄武岩的 δS^{34} 值很集中, 平均约 1.3% 。拉斑玄武岩偏离这一平均值, 含 S^{82} 较高。由于富碱玄武岩含水较多, 硫可氧化为硫酸盐; 若系统对于轻硫化物开放, 则 S^{34} 会稍有富集。史奈德认为橄碱玄武岩(他给出 δS^{34} 值为 $1.3 \pm 0.5\%$)与原始地幔的值偏差最小。

花岗岩及其有关硫化物的变化范围较玄武岩大。大多数花岗岩具小的正 δS^{34} 值, 而有些花岗岩具特别低或特别高的 S^{34}/S^{32} 比值(岛, 1963; 博思等, 1969; 西维斯, 未发表)。

在索德等(1949)首次测定硫同位素时, 就想用它区分“原

生”分异花岗岩和“次生”部分熔融变质岩。西维斯(未发表)证明无法作出这种区分。

(三) 碳同位素组成

碳酸盐岩是与碱性岩伴生的岩浆碳酸盐(主要为方解石和白云石)。一般认为它们由深成碳酸盐岩浆结晶而成,这种看法与同位素资料一致。大多数碳酸盐岩 δO^{18} 值为 6—10‰, δC^{13} 值为 -5.0—-8.0‰(贝尔彻, 1957; 康韦和泰勒, 1969; 戴尼斯, 1970; 库卡连柯和顿佐娃, 1964; 泰勒等, 1967)。落在这个范围以外的那些样品可能是受了风化或热液蚀变的影响。

常在火成岩中微量出现的碳酸盐, 其 δO^{18} 值相当高而 δC^{13} 值相当低且变化很大, 表示它们是地下水成因的或在低温下经过再平衡(奥尼尔等, 1970; 霍夫斯, 1972)。

霍夫斯(1965)指出, 碳在火成岩中至少呈两类化合物产出: 一类是氧化形式(碳酸盐及液体包裹体中的 CO_2), 一类是还原形式(可能为自然碳和“有机”化合物)。还原碳的同位素组成特别轻, δC^{13} 为 -19.0—-28.0‰(克雷格, 1953; 霍夫斯, 1972)。这些 δ 值从理论上可以用两种截然不同的机理加以说明: 次生(也可能为地下水)成因和原生成因(由无机作用生成有机化合物)。鉴于它与陨石(主要是碳质球粒陨石)和月岩的碳同位素组成极为相似, 霍夫斯赞成第二种可能性。

因为形成金刚石需要高压, 如同碳酸盐岩一样, 其 δC^{13} 值(-3.0—-8.0‰)可以看作为地球的原始碳同位素比值(克雷格, 1953; 威克曼, 1956; 维诺格拉多夫等, 1965)(另见本章第 X 节)。

博廷加(1969a)计算过石墨、金刚石与 CO_2 的碳同位素分馏。与理论计算一致, 对彼此接触的金金刚石和石墨所作的

几个测量总是显示出 C^{18} 在金刚石中较在石墨中稍高（维诺格拉多夫等, 1966, 1967; 和霍林, 1961）。因此, 我们可以设想金刚石由石墨形成; 虽然还有一些岩石学证据不利于这一假设。

三、火山气体和地下热水

大多数硅酸盐岩浆在很宽的温度范围内凝固。残余物是由水组成的液体, 其中含有在岩浆温度下呈气体出现的特别稳定的分子以及易溶于水的化合物。玄武岩浆结晶可以少量地产生这种液体, 花岗岩浆结晶可以大量地产生这种液体。

可以预料, 岩浆结晶时形成的残余液体将浓集原来溶于硅酸盐熔浆中具低融点的挥发分。根据火山气体的成分可推断这些挥发分的一般性质。直接从火山口或冷却熔岩流采集的气体和加热熔岩标本所获得的少量气体, 成分都接近相同。在所有情况下, 水都是主要的, 其次为 CO_2 。硫可以呈 SO_2 、自然硫或 H_2S 出现。根据热力学考虑, 很明显: 在按自然界比例的水-硫-碳混合物中, 硫在高温下应呈 SO_2 , 而在低温下应呈 H_2S 。

由地热系统中液体的稳定同位素研究得出的基本结论之一是: 大部份热泉水(可能 $\geq 95\%$)不是原生的岩浆水, 而是地区性的雨水(克雷格等, 1956, 1966; 谢泼德等, 1969)。大多数热泉水的氧含量与地区性降水相同, 但通常与围岩在高温下进行同位素交换而富集 O^{18} 。图 26 说明了这种所谓的氧同位素迁移。

不过在地区性雨水与“岩浆水”的 D/H 比值相同的地区, 不能用稳定同位素方法确切区分雨水热液与岩浆热液。

了解火山和气孔中各种碳和硫化化合物的同位素竞争过程对于弄清碳和硫同位素地球化学很重要，因为大量碳和硫是通过火山作用进入地壳的。

在火山喷气中，并可能在原生岩浆气体中， CO_2 是仅次于 H_2O 的大量组分。根据物质平衡计算（本章十节）和与碳酸盐岩及金刚石同位素数据比较，可以认为这些 CO_2 的 δC^{13} 值约为 -7% 。但是从图 27 可以看出：地热区的 CO_2 的 δC^{13} 值在 -3 — -5% 之间。然而另一方面，由液体熔岩中提取的 CO_2 （农夫顿和特拉达，1954；沃塞伯格等，1963） δC^{13} 值在 -14 — -28% 的宽范围内（另见霍夫斯，1972）。产生这些矛盾的原因还不很清楚。一方面 CO_2 可能受到与沉积碳酸盐

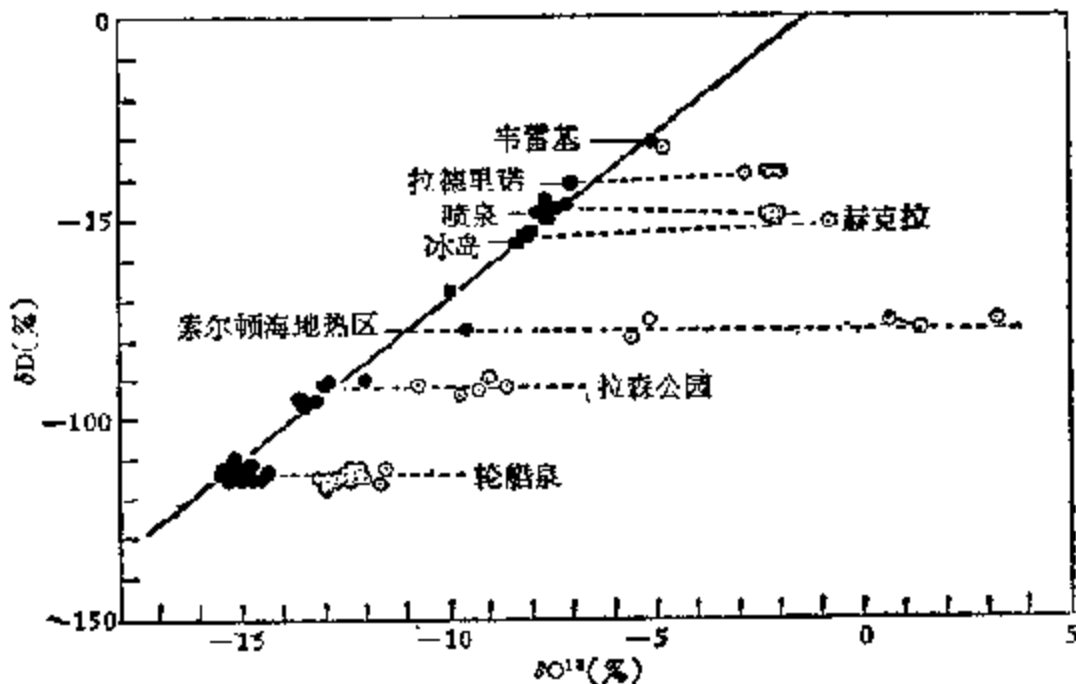


图 2e 在近乎中性的氯化物型地下热水和地热水汽中观测到的同位素变化

- ：地区性雨水或温度稍高的近地表地下水
- ：热泉水或地下热水
- ：高温高压地热蒸汽

(据克雷格, 1963)

同位素交换的影响(克雷格, 1963); 另一方面, 也可能是由于原始岩浆的物理化学条件不同(大本, 1972)。

除 CO_2 外, 在火山气孔中还鉴定出有 CH_4 和 CO 。 CH_4 含量很少超过气体总量的 1%。 克雷格(1953, 1963) 与赫尔斯顿和麦凯布(1962) 测定了热泉中 CO_2 和 CH_4 的同位素组成(见图 27)。

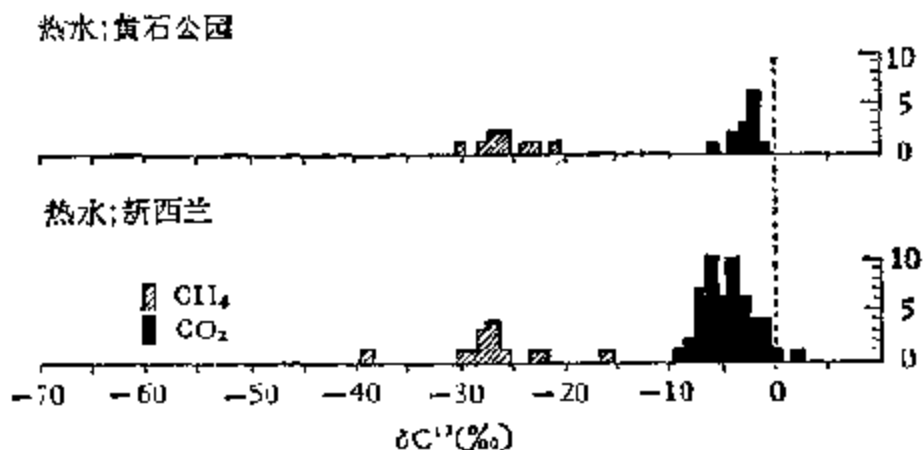


图 27 热水中共存的 CH_4 和 CO_2 的碳同位素组成柱状图
(数据按克雷格, 1953, 1963, 赫尔斯顿和麦凯布, 1962)

从图 27 我们可得出结论: 地热区 CH_4 的碳同位素组成与其它天然 CH_4 有显著差别(见本章第七节)。这说明 CO_2 与 CH_4 可能发生了同位素交换。如果确定达到了同位素平衡, 我们就可以用博廷加计算的分馏系数(博廷加, 1969a) 算出 CO_2 与 CH_4 最后的同位素平衡温度。赫尔斯顿和麦凯布(1962) 提出的同位素温度与直接测定的温度十分吻合。

岩浆气相中最重要的含硫化合物是 H_2S 与 SO_2 。 S_2 和 SO_3 的量相当少。 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比和 SO_2 与 H_2S 间的分馏系数均随温度而变(酒井, 1957; 酒井和长泽, 1958; 拉夫特等, 1958a, b; 中井和詹森, 1967; 舍恩和拉伊, 1970)。如果达到了同位素平衡, 即可根据共存的 H_2S 和 SO_2 的分馏系数算出

“平衡温度”(酒井, 1957)。

在自然硫相当多的现代和古代火山活动区可能出现某些不同的分馏过程。由深处喷出的岩浆可以把地壳深部, 乃至地幔的硫带到地表。这种硫从理论上讲分馏应当很小, 同位素组成应接近原始硫。但是, 由于不了解气体上升时发生的作用而无法恢复其对同位素组成的影响, 仅根据气孔中硫化物的 δS^{34} 值大多在零左右, 就断言母岩浆与气孔产物之间有简单的成因关系可能是错误的。大气氧也可能影响硫化化合物的分配及同位素组成。

普基尔特等(1971a)认为: 一定的火山区看来有一个典型的硫同位素比值。他们的数据证明: 在其研究的地热区中, 各种硫化物未能达到平衡。例如, 在几个硫酸盐和自然硫中, 硫酸盐的同位素较自然硫轻, 这种现象似乎是动力效应引起的, H_2S^{32} 应比 H_2S^{34} 较快地氧化。舍恩和拉伊(1970)的数据表明, 至少在黄石公园, 大多数 H_2S 经无机作用氧化成自然硫, 而自然硫经生物作用氧化成硫酸。

四、矿床

与水溶液有成因关系的矿床的产生包括许多方面, 其中有: (1) 矿石来源, (2) 矿石及其它组分在液相中溶解, (3) 含矿溶液的迁移, (4) 矿石组分在有利环境中的选择性沉淀。

许多地质工作者试图用比较简单的模型解释矿床。但地壳中的微量组分富集为有经济价值的矿床, 过程是很复杂的。每个矿床中的水、溶解的盐、金属、硫化物及其它特征组分可以有二个或二个以上的来源。

一个主要地质问题是要说明几乎不溶的硫化物如何形成大量的堆积。许多金属硫化物的溶解度很低, 这就引起一个

重要问题:它们如何能在溶液中大量搬运,而不需要体积庞大的水。

一种矿床分类法主要依据矿液的 δD 和 δO^{18} 测定。怀特(1968)根据水的来源评论了五种类型的矿石形成系统:

(1) 墨西哥普罗文登夏型:严格的岩浆来源,矿液、金属和硫化物可能均来自岩浆。

(2) 密西西比流域型:在硫化物和萤石阶段,矿液中以同生水为主;大多数特征组分好像来自沉积岩。

(3) 加利福尼亚索尔顿海地热系统型:雨水在矿液中占优势;溶解的金属和盐大部分可能来自伴生的沉积物,但硫、一部分水和金属可以来自火山。

(4) 红海地热系统型:矿液中以海水为主,溶解的盐和金属来自伴生蒸发岩和碎屑沉积物。

(5) 密执安的诺恩萨奇页岩:同生水,铜可能在页岩沉积后的成岩作用中引入。

(一) 矿床的硫同位素比值

大量硫同位素比值测定方面的文献涉及到硫化矿石的成因。要对矿床的硫同位素工作做一评论愈来愈困难。下面仅列出大量文献中的一部分。

安格(1966),奥尔特和库尔普(1959, 1960),博思等(1969),布朗(1967),巴希多夫等(1963),德乔(1960),德乔和詹森(1965),弗里德里奇等(1964),加维林等(1960),冯格仑等(1962),冯格仑(1965),格罗斯和索德(1965),霍夫斯和格雷塞(1968),詹森(1957, 1958, 1959, 1967),梶原(1971),库尔普等(1956),勒斯克和克罗克特(1969),尼尔逊(1968a),平克尼和拉夫特(1972),罗伯特逊和卡明(1968a),里兹纳等(1967),桑斯特(1963),酒井和克劳斯(1969),斯坦顿和拉夫

特(1966), 辰三(1965), 塔珀(1960), 汪列斯等(1960), 维诺格拉多夫等(1956), 怀特(1968)。

其中许多研究致力于探索各类矿石间硫同位素的系统变化。

有许多测定是为了用 S^{34}/S^{32} 比值区分高温岩浆或岩浆热液矿床与低温生物矿床。另外是用硫同位素证明某些矿床的同生或外生成因。有些研究者则想找到平衡、形成温度及其它有关问题的标准。总的看来, 各类矿床的硫同位素重迭太大, 难以做为清楚的成因标志, 尽管用它们可以确定可能的范围。

根据 S^{34}/S^{32} 比值测定可以得出一些笼统的概念:

(1) 生物(沉积)成因的硫化物较之“岩浆”热液矿床有两个差别: δS^{34} 值分散得多和偏于富集轻同位素(但也有同位素“重的”沉积硫化物)。

(2) 可能与岩浆作用有关的硫化物, 其 δS^{34} 值的变化很少超过 5%, 甚至在整个矿区范围内也是如此。这类矿床大概由几乎未受围岩污染的成矿热液之类均一来源形成。

(3) 在地质证据表明成因相同的两个矿床中, 硫化物可以有十分不同的比值。相反, 一个成矿区似乎有一种典型的 δS^{34} 值(例如几乎所有科迪勒拉热液矿床, 如斑岩铜矿, δS^{34} 均近于零; 詹森, 1967)。

(4) 详细研究个别矿床时, 发现存在着系统的区域和深度变化〔非洲铜带(德乔和詹森, 1965); 魁蒙特矿山(里兹纳等, 1967); 密西西比流域(布朗, 1967; 及其他人)〕。但是对硫同位素的空间分布还没有适当的解释。

(5) 在已知的矿化中, 有一种低温硫化物的变化范围较高温硫化物大的趋势。在进变质作用中, 似乎要产生硫同位素均一化。

(6) 在许多共生硫化物组合中, 方铅矿的硫同位素组成

最轻,闪锌矿居中,而黄铁矿最重。其差值(通常为2—5%)随主岩变质程度增加而减少,表明矿物是同位素平衡的。

(7) 有人试图将方铅矿的铅和硫同位素比值变化联系起来(如布朗,1967;罗伯特逊和卡明,1968;兰斯洛特等,1971;格雷格等,1971)。轻的 S^{32} 一般与富含放射性同位素206、207和208的铅有关。

在这些概念中,都假定矿石矿物如实地反映了成矿溶液的同位素组成。大本(1972)对此提出怀疑,他证明:硫化矿物的硫同位素组成可以受下列因素影响:(1)矿液中全硫的同位素组成,(2)温度,(3)氧的逸度,(4)矿液的pH值。例如大本指出(1972):在250°C时,在地质上重要的 f_{O_2} —pH区间, f_{O_2} 值增加1对数单位或pH值增加1单位,就可使硫化物的 δS^{34} 值降低20%。但是如大本所指出的:这些考虑要以水溶硫化物之间以及水溶硫化物与沉淀的硫化物之间达到了化学与同位素平衡为前提。在许多地质作用中,这两个前提可能都不存在。

下面我们较详细地讨论两类矿床:液体岩浆矿床和层状矿床。

液体岩浆矿床情况最简单,它的硫来自地壳下部或上地幔。不论在一个矿床内还是在各矿床之间,同位素分布都颇为一致, δS^{34} 约为零(索德等,1962;史密斯林格尔和詹森,1963;岛等,1963)。例如,索德等(1962)发现“静水”岩床的硫化物 δS^{34} 值约为零。但也曾报导过南非(阿扎尼亚)¹⁾的因西兹瓦岩床(索德等,1962)和加拿大的马斯科克斯侵入体(酒井,1969)变化范围较大。

另一类遍及世界的重要硫化物矿床是“层状”矿床。根据

1) 在白人种族主义者统治下,下同。——译者注

层状岩石种类，这类矿床可分为“正常型”和“火山型”。正常型矿床产于非火山海相沉积岩中，而火山型矿床与各种火山岩伴生。与正常型矿床伴生的沉积岩看来形成于在大陆基底上的浅水盆地中，而含有火山型矿床的火山岩似乎沉积在活动的地向斜中。

桑斯特 (1968) 研究的层状矿床大多数 δS^{34} 值分散范围较窄，而且所有矿体都比同时期海水硫酸盐含 S^{34} 少。

桑斯特 (1968) 指出：沉积型层状矿床的全部硫以及火山型层状矿床的大部分硫可能都来自古代海水硫酸盐，并经细菌活动还原成硫化物。

佐佐木 (1970) 认为：硫酸盐和硫化物之间平行变化的趋势可以作为海水硫酸盐与矿石硫化物之间同位素交换反应的标志。由于海水硫的数量通常远远大于火山硫的数量，可以预料，层状矿床的硫同位素组成主要受海水硫组成的控制。

(二) 热液碳酸盐

碳酸盐，主要是方解石，为最常见的脉石矿物。碳酸盐的稳定范围很大，甚至在 CO_2 逸度很低和温度很高时也稳定。

如果我们认为热液碳酸盐与溶液之间达到了同位素平衡，则可利用与矿石矿物伴生的碳酸盐的碳和氧同位素组成获取下列更详细的资料：1) 碳酸盐形成温度，以便与液体包裹体研究比较；2) 热液的同位素组成，它可以作为成因的标志；3) 决定碳酸盐碳同位素组成的 CO_2 或 HCO_3^- 的来源。

大本 (1972) 证明：热液碳酸盐的碳同位素组成也受热液的物理-化学条件影响。例如， f_{O_2} 增加一个对数单位或 pH 值增加 2 单位可以使含碳矿物的 δC^{13} 值约降低 30‰。

恩格尔等 (1958)，弗里德曼和霍尔 (1963)，加里克和爱泼斯坦 (1966)，拉伊 (1966)，霍尔和弗里德曼 (1963)，弗里茨

(1969), 以及平克尼和拉伊 (1972) 对热液碳酸盐作了分析。他们的观测说明: 这些碳酸盐可能由碳酸盐岩石与热液进行交换而形成。碳酸盐与水在高温下进行同位素交换使其 O^{18} 含量减少; 温度愈高, 减少愈厉害。

有迹象表明: 在矿床赋存的岩石中, 靠矿床越近, 碳酸盐的 δO^{18} 值似乎越低。有人提出, 有些情况下这种关系可以作为有用的找矿标志。但在多数情况下测得的 δO^{18} 值 (δC^{13} 的情况稍好一些) 不具有这种简单的关系 (也见平克尼和拉伊, 1972)。

高温热液碳酸盐的 δC^{13} 值往往小于低温碳酸盐。拉伊和奥尼尔 (1968) 在研究普罗文登夏 (墨西哥) 矿山时, 测得闪锌矿包裹体中 CO_2 的 δC^{13} 值为 -7% , 这与原生岩浆成因是一致的。

(三) 围岩蚀变

根据蚀变矿物组合可部分地说明矿石沉淀的环境。围岩蚀变包括循环溶液在矿床赋存的岩石中带来的矿物学和化学变化。

用稳定同位素方法研究下列问题是特别有意义的: (1) 深成与浅成蚀变产物的划分 (“深成”指一般上升热液形成的矿床或伴生的脉石和蚀变产物; “浅成”指由低温下降水在近地表处形成的矿物和矿石); (2) 雨水与岩浆水在热液中的相对重要性; (3) 蚀变矿物组合的形成温度。

谢泼德等 (1969, 1971) 测定过斑岩铜矿及其它热液矿床的蚀变组合的 D/H 比值和 O^{18}/O^{16} 比值。

根据这些研究可得出如下结论: 深成粘土的 D/H 和 O^{18}/O^{16} 比值与现代雨水的同位素变化有明显的地形关系。在雨水的 D/H 比值与原生岩浆水有显著差别的许多地方, 同位

素数据要求引起中级粘土岩化的深成热液含有大量雨水。根据假设性地算出：绢云母化的温度为 360—280°C，钾化的温度为 460—390°C。爱斯林格和萨文 (1971) 用实验标定了热液蚀变岩石的石英-伊利石地质温度计。他们得出的温度在 200°C 和 300°C 之间。

五、水 循 环

自然界的水循环是现代地球化学最有意义的课题之一。几乎在所有地质过程中，水的作用都极为重要。

水的分类方法很多。最常见的分类是：(1)按来源，分为雨水、同生水或原生水；(2)按化学性质，如分为重碳酸盐水、硫酸盐水或氯化物水；(3)按总盐度，如淡水和卤水。

“雨水”是指经过蒸发、凝聚和降落等气象循环的水。所有陆地表面的水，如河水、湖水及冰川，都属于这一总的范畴。由于雨水可以渗入下伏岩层，它也可以出现了岩石圈的各个深度。

海水虽然不断地接受大陆雨水径流和降雨，但一般不看成雨水。

“淡水”和“卤水”等是经常使用的词汇。淡水的上限是盐度为 1%，这大致为天然淡水动植物能够容忍的最大浓度。盐度高于海水的水叫做卤水。

海水中溶解的固体物质总浓度平均约 3.5%；但在强烈蒸发区的局部封闭海洋中，浓度达 4%。大部分溶解物呈简单离子或阳-阴离子络合物。按照丰度顺序：主要阳离子为 Na^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 和 K^+ ，主要阴离子为 Cl^- 、 SO_4^{--} 、 HCO_3^- 。

下面要讲到，在地球内部和地表的各处，水的同位素组成是不同的。但是，我们首先来列举一些成因不同的水的

定义(按怀特, 1957a、b)。

雨水: 新近参与大气循环的水。

同生水: 沉积物埋藏时捕集的“化石”水。

层间水: 钻孔前岩石中存在的水(对时代和成因不明的水, 这是一个有用的非成因名词, 但不应当用它代替同生水的成因概念)。

变质水: 变质作用时在岩石中或与岩石伴生的水。

热液水: 指任何比周围环境暖或热的水, 但不含成因意义。

岩浆水: 岩浆中的水或由岩浆派生的水。大部分(或全部)岩浆水实际上可能经过了沉积岩和火山岩重熔或部分熔融的再循环。

原生水: 指原始岩浆或其它物质中的或由它们派生的新水, 原来不曾加入过水圈。

人们可将水循环看成连续的动力学系统, 在其中水通过凝聚、降落、蒸发、渗透和径流而运动。为了弄清天然水同位素组成的变化, 需要确定降水、极地冰溶化水及大陆径流水等之中变化的性质, 弗里德曼等(1964)对此做了广泛的讨论。

有人将天然水循环比拟为一个向贮存器凝聚回流的多层蒸馏柱(爱泼斯坦和迈耶达, 1953)。海洋相当于贮存器, 极地的冰原相当于柱的最高层(南极附近的雪 O^{18} 值比海水少 60% (奥尔达兹和多伊奇, 1967))。

前面已指出, 使水的同位素比值发生变化的最有效的作用与蒸汽压不同有关。

在所有水循环过程中, 氢同位素分馏均与氧同位素分馏成比例, 因为 H_2O 与 HDO 的蒸汽压差和 H_2O^{16} 与 H_2O^{18} 的蒸汽压差相近。因此, 氢与氧在雨水中的同位素分布彼此有关。克雷格指出关系如下:

$$\delta D = 8\delta O^{18} + 10。$$

在 $\delta D - \delta O^{18}$ 图¹⁾上, 雨水对正常直线的偏差大多出现在

1) 图 28。译者注

直线的右边,显出低的 δD 值或高的 δO^{18} 值(克雷格, 1961a; 克莱顿等, 1963)。

当水在不平衡条件下形成时, D 与 O^{18} 浓度间不存在线性同位素关系。例如, 在干燥气候下(沙漠), 下降雨滴的重新蒸发可以使分馏系数加大。任何自由蒸发过程都受动力因素的支配(克雷格等, 1963; 艾哈尔特等, 1963)。因此, 与在液-汽平衡的云中由瑞利凝聚所产生的正常线性 δD - δO^{18} 模式相比, 出现某些偏差。

伍德科克和弗里德曼(1963)得到一种有意义的结果, 他们观察到雨滴大小与氘含量成反比关系(小雨滴常常富含氘)。弗里德曼等(1962)实验测定了单个水滴与水汽达到同位素平衡所需的时间。他们发现小水滴与外界的氘交换相当快。

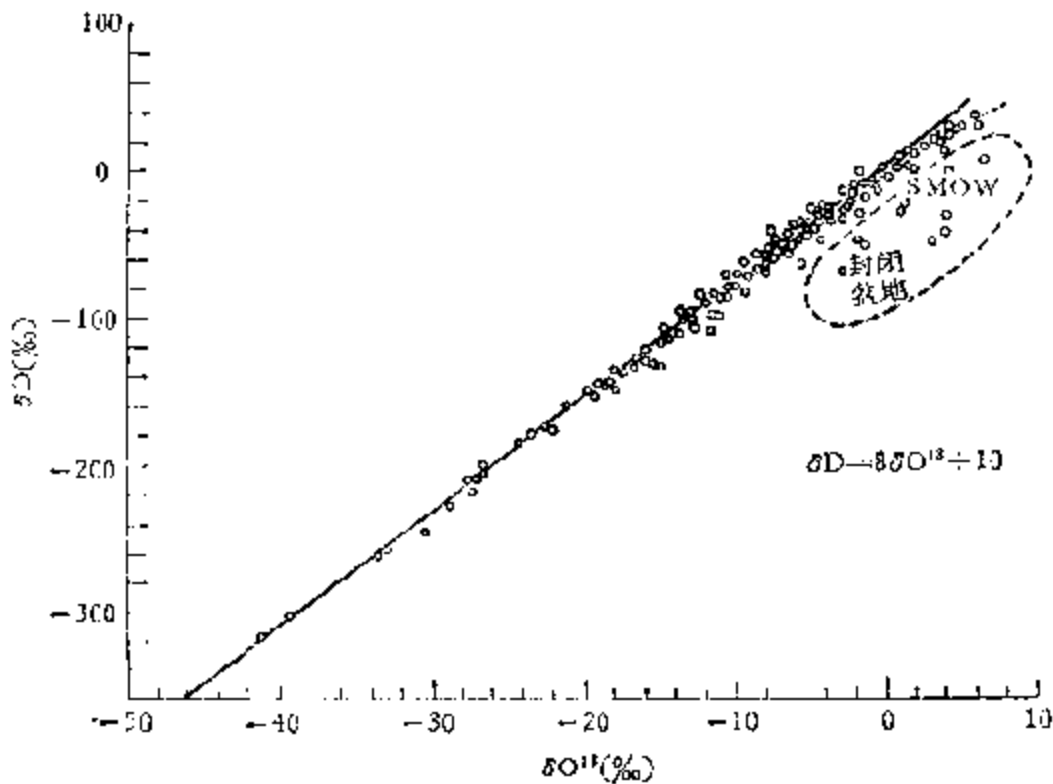


图 28 以 SMOW 为标准雨水的同位素变化
(克雷格, 1961a)

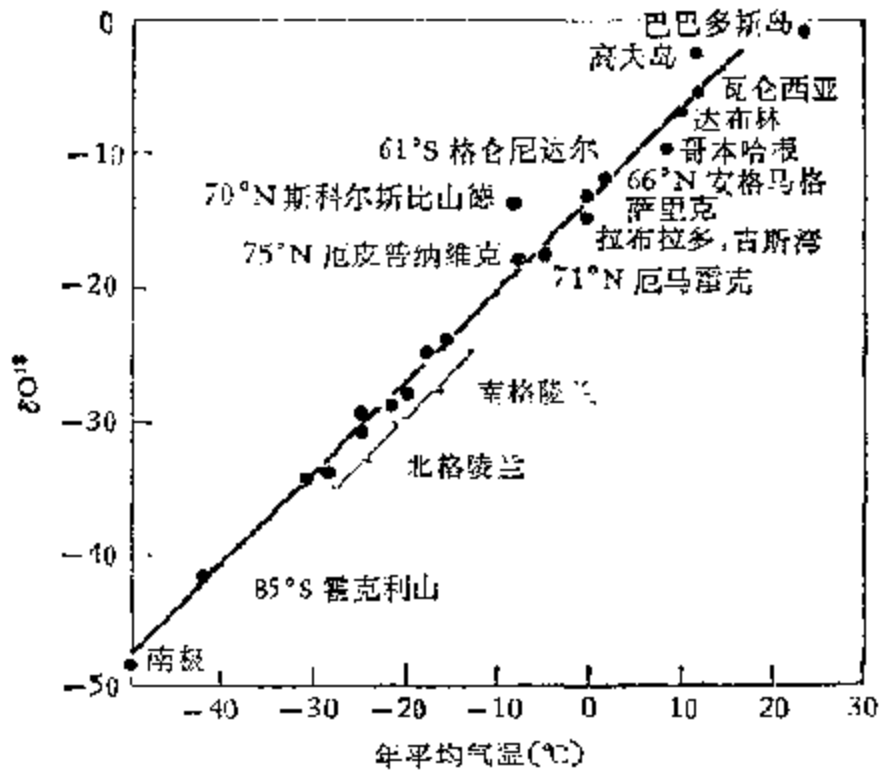


图 29a 年平均陆水的 δO^{18} 值与年平均气温间的函数关系
(据丹斯加尔德, 1964)

将 D/H 和 O^{18}/O^{16} 比值加以对比, 表明大气降水通常遵循液-汽平衡下的瑞利过程。大气的瑞利过程还可说明为何海拔高度和纬度越高, 淡水的同位素组成越轻, 而热带样品较海水减轻很少(见图 29a)。

虽然一个地区的降水的同位素组成取决于各种因素, 但温度似乎是最重要的参数。丹斯加尔德 (1964) 指出: 在中至高纬度的海洋性气候区, 全年雨水的平均 O^{18}/O^{16} 比值跟蒸发区(热带海洋)与降水区的平均年温差成直线关系。温差每减少一度, 雨水的平均 δO^{18} 值降低 0.7‰。

雨和雪的同位素组成的季节变化也是温度不同引起的。一个地区雨和雪的 δO^{18} 值在冬天最小, 而夏天最大。多伊奇等 (1966) 指出: 奥地利冰川是季节变化的好例子, 那里冬雪与

夏雪的 δD 波动平均为 140‰。

氢和氧同位素测定在冰川学领域里获得了令人鼓舞和富有成效的成果（爱泼斯坦和夏普, 1959; 爱泼斯坦等, 1965, 1970; 冈菲阿提尼, 1965; 丹斯加尔德等, 1969; 皮奇托等, 1960; 丹斯加尔德和陶伯, 1969; 奥尔达兹和多伊奇, 1967; 诺里斯, 1969; 及其它）。D 和 O^{18} 测定常用于区分冰的年层。丹斯加尔德等(1969)利用格陵兰冰席的 O^{18} 浓度推断过去十万年间的气候变迁。每一段冰岩心的平均同位素组成反映它形成时地表的平均气候条件(岩心中 δO^{18} 增加相应于气候变暖, δO^{18} 减少相应于气候变冷)。高和爱泼斯坦(1972)证明: 利用稳定同位素分析可以区分各种冰(如冰川冰及由海水去盐而成的淡水冰)。

凝固点不同引起的分馏在地理变化上起的作用很小, 因为产生的差别不像蒸汽区不同引起的那样大, 而且冰难以流动, 通常在离形成地不远处融化。

弗里德曼等(1964)讨论过发生某种状态变化时水的同位素组成变化。有些作者计算并实测了冰与水的氘分馏系数(如奥尼尔, 1968; 阿纳森, 1969)。我们从这些成果可以推算出: 冰较凝成它的水要多含 2% 的氘。

(一) 海 水

海水的同位素组成变化很小, δD 小于 1‰, δO^{18} 小于 1‰。但是蒸发作用强烈影响同位素组成, 因为它使轻同位素优先损耗, 富集到汽相中。结果剩下的水变重, 即盐度较高的水有较高的 D 和 O^{18} 含量。由于淡水的稀释而使盐度降低时, D 和 O^{18} 浓度也随之降低(爱泼斯坦和迈耶达, 1953; 雷德菲尔德和弗里德曼, 1965)。有一种难以解释而很有意思的现象: 北半球的深水流显然较南极的要多含一些氘(雷德菲尔德

和弗里德曼, 1965)。克雷格和戈登(1965)对支配海水中同位素变化的所有因素进行了广泛讨论。

大陆冰川规模的变化使海洋的同位素组成发生长年变化。不同作者估计, 更新世期间 O^{18} 的最大变化是 0.5—1.5‰。从现代追溯到古生代, 似乎海水的变化的确很小, 同位素组成恒定。在前寒武纪可能有较大的变化, 达千分之几或更大〔佩里(1967)指出, 前寒武纪块状燧石的低 O^{18} 含量反映前寒武纪海洋的低 O^{18} 含量〕。以整个地球历史中风化与沉积速度保持恒定为前提, 萨文和爱泼斯坦(1970b)根据物质平衡计算得出结论: 沉积作用大概使世界海洋中的 O^{18} 约减少 3‰(在“沉积岩”一节中要讲到: 沉积物, 特别是自生组分显然较风化火成岩富含可观的 O^{18})。萨文和爱泼斯坦(1970b)证明: O^{18} 的减少大部分发生于前寒武纪, 前寒武纪以后仅减少约 0.6‰。

因为同生水是指沉积物中捕集的古海水, 它的同位素组成应与海水一致。但是盐层水(卤水)发育的过程为沉积物形成后卤水中的广泛化学变化所复杂化。克莱顿(1966)根据卤水的 δD 和 δO^{18} 值变化与化学成分的关系得出结论: 交换或分馏作用对氘含量影响不大, 但水与所在岩石之间发生了大规模的氧交换。

克莱顿等(1966)指出: 油田卤水是雨水而不是同生水。不过油田卤水的成因似乎还是个问题。许多被认为来源于同生水的天然卤水, 可能是经过同位素交换并富集了盐分的雨水。

(二) 溶解于天然水中的化合物的同位素组成

1. 水中的碳化合物

除有机碳外, 在天然水中还有四种碳化合物: 溶解的

CO_2 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{--} ，它们彼此趋于平衡。如前所述，每种化合物的浓度和同位素组成随温度与 pH 值而变化。

海水中主要的碳化合物是 HCO_3^- 。假定 $\text{pH} = 8.2$ 和 $T = 25^\circ\text{C}$ ，与大气 CO_2 平衡的海水相对 PDB 的 δC^{13} 值应为零左右。德舍和亨特 (1969) 报导海洋无机碳的 δC^{13} 值为 -1 — $+2\%$ ；并发现在 200 米水深以下，溶解的氧的浓度与 δC^{18} 值之间有一种关系，这种关系是有机物氧化引起的。

淡水中溶解的无机碳， δC^{13} 值为 -5 — -11% (萨克特和穆尔, 1966)。河口半咸水的 C^{13} 随盐度增加而增加。因此可以用碳同位素组成说明各种水流的混和。淡水中可以变化的那部分重碳酸盐来自土壤中的生物源 (沃格尔, 1959; 明尼西和沃格尔, 1962)。在局部地区，地下水可以受“重的”石灰岩溶解的影响。

2. 海水和淡水中的硫酸盐

硫同位素组成。含有大量硫酸盐的现代海水，硫同位素组成十分恒定， δS^{34} 值为 $+20\%$ 。海水蒸发时硫酸盐中是否发生同位素分馏是一个很有意思的问题。尼尔逊和里克 (1964) 指出：在各个蒸发旋回中，晚期蒸发岩的 S^{34} 较正常阶段约少 2% 。尼尔逊 (数据即将发表) 根据实验数据，索德和蒙斯特尔 (1965) 通过计算，证实了这种关系。但是假若我们只考虑石膏沉淀与卤水的关系，则可能出现的差别可以忽略。如果我们假定蒸发岩中的硫酸盐保存了古代海水的 δS^{34} 值 (有充分的理由证明这一点)，那我们就可以得出结论：石膏、硬石膏及其它含硫酸盐蒸发岩矿物可以为我们提供地质历史上海水硫酸盐组成的情况。

出人意料的是：在地质历史中，海洋硫酸盐的同位素组成并不恒定。蒸发岩 δS^{34} 值演化的总趋势是 (按尼尔逊, 1965

以及索德和蒙斯特尔, 1964): 在早古生代 δS^{34} 值高 (+20—+30‰), 在二迭纪降到 +11‰, 而在中生代早期迅速增加, 以后围绕现代的 +20‰ 值左右作微小变动。详细情况见图 29b。

造成二迭纪的降低以及古生代—中生代界线上的升高的机理还不清楚。本节最后对某些推测作了讨论。

在世界海洋中, 硫酸盐 δS^{34} 值的演化趋势是那样一致, 特别是二迭纪 δS^{34} 值范围很窄, 以至可成功地用以确定未知盐矿床的年代以及含硫酸盐层间水的来源 (马勃等, 1966; 尼尔逊, 1968c)。

尼尔逊描述过在德国的一些实际应用, 在那里, 使用这种年代学方法的条件很有利, 其主要原因有二: 1) 由于古地理的发育情况, 蒸发岩层的数目是有限的, 而且有些层具有极端的 δ 值 (图 30); 2) 在许多情况下, 问题只是区分流动的蔡希斯

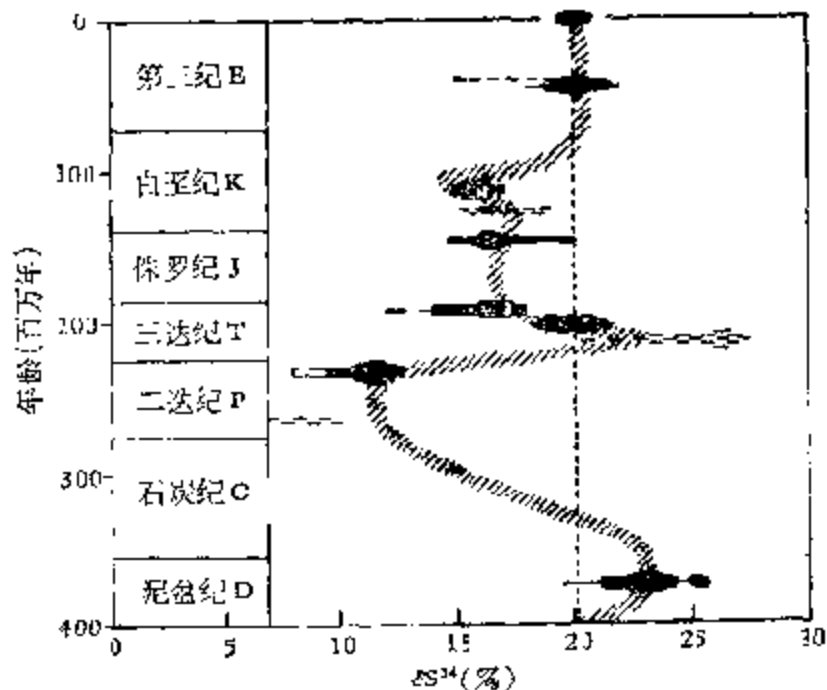


图 29b 海水硫酸盐 δS^{34} 值年代曲线

黑色区代表主要取自中欧的蒸发硫酸盐的值, 阴影区代表可能不全为海相的蒸发岩盆地的值

(据尼尔逊, 1968c)

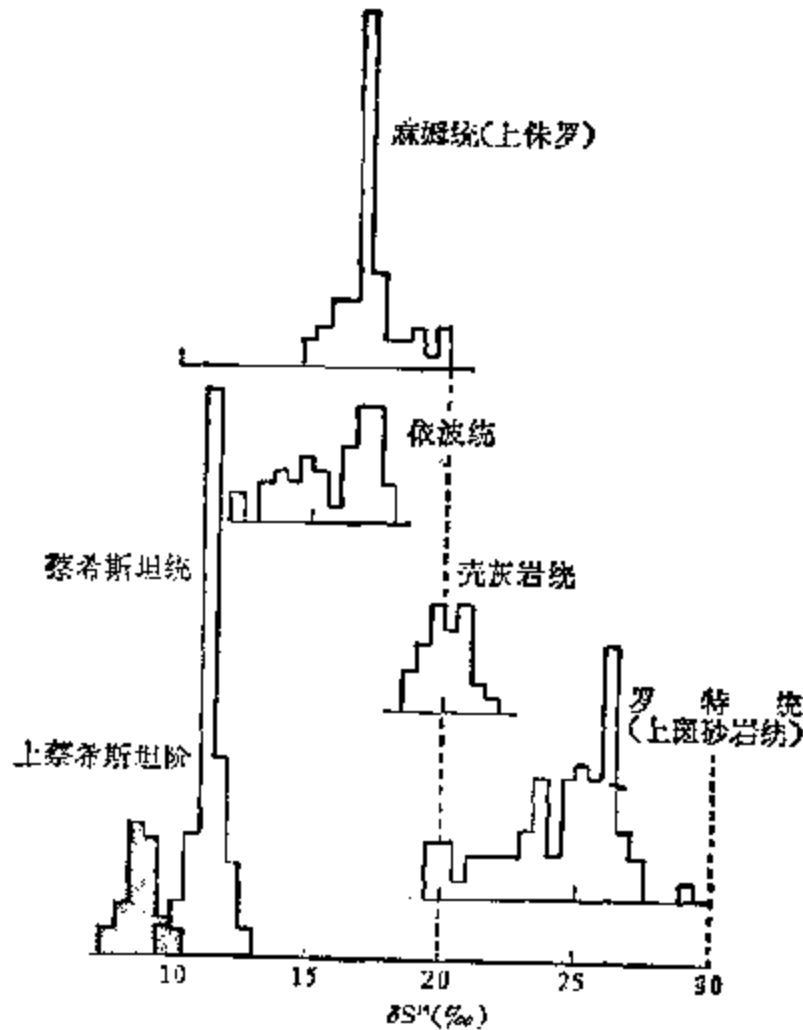


图 30 中欧蒸发岩层 δS^{34} 值柱状图

蔡希斯坦柱的纵坐标大大压缩了。阴影柱表示蔡希斯坦蒸发岩旋回的 K-Mg 相中产生的硫酸盐

(据尼尔逊 1968e)

坦层与非流动的年轻蒸发岩物质。由于蔡希斯坦硫酸盐具有极端的 δS^{34} 值, 这个问题较易解决。

在大多数淡水中, 硫酸根离子是丰度居第二位或第三位的阴离子, 仅次于 HCO_3^- , 有时次于硅酸盐。

非海水及非海相蒸发岩的绝对含硫量和 S^{34}/S^{32} 比值变化都很大, 取决于河或湖补给区硫源的广泛变化(霍尔塞和卡普兰, 1966)。

氧同位素组成。大量样品测量表明海水硫酸盐的氧同位素组成很恒定, δO^{18} 值平均约 9.7‰ (拉夫特和水谷, 1967; 朗吉雷里和克雷格, 1967; 劳埃德, 1967)。朗吉雷里和克雷格 (1967) 提出: 海水硫酸盐单一的同位素组成可能反映海水硫酸盐与海水长期的同位素平衡。但是, 如果硫酸盐的同位素组成受水与硫酸盐之间同位素平衡的控制, 那硫酸盐或者应具有由理论计算得出的 +24‰ 的 δO^{18} 值 (尤里, 1947), 或者应具有根据实验测定的 +38‰ 的 δO^{18} 值 (劳埃德, 1967)。劳埃德 (1967, 1968) 提出一个模式, 其中硫酸盐细菌转变在硫循环中对硫酸盐的氧同位素组成起决定作用。罗斯勒等 (1968) 与皮诺特等 (1972) 指出: 古代蒸发岩硫酸盐的氧同位素组成不是恒定的。但是还需要有更多的数据才能确定“年代效应”。

非海相的硫酸盐变化很大。朗吉雷里和科特希 (1970) 测定过河水中溶解的硫酸盐的 δO^{18} 值。沿着所分析的河流的流向, 氧和硫同位素变化都很大, 重同位素逐步富集。有些因素, 即人类和微生物活动, 似乎引起了这些变化。

3. 地质历史中海水硫酸盐 δS^{34} 值的演变

前已指出, 在地球历史中海水硫酸盐的 δS^{34} 值不是恒定的。总的变化范围至少为 20‰。霍尔塞和卡普兰 (1966) 指出, 这类变化的含义远远超出硫酸盐本身变化的意义; 他们还指出了某些含义。

尼尔逊 (1965) 认为: 海洋的正常条件是硫的输入速率等于输出速率以及 $\delta_{\text{输入}} = \delta_{\text{输出}}$ 。要改变 $\delta_{\text{海洋}}$, 必须增加细菌硫酸盐还原的输出速率或硫输入海洋贮存库的速率。霍尔塞和卡普兰 (1966) 提出了类似的模型。按这些作者的意见, $\delta_{\text{海洋}}$ 的变化反映海洋总含硫量的变化, 他们认为: 在寒武纪和二迭纪之间, 含量增加了近两倍, 而从二迭纪到现代降低了

约 30%。

里斯 (1970) 提出一个有些不同的模型, 其中蒸发岩形成过程起关键作用。有两种互相竞争的从海水中排除硫酸盐的作用, 一种包含着同位素分馏(形成硫化物), 一种不包含分馏(形成蒸发岩), 海水贮存库中产生的净分馏取决于这些作用的相对规模。

六、大 气 圈

大气圈是多种气体的混合物。其化学成分十分简单, 几乎全部由氮、氧、氩三种元素组成。其它元素和化合物的量虽然很小, 但从大气圈地球化学的观点来看却很重要。除了水随着地区、季节和高度而变化外, 大气圈的成分相当均一。表 10 列出了大气圈中一些重要组分的平均丰度。

现在对大气圈的组分基本由地幔去气而来似乎很少有疑问。根据火山和宇宙气体的观测得出: 原始大气圈在化学成分上的不同之处是没有自由氧以及还原条件占优势。第一批自由氧可能是大气圈上部水蒸汽经光化学分解而产生的; 这个过程产生氧和氢, 而氢逸散到外层空间。但是自由氧在大气圈中大概不会积累起来, 而是用以氧化大气圈中较还原的

表 10 大气圈中一些重要组分的平均丰度
(水未计算在内)

气 体	体 积 丰 度 %
N ₂	78.09
O ₂	20.95
Ar	0.93
CO ₂	0.03
H ₂	0.00005
N ₂ O	0.00005

组分。这个过程一直持续到氧的产生超过氧的使用，这大概是光合作用开始大规模地产生自由氧的时候。

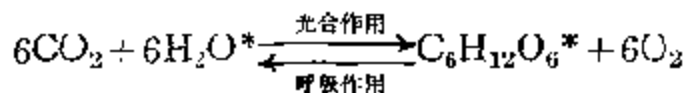
与其它惰性气体比较， Ar^{40} 占99.6%的氩气在大气中含量特别高。显然这是整个地质时期中 K^{40} 放射性衰变产生 Ar^{40} 的结果。

从高度不同的许多地方采取的大气氮具有恒定的同位素组成(多尔等, 1954)。6个月之中在几个地区采集的空气样品比值也恒定, 偏差小于0.2%(霍林, 1956)。

霍林(1957)测定过雨水中氨和硝酸根离子的同位素组成。他证明: 雨水中两种氮化合物的 N^{15} 含量是变化的, 而且硝酸根离子的氮同位素组成与大气氮的组成之间没有明显的关系。他观测到氨与硝酸根离子之间有恒定的动力同位素效应约为1.004。

大气氧的同位素组成很恒定, δO^{18} 为+23.5%(多尔等, 1954; 克鲁普尼克和克雷格, 1972)。0°C时, 海水中溶解的氧多含1%的 O^{18} (克鲁普尼克和克雷格, 1972)。尤里(1947)算得大气氧与水之间交换反应的平衡常数很接近于1。这意味着大气圈的氧和水圈不可能平衡。因此, 对于自由氧中富集 O^{18} 的现象, 即所谓多尔效应, 必然另作解释。

氧同位素研究证明, 光合作用的氧来自水, 而不是来自 CO_2 :



已清楚知道, 大气氧主要由光合作用产生。这种作用足以在3—4千年内使大气氧完全更换。拉宾诺维奇(1945)指出: 植物和动物呼吸时优先消耗 O^{16} 使得大气氧的 O^{18} 含量增高; 在稳定状态下, 这种作用消耗的氧, 其同位素组成必然与光合作用时释往大气的氧相同。换句话说, 释往大气的氧

合作用氧的比值与由大气中摄取的氧的比值相等。

莱恩和多尔(1956)(他们曾发现呼吸作用的分馏与生物有关)的研究与这个假说一致。

如果这种解释是正确的,那么与地球历史中光合作用速度的变化相应,从寒武纪到现代,大气中氧的绝对含量和 O^{18} 含量可能会有一些波动(韦尔特,1970)。

大气中 CO_2 含量虽然仅有0.03%,却控制着许多重要地质作用(如海水的pH值和屏蔽由地面反射的太阳能的“温室效应”)。

可以观察到大气 CO_2 含量存在日变化、季节变化、长年变化、地点变化和区域变化等有规律的波动。基林(1958, 1960, 1961)的仔细测量说明:整个大陆都存在呼吸作用造成的日变化。植物的呼吸作用约在半夜或清晨最强。植物呼出的 CO_2 的 δC^{18} 值为-21—-26‰。在晚上,植物的呼吸最强时,我们可在近地表处测出呼出的 CO_2 。图31说明 CO_2 含量与 δC^{18} 值之间的关系。

由图31可以看出:在极小浓度314ppm处,大气 CO_2 的 δC^{18} 值约为-7‰,与海洋空气的值相同。

弗里德曼和艾萨(1967)发现:纽约街头的 CO_2 绝对浓度和同位素组成变化很大。但是,当气体燃烧产物能够迅速混合或扩散时, CO_2 的 C^{18}/C^{12} 比值似乎变化很小。

大气 CO_2 是氧同位素最重的化合物, δO^{18} 为+41‰,它表示大气 CO_2 与25°C的海水接近于平衡。基林(1961)观测到约1‰的变化,但在未作 N_2O 含量的修正之前(克雷格和基林,1963),不能确定真正的变化如何。史蒂文斯等(1972)报导过:大气中一氧化碳的碳与氧同位素组成的有规律的季节变化。

比奇曼和弗里德曼(1959)测定了大气氢的同位素组成。近似地换算成以SMOW作标准, δD 值为-200—+25‰。

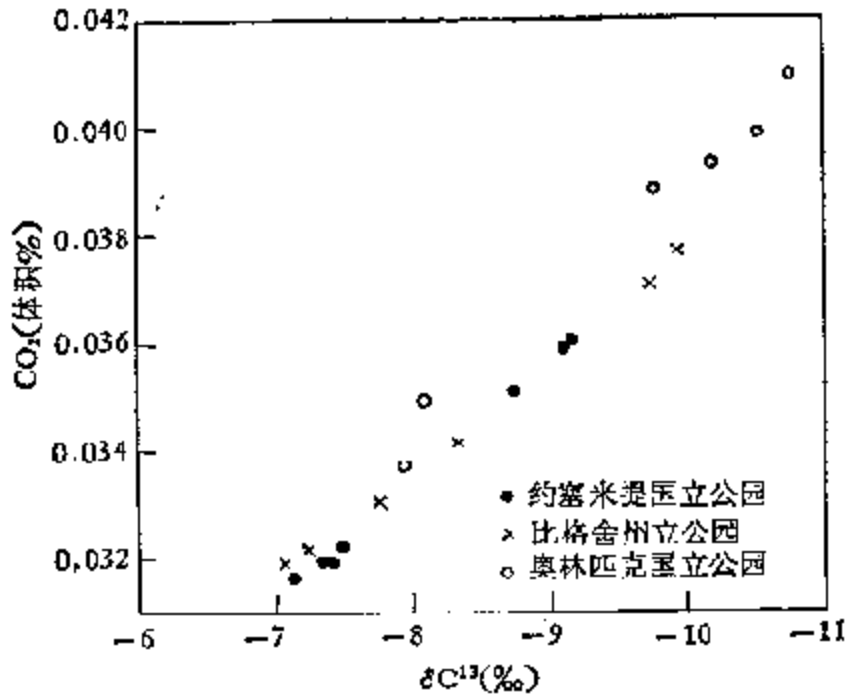


图 31 大气 CO_2 的碳同位素比值与浓度的关系
(据基林, 1968)

因此大气氢的组成与雨水十分相似，它可能由大气圈的水蒸汽经光分解形成。比奇曼和弗里德曼 (1959) 认为他们得到的是大气自由氢与局部产生的工业氢的混合物的数据。因此可以肯定：大气氢与大气圈中的水蒸汽不像哈特克和聚斯 (1947) 指出的那样处于热力学平衡状态。

在大气圈中发现有痕量的硫，呈硫酸盐浮粒和气态的 H_2S 与 SO_2 。奥斯特兰德 (1959)，索德等 (1961)，詹森和中井 (1961)，拉夫特 (1965)，中井和詹森 (1967)，拉夫特和水谷 (1967)，水谷和拉夫特 (1969c) 以及科特希和朗吉雷里 (1970) 研究了大气圈中硫酸盐的硫同位素组成。科特希和朗吉雷里 (1970) 研究过雨水中硫酸盐的硫和氧同位素组成。

曾考虑到雨水样品中的硫酸盐有以下来源：1) 工业硫，2) 海洋水雾的硫酸盐，3) 主要来自潮滩的细菌硫，4) 火山硫。

得到的结果表明：雨水硫酸盐的同位素组成一般较海水

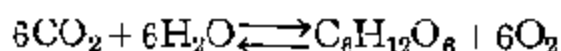
硫酸盐轻。水谷和拉夫特(1969c)认为,雨水硫酸盐的一个主要来源是海洋水雾,另一主要来源是产生SO₂的工业生产。每种来源的作用主要因气象条件不同而广泛变化。但在研究的样品中约有一半显示出海水硫酸盐是主要来源。

相反,中井和詹森(1967)以及科特希和朗吉雷里(1970)的结果指出:雨水硫酸盐是由工业活动产生的SO₂经大气氧化形成,海洋水雾的贡献是次要的。

七、生物圈

这里所指的“生物圈”包括所有生命物质(植物、动物和微生物)及其在地质环境中的残余物(如煤和石油)。

对于地球上所有生命物质来说,叶绿素和光所进行的二氧化碳光合作用都是至关重要的。这种作用可以下列反应式表示,



当反应由左向右进行时,必须供给能量。在自然界,由太阳辐射提供这些能量。这样,太阳辐射能就变成有机化合物的化学能,逆反应是生物的氧化或呼吸作用,这时以热或功的形式释放能量。光合作用与呼吸作用十分接近平衡,虽然在整个地质时期中,光合作用超过呼吸作用,且在煤和石油中贮下由此得到的能量。

光合作用是引起同位素分馏的重要作用,这不仅对于碳,而且对于氢和氧。大体上,几乎所有动力同位素分馏都在生物圈出现,如硫酸盐细菌还原、光合作用和呼吸作用。

死亡的生物所留下的有机分子很难在地质环境中完整地保存下来,而不发生或大或小的变化。由生物物质转变为沉积物中的有机质的过程包含两个阶段:生物化学阶段与地球化

学阶段。在生物化学阶段，微生物积极改组有机物。当条件变得不适于细菌活动时，生物化学阶段终告结束。此后，热和压力引起的变质作用使有机物进一步转变。

煤和石油的成因有三个中心问题：母体生物的种类和成分；有机物堆积的方式；以及转变为最终产物的反应方式。

煤是化石化的植物。不同的植物组织，依其生态学条件不同，转变为在显微镜下可以鉴别的各种煤组分。除这些组织外，煤还可以含有少量的植物蜡和树脂残体。

石油（常谓之原油）是天然的复杂混合物，主要由碳氢化合物组成，但也含有数量不等的硫、氮、氧之不规则化合物及钒和镍卟啉之类金属有机分子。显然，大多数石油在总的定性成分上是相似的，其差别主要是一些化合物相对含量不同。

虽然有些化合物是直接由生物分子形成的，但多数石油组分无疑是次生的，属于分解产物或凝聚与聚合反应的产物。应当指出：有可靠的证据证明，原油的成熟取决于受热过程和年龄。

（一） 碳

1. 生命物质

前面已对碳的光合固定作用的复杂性作了简单的讨论。威克曼（1952）和克雷格（1953）首先证实海生植物（浮游植物除外）含 C^{18} 约比陆生植物多 10‰。史密斯和爱泼斯坦（1971）最近作了更详细的描述。他们将高等植物再分为两类：

（1）大多数植物，具有低的 δC^{18} 值（-24—-34‰）。

（2）永生植物——沙漠和盐沼植物及热带草本植物，具有高的 δC^{18} 值（-6—-19‰）。

藻类单独列为一组，其 δC^{18} 值范围在两组高等植物之间（-12—-23‰）。引起这些差别的原因还不清楚，但如史密

斯和爱泼斯坦 (1971) 指出的：高 C^{13} 植物与低 C^{13} 植物在组织上、生理上、生物化学和生态上均有差别。高的 C^{13}/C^{12} 比值似乎是在压力下生活的反映。

动物组织的同位素组成与其食物的范围相同。帕克 (1964) 分析了浅海湾中最丰富的生物样品，发现各种动物的同位素组成变化于 -6 — -17‰ 之间；但同一种属的不同个体的 C^{13} 含量是恒定的，偏差小于 $\pm 1\text{‰}$ 。

德吉斯等 (1968a) 测定了在一定条件下养殖的海生浮游植物的碳同位素组成。他们的数据表明：藻类利用的是分子 CO_2 ，而不是重碳酸盐。如果分子 CO_2 浓度高，而且与重碳酸盐同位素平衡，则这两种组分在组成上的差别可高达 28‰ 。

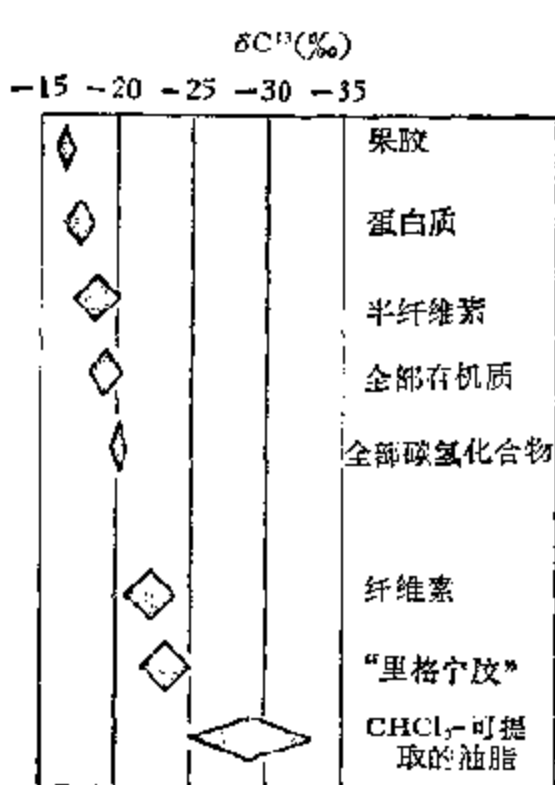


图 32 海生浮游植物中分离出的各种生物化学组分的 δC^{13} 值
菱形图案表示每种组分的标准偏差
(据德吉斯等, 1968b)

萨克特等 (1965) 观测到极地的浮游生物含 C^{13} 比热带的浮游生物少 6‰ ；可以合理地认为：这是由于分子 CO_2 随温度和新陈代谢速度增高而减少。

德吉斯等 (1968b) 检查了海洋浮游生物的各种主要生物化学组分的碳同位素组成。与海水重碳酸盐相比：半纤维素、蛋白质和果胶富含 C^{12} 约 17‰ ，纤维素和里格宁胶富含 C^{12} 约 23‰ ，而可提取的油脂富含 C^{12} 约 30‰ (见图 32)。

西尔弗曼 (1964)，帕

克(1964)等也指出:油脂较全植物有机质富含 C^{13} 。

当用沉积碳的同位素组成作为沉积历史的标志时,必须考虑各种有机化合物间的显著差别。

2. 沉积物中的有机质

考虑到生命物质中 C^{18} 的复杂分布(如帕克, 1964), 沉积碳显示出狭窄的变化范围是使人意外的。埃克尔曼等(1962)发现:在现代和第三纪远海沉积物中, δC^{13} 值为 -19.3 — -23.2% 。在近岸处, 陆生植物的加入使得 δC^{13} 值变小(萨克特和汤普逊, 1963)(见图 33)。

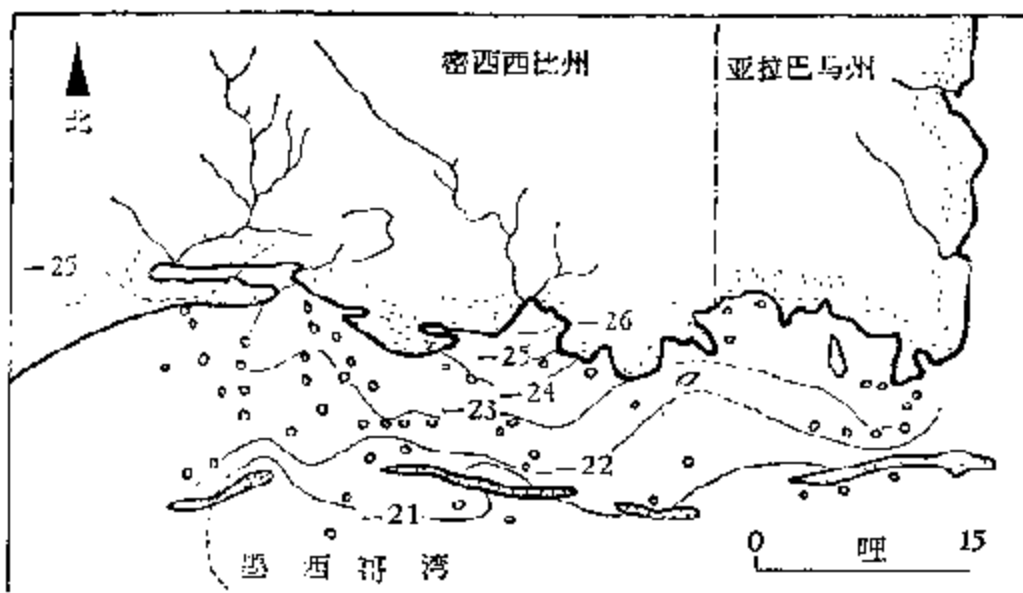


图 33 现代海湾沿岸沉积物中有机碳的同位素组成
(据萨克特和汤普逊, 1963)

非海相沉积物的同位素组成与陆生植物类似(迪维和斯图文尔, 1964; 及其它人)。

大多数前第三纪的古海相沉积物的 δC^{13} 值与现代陆地有机质相同, 平均约 -28% 。这意味着, 古海相沉积有机质一般比现代沉积有机质“轻”。对此现象的一种解释是: C^{12} 的富

集是由于在成岩作用时，从海相沉积物中排除出较易腐败的富 C^{18} 的糖-甙部份的结果。因此，这一现象不能证明在海相沉积物中含有陆源有机碎片。

3. 石 油

对石油的 C^{18}/C^{12} 比值作了许多测定，但鉴于石油工业的经济利益，发表的很少。要注意：许多数据是相对石油标准 NBS No. 22 给出的(该标准对 PDB 的 δC^{18} 值为 -29.4‰)。

西尔弗曼和爱泼斯坦(1958)以及西尔弗曼(1964, 1967)证明：石油的 δC^{18} 值小于生成它的有机质的值；但与油脂部份，特别是低级植物和动物的油脂部份的比值很相近。油脂通常较全有机质轻 3.5—8%，它在受热时是最稳定的部份之一。

根据碳同位素数据往往可以区分海相为主的石油和非海相石油。石油成熟的过程是通过原始分子的分解、聚合和不平衡反应进行的。在此过程中，原始分子一方面形成含 H 和 C^{12} 较富的简单分子，另一方面又形成含 H 和 C^{12} 较少的较复杂的分子。这一机理示于图 34。它符合于这种概念：原始石油主要由油脂一类高分子化合物组成。

西尔弗曼(1964)证实：有一种 δC^{18} 值随石油形成年龄增

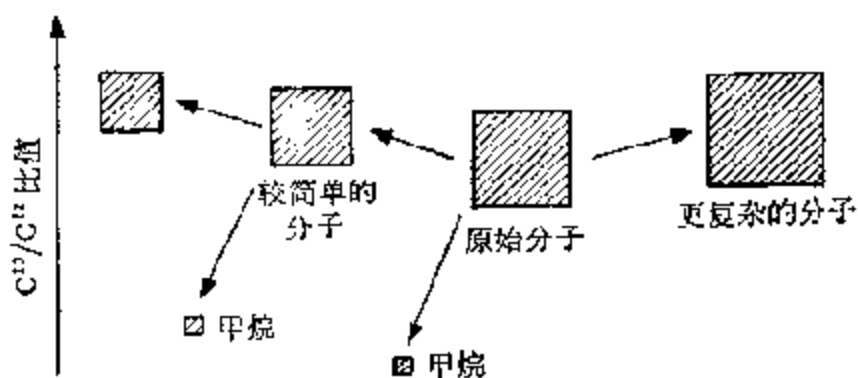


图 34 石油形成略图

分子相对大小用方框大小表示，方框的纵向部分表示有关 C^{13}/C^{12} 比值
(据西尔弗曼, 1967)

大(至侏罗纪)而变小的趋势。在地质历史中。光合作用强度有可能变化的问题是很引人注意的,这种变化会对有机质同位素组成产生可测量的影响,但是证明这一点却很困难(见后面的讨论)。

4. 天 然 气

在所有天然碳化合物中,甲烷通常含 C^{12} 最富。中井(1960),奥努玛和迪维(1960),札特曼等(1961),沃塞伯格等(1963),博伊克和斯塔尔(1970),科罗博等(1966, 1970)等分析过 δC^{13} 值低到-85‰的甲烷。

同位素平衡反应和动力效应都使甲烷富集 C^{12} 。在低温下, CO 与 CH_4 的化学平衡使 CH_4 富集 C^{12} 达60‰(博廷加, 1969a)。各种动力效应也可形成轻的 CH_4 。西尔弗曼(1964, 1967)和萨克特(1968)指出:在石油化合物和沉积有机质(油母岩)热分解而产生甲烷及其它低分子化合物时会引起同位素分馏。罗森菲尔德和西尔弗曼(1959)指出:木醇细菌发酵所产生的甲烷, δC^{13} 值约比原始物质小80‰。

根据同位素测量很容易说明可以产生多么轻的甲烷,但是要确定甲烷形成方式及迁移时可能的分馏作用却很复杂。在这方而作了各种尝试,这里仅举其中三个为例。萨克特(1968)认为:时间、温度和母体有机质的结构是决定甲烷同位素组成的主要因素。科罗博等(1966, 1970)认为,他们已经证明:在甲烷迁移时,轻同位素选择性地富集在气田的最高带。梅等(1968)得出相反的结果,他们证明: $C^{10}H_4$ 较 $C^{12}H_4$ 迁移得更快,并且 $C^{12}H_4$ 较 $C^{13}H_4$ 更易吸附。

5. 煤

煤的 C^{13}/C^{12} 分布类似于现代陆生植物(克雷格, 1953;

威克曼, 1953; 康普斯顿, 1960; 科罗博等, 1970)。费希尔等 (1968, 1970) 对褐煤作了大量分析。科罗博等 (1970) 分析过各种煤化程度的煤样。但未能证实 δC^{13} 值与煤相有依从关系。看来没有出现任何由于变质程度增高而发生的变化。

反映一种广泛成岩变化的成煤作用, 在煤中没有留下可以测出的碳同位素分馏, 这是十分值得注意的。不过, 对成煤作用中是否有同位素分馏的问题还不能作最后的回答。

6. 碳同位素分布的“年龄效应”

怀特 (1970) 对这一复杂的问题作过讨论。在地质历史上, CO_2 (大气) — 石灰岩 — 生物圈贮存处所的碳同位素组成可能发生变化。检测这种效应是很复杂的, 因为成岩变化可以改变石灰岩和有机物的 δC^{13} 值, 使得它们不能代表原始组成。

据罗诺夫 (1959), 特拉斯克和帕特诺德 (1939) 及韦尔特 (未发表) 的仔细研究, 我们知道在地球历史中, 沉积物中有机碳分布显示出几个极大值和极小值。韦尔特 (1970) 主张: 这种不规则分布不是由于有机物的保存不同, 而是由于光合作用强度的实际变化所引起的。基林证明: 由于夏天与冬天的气候变化引起光合作用速度不同, 使大气 CO_2 的同位素组成产生约 1‰ 的变化。假定在数百万年光合作用速度持续增大, 同时有机物在沉积物中的堆积速度也相应增加, 那么在 CO_2 (大气) — 碳酸盐岩石 — 有机碳系统中必然出现可测量的同位素效应。这种“年龄效应”尚未确实证明, 但有些迹象对它有利。

有几位作者 (如康普斯顿, 1960; 基恩和韦伯, 1964; 韦伯, 1967) 试图在石灰岩中发现“年龄效应”。但石灰岩不很合适, 因为可能有成岩变化。要证明石油的年龄效应似乎也不可能, 因为油易于流动且成分多变。

页岩中的油母岩之类物质似乎比较适于作这种分析（怀特, 1970）。

在这方面最有意思的是前寒武纪早期碳同位素组成的问题。根据现有数据，我们必然得出结论：至少在前寒武纪晚期， C^{18}/C^{12} 比值与现代没有太大的差别。

（二） 氢

植物从水中摄取氢，并将它转入有机化合物。虽然许多有机氢原子可与外界的水进行交换，但一旦在生物中形成碳-氢键，氢就似乎不易交换了。博克霍文和特欧文（1956）以及里顿伯格（1963）研究过有机物中氘和氢的自然丰度，但未得出有机物的 D/H 比值与氢源（如外界水）之间有任何关系。

索波洛夫斯基等（1967），希格尔和沃格尔（1970）以及史密斯和爱泼斯坦（1970）最近的测定说明：植物较外界水含氘少。

史密斯和爱泼斯坦（1970）提出：水氢与全植物氢的分馏系数为 1.008—1.085，平均为 1.055。全植物与油脂的氢分馏系数为 1.060—1.141，平均 1.092。

西格尔和沃格尔（1970）试图弄清有机质 D/H 比值与大气降水的关系。他们观察到三种不同的分馏效应：

- （1）氢由水转入活植物的有机质时，氘减少百分之几。
- （2）植物转为煤时，氘浓度降低。
- （3）在煤和石油产生的甲烷中，氘进一步减少。

要注意氢的分馏趋势与碳同位素分馏的相似性。

（三） 硫

至今，对生物物质 S^{34}/S^{32} 比值的测量数目有限。梅克蒂耶娃和潘金娜（1968）证明：在一种水中采集的水生植物的硫比

水中溶解的硫酸盐稍轻。卡普兰等(1963)对海洋生物——植物和动物,得到了同样的结果。

有人对原油及伴生物质的 S^{34}/S^{32} 比值做了一些研究:如索德等(1958),哈里森和索德(1958),潘金娜和梅克蒂耶娃(1964),索德和蒙斯特尔(1965,1970),索德和里斯(1970)。

研究石油及其伴生的硫酸盐和硫化物的硫同位素,可以了解石油中硫的来源及石油生成环境。大多数石油形成于海洋环境,似乎有理由认为海水硫酸盐是石油的主要硫源。因为在与海水接触的浅泥中,细菌能迅速还原海水硫酸盐,这些还原硫最后应进入石油(原始有机物中来的硫微不足道)。石油的 δS^{34} 值通常较伴生的蒸发岩硫酸盐约小 15%,这与海水硫酸盐细菌还原相吻合。

一般单个大油床的同位素组成是单一的。相反,贮集在不同时代的岩石中的油床,同位素比值范围很大(δS^{34} 值变化达 45%)。

海相石油与非海相石油的硫同位素分布型式很不相同。海相石油的 δS^{34} 值与同时期海水有关。非海相石油的 δS^{34} 值与同时期海水无关。

这些结果,加上许多石油所派生的硫化氢气体同位素比值相同的现象(索德等,1958)表明:当石油成熟和去气而损失一部分硫时,硫同位素分馏很小。因此,石油的硫同位素比值似乎可提供石油形成时硫源的同位素组成的情况。

八、沉 积 岩

沉积物是在水和空气中经过搬运和堆积的岩浆岩、变质岩与沉积岩风化产物和残余物,沉积物的再循环(并入新的沉积岩)在地质历史中一直在增加。

沉积岩是依据反映搬运方式与沉积环境的一些容易识别的特征进行分类。习惯上将沉积岩分为两类：碎屑沉积岩和化学沉积岩。各种经过搬运的碎片——砂、砾、贝壳碎片，构成岩石的碎屑组分。由水中沉淀的无机物（如石膏和氧化硅）显然属于化学沉积物。不过化学组分也包括由水中或部分由空气中取得的生物质和活的生物分泌的骨骸之类。这种分类的一个严重问题是两类岩石可能混淆。

（一）硅 酸 盐

高温硅酸盐主要与水、二氧化碳和氧反应而进行化学风化。与原始岩浆岩的成分相比，沉积物平均含水、碳和氯较高，并且三价铁与二价铁的比值也较高。

高温硅酸盐风化产物的 O^{18}/O^{16} 比值和 D/H 比值主要由下列因素控制：(1) 共存水的同位素组成；(2) 水与各种风化产物的同位素分馏系数；(3) 温度（萨文和爱泼斯坦，1970a；劳伦斯和泰勒，1971）。因为在正常情况下参与风化作用的雨水数量较母岩大得多，母岩的同位素组成对风化产物的同位素组成影响很小。劳伦斯和泰勒（1971）证实：风化岩石的同位素组成，主要反映雨水的同位素变化。因此，在淡水中形成的或在成岩作用中发生过同位素交换的粘土矿物，其同位素比值较之在海洋环境中形成的粘土矿物低。

地球上壤大多具有 +15—+25‰ 的 δO^{18} 值和 -30—-100‰ 的 δD 值。富含三水铝石或其它铁铝氢氧化物的土壤含 O^{18} 较之富含粘土的土壤低。萨文和爱泼斯坦（1970a）以及劳伦斯和泰勒（1971）估计：高岭石和蒙脱石的 O^{18} 约比共存水富 27‰，而三水铝石的 O^{18} 仅较水富 18‰。另一方面，所有粘土矿物和氢氧化物含氘量都比水低，高岭石和蒙脱石约低 30‰，三水铝石约低 15‰。

劳伦斯和泰勒(1970)曾用古高岭石的 δD 和 δO^{18} 值测定古代雨水的 δD 和 δO^{18} 值。其结果表明,第三纪中期的水与现代水同位素组成相同。

人们对粘土岩中碎屑矿物与自生矿物的比例作了广泛的讨论。有一段时间认为:现代沉积物绝大部分由自生粘土矿物构成,但最近的实验结果证明,粘土和页岩的主要部分应当是碎屑成因的。

对现代海洋沉积物岩心样品的 O^{18}/O^{16} 比值测定表明:通常可以区别自生组分与碎屑组分(自生矿物的 O^{18} 含量一般比高温形成的碎屑矿物多 10—30%;萨文和爱泼斯坦,1970b)。

碎屑矿物的 O^{18}/O^{16} 比值看来能反映其来源和形成方式。例如碎屑石英是抗风化的,它能保存母岩中的原始 O^{18} 含量。雷克斯(1969)发现:在夏威夷土壤、太平洋沉积物和对流层尘埃中,石英的 O^{18}/O^{16} 比值异常一致。作者认为:这些石英都是风成的,它们来源于大陆物质。

另一方面,自生矿物的 δO^{18} 值测定表明:它们是在(或接近)同位素平衡的条件下,在海洋中形成的。早就知道有沉积或成岩成因的自生长石。萨文和爱泼斯坦(1970c)对在碎屑核心上次生生长的长石作过分析,结果发现核心与边缘同位素组成显然不同,差别达 10%。从核心测得的典型火成岩 δO^{18} 值表明,在形成自生长石时它没有受到交换。

萨文和爱泼斯坦(1970b)将他们对纯粘土矿物的研究扩展到更复杂的细粒海洋沉积物。为对于全岩的同位素数据作出解释,必须弄清海洋沉积物的化学和矿物成分。除碳酸盐外,海洋沉积物中的主要矿物是粘土矿物(其同位素组成前面已作讨论)、石英、长石和铁、锰氧化物。为了计算沉积物的平均氧同位素组成,我们必须知道各种矿物的相对含量和每种

矿物的同位素组成。海洋沉积物中的石英似乎主要是碎屑成因的。萨文和爱泼斯坦取其 δO^{18} 值为 +18‰。长石看来主要也是碎屑来源的, δO^{18} 值可能为 +7—+10‰。得到的铁、锰氧化物的 O^{18}/O^{16} 比值测定结果很少。萨文和爱泼斯坦 (1970b) 假定这些氧化物的同位素组成与所分析的锰结核 (δO^{18} 值为 +15‰) 相同。从这些数据, 可以算出矿物和化学成分类似于现代沉积物的海相页岩的平均同位素组成。萨文和爱泼斯坦 (1970b) 发现: 页岩的氧同位素组成为 +14—+19‰ 之间。

差不多取自世界各地的海洋岩心样品的非碳酸盐部分, δD 值为 -55—-87‰ (萨文和爱泼斯坦, 1970b)。对于这些样品是否与海水发生氢同位素交换, 目前尚无确凿的证据。

(二) 碳酸盐

1. 海相碳酸盐

碳酸盐同位素组成的问题与“古温度”紧密相连,

1964年, 尤里提出一篇关于同位素系统的热力学的论文, 认为: 当碳酸钙从水中沉淀时, 沉淀温度的变化会使碳酸钙的 O^{18}/O^{16} 比值发生适度的变化。他主张: 通过测定化石的方解石壳层的 O^{18} 含量, 基本上可以确定古海洋的温度 (有理由认为碳酸盐的 O^{18}/O^{16} 比值只与温度有关, 因为海水的数量比其中溶解的碳酸盐的数量大得多)。

爱泼斯坦等 (1953) 通过实验得出: 在已知的水温下, 鲍鱼之类海洋生物是在化学平衡条件下生长钙质壳层的。爱泼斯坦等得到一个经验关系, 经克雷格 (1965) 稍加修改为:

$$t^{\circ}\text{C} = 16.9 - 4.2\Delta + 0.13\Delta^2$$

式中 Δ 是 25°C 时碳酸盐与磷酸反应析出的 CO_2 和 25°C 时与沉淀碳酸盐的水平衡的 CO_2 之间的千分差值。

有三个问题使得古温度测量不太准确：

- (1) 不知道古海洋的 O^{18} 含量；
- (2) 碳酸盐沉淀时，代谢效应的影响；
- (3) 与碳酸盐中原始氧同位素组成的保存有关的问题。

(1) 已经指出过，从几个方面可以证明，在整个地质历史中海水的同位素组成相当恒定，变化范围很小。但是冰期例外。

因此，我们有理由认为：古代海水的 O^{18}/O^{16} 比值与现代海水相同。但关键是“古盐度”问题。我们必须知道所分析的生物是否生活在盐度为 35‰ 的海水之中。因为蒸发时 O^{18} 选择性地浓集到汽相中，所以盐度较高的海水有较高的 O^{18} 含量；盐度较低的海水有较低的 O^{18} 含量，因为它为淡水所稀释。爱泼斯坦和迈耶达(1953)估计：在测定非冰期的温度时，盐度每变化 35‰，将带来 $1^{\circ}C$ 的误差。

(2) 有些生物，如软体动物(劳埃德，1964)和腕足类(洛温斯坦恩，1961)，显然是在与海水处于同位素平衡时沉淀方解石或霏石的。相反，另一些生物，如棘皮动物、海星、蛇尾纲和海百合(韦伯和劳普，1966a, b; 韦伯，1968)则是在与环境不平衡时沉淀碳酸盐。这些现象是呼吸的 CO_2 与骨骼沉淀处(或附近)溶解的重碳酸盐发生同位素交换反应造成的，当利用菊石、箭石及其它生物测量古温度时，许多生物中出现新陈代谢分馏的现象极为重要(图特洛特和拉伊，1969; 斯佩思等，1971)。

必须弄清分泌壳层的生物的生态特性。如果用现仍存在的种属作温度计，必须确定它们的生存深度不随时间而变。艾克勒和里斯德特(1966)提到过两个鹦鹉螺标本的早期壳层和隔壁的 O^{18}/O^{16} 比值变化，这些变化有一部分是由于在一定发育阶段后，鹦鹉螺由较暖的水中迁到较冷的水中引起的。

朗吉雷里和汤乔寺(1964)观测到:右旋和左旋有孔虫之间有差别,这也可证明此类作用多么复杂。对此可以作出一种解释,即在一定温度范围内这种形式或那种形式优先生长。

还有一个重要问题:分泌碳酸钙的生物是仅仅在一段温度范围内生长壳层,还是在整个温度范围内生长壳层。爱泼斯坦和洛温斯坦恩(1953)指出:大多数种属不是全年生长骨骼。例如大多数斧足类似乎主要在温暖条件下生长壳层,而腹足类在冬天与夏天都生长。有些种类在低温下仍然生长壳层。

(3) 第三点似乎是最重要的。在成岩作用中,在壳层物质溶解或重结晶之前,霏石或方解石壳层的氧同位素组成应保持不变的。洛温斯坦恩(1961)讨论过可以判别样品有无变化的某些标准。但是怎样检验保存的问题仍未解决。

古温度法用于研究更新世的气候史时,是相当成功的。更新世的特点是类似于现代的气候与较冷的气候相互交替。

伊米莉亚尼(1955, 1958, 1966)测定过海洋沉积物中有孔虫的同位素变化,在约代表 125,000 年的岩心观测到八次同位素循环波动。如前面指出的:测定过去的温度时,主要的未知量是地质历史上海水的同位素组成。沙克尔顿(1967, 1968, 1969)估计:海水同位素组成在冰期-间冰期的变化近于 1.0—1.4%。他认为:伊米莉亚尼在加勒比岩心中测出的总同位素变化有三分之一是温度变化引起的,而三分之二是水的同位素变化引起的。

2. 石灰岩

文献中已报导了数百个石灰岩样品的同位素数据,其中大多数 δC^{18} 值接近于零。基恩和韦伯(1964)指出:由寒武纪到第三纪,海相石灰岩的平均碳同位素组成似乎相当恒定。

在成岩作用中,海相碳酸盐的碳同位素组成一般变轻(贝
尔彻,1957; 格罗斯,1964)。但海底蚀变可以产生比原始生物
碎屑碳酸盐重一些的白垩(弗里德曼,1964)。

在成岩作用的早期和以后的地质历史中,大多数石灰岩
还要与周围的孔隙溶液进行 O^{18} 含量再平衡,这些孔隙溶液
的同位素组成一般与海水不同。大多数碳酸盐随年代变老而
变轻(德吉斯和爱泼斯坦,1964; 基思和韦伯,1964)。图 35 表
示海相和淡水相石灰岩同位素组成随年代而变化。

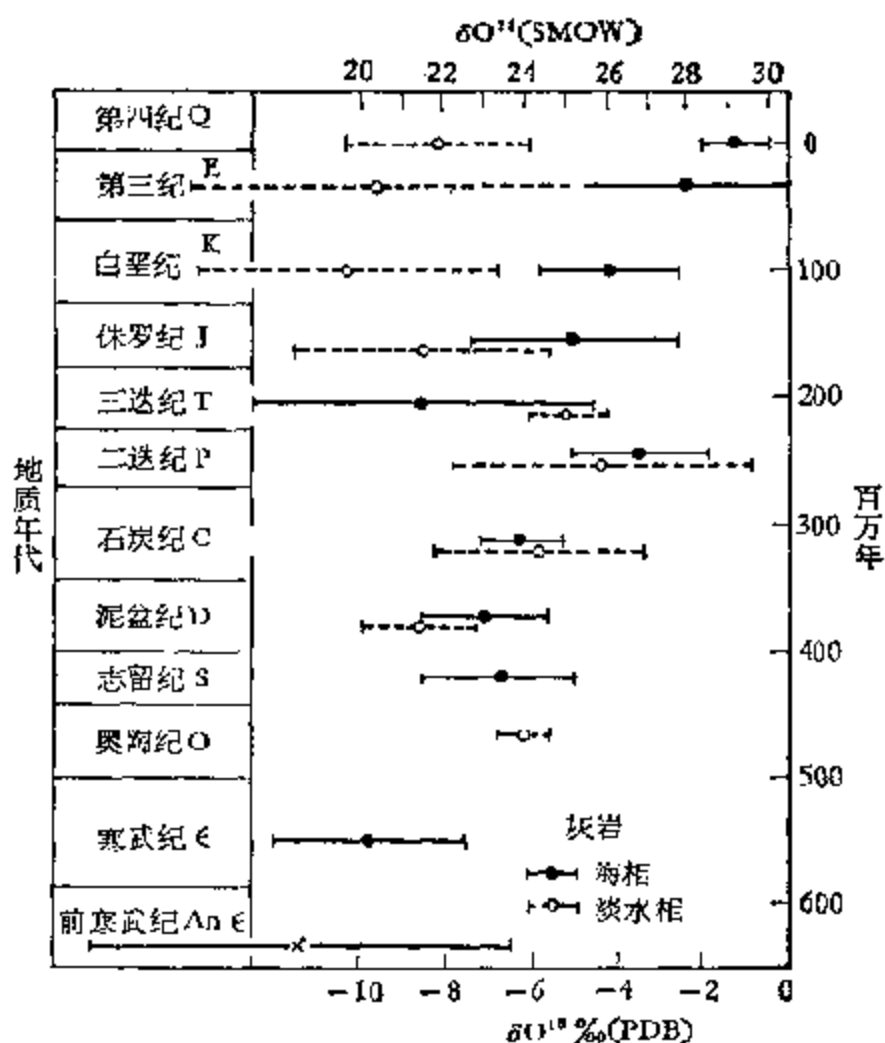


图 35 海相和淡水相石灰岩的 δO^{18} 值随着地质时代的变化
(据基思和韦伯,1964)

3. 淡水相碳酸盐

淡水相碳酸盐的碳和氧同位素组成一般较海相碳酸盐轻, 变化范围也较大; 因为淡水的同位素组成通常较海水轻, 且变化较大。例如淡水相石灰岩的碳同位素组成一般比海相石灰岩轻, 这可能是由于主要产于土壤的有机 CO_2 贡献不同引起的 (沃格尔, 1959; 克莱顿和德吉斯, 1959; 基思和安德逊, 1963; 基思等, 1963; 基思和韦伯, 1964)。(另见 26 页的作者脚注)

有些碳酸盐是由埋藏在沉积物中的有机物被微生物氧化所产生的 CO_2 形成的。这类碳酸盐的 $\text{C}^{18}/\text{C}^{12}$ 比值可以特别低。属于这一类的有: 与自然硫伴生的碳酸盐 (切尼和詹森, 1965) 以及在粘土和页岩中常见的碳酸盐结核 (霍奇森, 1966; 穆拉特等, 1967; 霍夫斯, 1970)。

海相和淡水相石灰岩的碳和氧同位素组成都可作为环境的标志 (克莱顿和德吉斯, 1959; 基思和韦伯, 1964)。

沉积岩形成环境是沉积岩石学的基本课题之一。过去主要是根据某些特殊化石和某些痕迹元素的含量加以说明, 但这些标准显然有限。因此研究用稳定同位素测定来作为环境的标志是很自然的 (克莱顿和德吉斯, 1959; 基思和韦伯, 1964)。

淡水可能含有较多的有机 CO_2 , 其 O^{18} 含量一般较海水低, 且 $\text{C}^{18}/\text{C}^{12}$ 比值变化较大, 所以原则上应当能够区分海相、半咸水和淡水相环境。

对于侏罗纪或更新的样品, 基思和韦伯提出下列方程来区分海相和淡水相石灰岩:

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

式中 a 为 2.048, b 为 0.498。Z 值大于 120 的为海相, 小于

120 的为淡水相。

但要考虑到：一种岩石中碳酸盐的同位素组成不仅决定于沉积时的环境，而且决定于沉积后的同位素交换作用。此外，需要证明沉积物中的碳酸盐是沉积成因的，没有碎屑或后生沉积作用产物的污染。还要强调指出：淡水的同位素组成变化很大，有些也可能与海水一样。

总之很明显，同位素标准应当看成是确定沉积环境的另一参数，作为古生物学和岩石学标准的补充。

对洞穴沉淀物的 δC^{13} 值和 δO^{18} 值与气候变化的关系得到了一些互相矛盾的结论。洞穴沉淀物，如钟乳石和石笋是由渗入灰岩洞穴的溶液沉淀的碳酸钙形成的。近来，由洞穴沉淀物获得古气候资料的可能性激起了人们研究洞穴碳酸盐的碳与氧同位素分布的兴趣（格里莫夫和格里涅柯，1965；福吕卡-里纳底等，1968；亨迪和威尔逊，1968；杜普莱西等，1969；以及亨迪，1971）。

洞穴中沉淀的方解石的同位素组成应取决于地下水溶解灰岩碳酸盐的方式以及沉淀的方式。按亨迪（1971）的意见，可分出三种不同的沉淀方式：

1) 如果 HCO_3^- 与 CO_2 保持同位素平衡，沉淀的方解石应与水同位素平衡，这时 O^{18}/O^{16} 比值的变化将只取决于气候变化。当 CO_2 从溶液中逸出很慢时应出现这种情况。

2) 如果 CO_2 逸出很快，在 HCO_3^- 和 CO_2 水相之间就会发生动力分馏，沉淀的方解石将同时富集 C^{13} 和 O^{18} 。

3) 如果发生水的蒸发，沉淀的方解石应富集 O^{18} 。在 CO_2 有动力损失或有水的蒸发时，沉淀的洞穴沉淀物不能提供古气候数据。

4. 白云石

白云石的形成仍然是碳酸盐沉积物地球化学中一个争论很多的问题。对白云石稳定同位素研究也是这种情况：尽管

有大量碳和氧同位素测定结果,但并未得出确切的结论(鲍希和霍夫斯,1972;克茨顿等,1968a、b;德吉斯和爱泼斯坦,1964;德舍,1970;爱泼斯坦等,1964;方廷斯等,1970;弗里茨和史密斯,1970;弗里茨,1971;格罗斯和特雷西,1966;海尔和弗里德曼,1969;穆拉特等,1967;诺斯罗普和克莱顿,1966;奥尼尔和爱泼斯坦,1966b;谢泼德和施瓦茨,1970;坦恩和赫德森,1971;韦伯,1964,1965)。

目前对低温下白云石-水系统的氧和碳同位素分馏还不太了解。根据高温下的实验结果外推得出:白云石含 O^{18} 较共生方解石富5.0—7.0%;而碳同位素分馏小得多,白云石含 C^{18} 约富2.5%。但问题是,在自然界仅发现很少几个例子具有理论预测的平衡系数。迄今分析的大多数白云石,其同位素组成要么稍重于共生的方解石,要么相等;虽然有时甚至轻于共生方解石(鲍希和霍夫斯,1972)。

说明这一矛盾的一个办法是证明氧同位素平衡分馏小于5—7%(弗里德曼和海尔,1963;海尔和弗里德曼,1969)。另一种可能性是:白云石以介稳的原白云石沉淀下来,而原白云石-水分馏较白云石-水分馏小得多(弗里茨和史密斯,1970;樽谷等,1969)。

然而同位素平衡的问题也许与此无关。如果我们假定白云石总是交代碳酸钙形成的,那白云石化溶液的氧同位素组成应很重要。成岩作用早期形成的白云石的 O^{18} 含量应与原来的方解石相同或稍高,因为这时的成岩孔隙溶液与海水相似。晚期成岩作用时,溶液的同位素组成变化较大,因此这时形成的白云石变化也较大(鲍希和霍夫斯,1972)。

白云石中 C^{13}/C^{12} 比值变化也很明显, δC^{13} 值由+21—-64%(穆拉特等,1967;德舍,1970)。轻的值与有机物氧化直接有关;重的值可能是间接有关(通过轻的 CH_4 与重的

CO₂的平衡)。斯波茨和西尔弗曼(1966)指出有小白云石晶体围绕油滴产生的现象,它们是有机物氧化时形成的。

(三) 磷酸盐

尤里等(1951)早已指出:利用生物沉淀的碳酸钙和另一种含氧化合物——磷酸盐,我们可得到一种不依赖海水氧同位素组成的温标。

朗吉雷里(1965,1966)分析过去沉淀的碳酸盐和磷酸盐,并利用碳酸盐校准得到了磷酸盐-水古温度计的试验性校准曲线。朗吉雷里和纽梯(1968a)指出:含磷酸盐的海生动物化石相当好地保存了原始同位素组成,并且磷酸盐物质是在同位素平衡条件下沉淀的。但必须考虑到:磷是所有生物作用的关键性元素。磷酸盐新陈代谢循环是那样复杂,似乎不能排除“生命过程”的同位素交换。

朗吉雷里和纽梯(1968b)测量过各种地质年代海相地层中磷钙土的O¹⁸/O¹⁶比值。他们认为其结果表明:第三纪晚期的海相磷钙土可能是在同位素平衡条件下形成的。

(四) 沉积硫化物

由于硫酸盐还原菌的活动(产生轻的硫化物和重的剩余硫酸盐),在浅海盆地与海滩的泥浆的最上层发生最大的硫同位素分馏。索德等(1954),菲利和库尔普等(1963),中井和詹森(1964)及哈特曼和尼尔逊(1969)等人发现:在各种自然环境中,硫化物比伴生硫酸盐富含15—62%的S³²。

沉积硫化物的 δS^{34} 值通常约为-10—-30%,虽然有不少沉积硫化物 δS^{34} 值较高。

沉积物的硫同位素比值可以作为沉积区局部环境的某些可变条件的灵敏标志。维诺格拉多夫(1962)在黑海现代沉积

物中发现：在含 H_2S 区域，各种硫化物（黄铁矿、 H_2S 、自然硫） δS^{34} 值为 -20 — -36% 。在含氧带的沉积物中发现有 -6 — -21% 的较高的值。卡普兰等（1963）报导过 -16.6 — $+3.1\%$ 的 δS^{34} 值。有机物腐烂产生的有机硫对硫的组成影响显然很小。哈特曼和尼尔逊（1969）指出：随着沉积深度加大，孔隙水中硫酸盐的 δS^{34} 值也增加；并且其中硫化物的 δS^{34} 值也相应增加，与硫酸盐保持一个近于恒定的 δ 差值。这些例子清楚地说明：甚至在类似的沉积条件下，沉积物的 S^{34} 含量也可变化很大。

沉积硫酸盐（蒸发岩）的同位素组成已在叙述海水同位素组成时讨论过了。

（五） 自然硫矿床

在地球上已发现的大型自然硫矿床（如在西西里、路易斯安娜和得克萨斯）总是与石膏和硬石膏伴生，并常常产在盐丘顶盖的岩石中。索德等（1954），非利和库尔普（1957），德苏等（1962），史奈德和尼尔逊（1965）以及戴维斯和柯克兰（1970）分析过这种自然硫的同位素比值。同位素测量提供了无可怀疑的证据，证明自然硫矿床是硫酸盐细菌还原形成的（通常伴生的石油供给代谢的碳与能量）。

常有一种 C^{18} 较贫的钙质石灰岩脉石与自然硫伴生，这是碳酸盐有机成因和硫酸盐细菌成因的又一有力证据。

九、变 质 岩

变质岩是矿物成分发生了变化的沉积岩或岩浆岩。变质作用的温度通常在沉积环境的温度与岩石熔融形成岩浆的温度之间，有时甚至超过岩浆温度（变粒岩相）。变质作用有时

与低温成岩作用重迭；在另一极端情况下，又与有水存在时较易熔的矿物开始熔融的条件(混合岩化)相重迭。

变质作用主要是在固体系统进行，很少或没有富硅酸盐熔浆的作用。但是水蒸汽和二氧化碳气体起着重要作用。

前面已指明：各类主要岩石均有其特殊的同位素组成范围。对于氧同位素组成，弗尔霍根等(1970)作了如下说明：“在火成岩中，它取决于原始岩浆的来源和部分结晶作用的同位素分馏。沉积岩的氧同位素组成能反映风化产物与雨水或海水的平衡状态……。变质岩的氧同位素组成能很好地指示外界水影响母体沉积岩或火成岩原始组成的程度。(例如，由玄武岩经区域变质形成的闪岩的 O^{18} 含量较之大多数玄武岩高得多。泥质片岩的 δO^{18} 值稍比页岩低。这似乎表明与一个外部的水贮存所有同位素交换。)”

关于变质岩的同位素组成，有两个特别有意思的问题：第一是变质作用时，是否达到了同位素平衡；其次是“形成温度”的测定。

共生矿物间的分馏常常表明：在变质作用中，矿物组合通常近于达到了同位素平衡。泰勒(1964)在纽约州的艾迪罗达克山观察到在数千平方公里内达到大规模氧同位素平衡的良好例子。但有时显然未达到同位素平衡。佩里和博尼克松(1966)以及安德逊(1967)描述过在几厘米距离内就发现同位素不平衡的非均一变质岩。

克莱顿和爱泼斯坦(1958)指出有可能用氧同位素分馏作变质岩地质温度计；此后詹姆斯和克莱顿(1962)，施瓦茨(1966)，加里克和爱泼斯坦(1967)，谢泼德和施瓦茨(1970)，德弗罗(1968)，泰勒和科尔曼，克莱顿等(1968c)，谢和泰勒(1969a, b)，施瓦茨等(1970)，威尔逊等(1970)及其他人作了应用。

自加里克和爱泼斯坦(1967)发现根据石英-磁铁矿温度计推算的温度与根据硅酸盐组合实验研究所作的一般地质估计的温度通常相符以来,人们一般认为石英-磁铁矿对对于测定变质作用同位素温度最为适合。但正如施瓦茨等(1970)指出的:虽然一个矿物对的 Δ 差值通常随变质程度增高而减少,但在每一变质带仍有显著的散布,这种散布受下列因素支配:

(1) 由于补偿其它变量(如化学成分、氧的逸度、 P_{H_2O})的差别而引起温度变化。

(2) 理想的同位素地质温度计应当只记录最高变质温度。但是,矿物对的重新平衡可能延续到低于最高温度的某个温度。

(3) 有些矿物可以在达到最高变质温度以后的不连续的变质事件中,在较低的温度下形成或重新平衡。

假定在某矿物对中 Δ 差值的散布由退化交换而引起,则我们可以近似地取每个带中最小的分馏代表变质作用的最高温度。

看来石英-云母分馏作为地质温度计的前途不大。克莱顿(正在整理)指出:在大量火成岩和高温变质岩中,含云母的组合很少给出一致的温度;并且不管岩石类型如何,石英-白云母分馏总是在 2.4—3.4% 之间。

施瓦茨等(1970)曾试验石英和方解石地质温度计。他们发现:“直到石榴石带,分馏均随变质程度增加而减少;但在较高的变质带则保持不变或反而增加;说明至少在较高级的变质带,同位素分馏不再记录最高变质温度($T_{极大}$)。因此有一种向着低于 $T_{极大}$ 的某一温度的退化;在这个温度,平衡又冻结。这可能是因为达到 $T_{极大}$ 之后,岩石中某些矿物继续相互交换,一直到某一较低的温度”。

变质岩氧同位素测定的另一个重要问题是,有证据表明:在变质作用时,变质矿物组合与渗入岩石的液相之间有相互作用。泰勒和科尔曼(1968)指出,由于这种相互作用,只要温度恒定,与同位素组成均一的孔隙溶液平衡的任何一种矿物应得到同样的 O^{18}/O^{16} 比值,而不管岩石类型如何。例如,在所有毗邻的变质岩-沉积岩或变质岩-火成岩中,石英应有同样的氧同位素组成,因为与同样的孔隙溶液平衡。

考察横切变质带方向上 O^{18} 含量的变化,可以研究脱水反应对泥质岩石氧同位素组成的影响。谢和泰勒(1969a)发现:至少在接触变质作用中,脱水反应不会引起明显的氧同位素变化。

变质作用分为几类,最重要的两类是:

- 1) 区域变质作用:在面积数千平方公里的区域规模上发生。
- 2) 接触变质作用:发生于靠近岩浆侵入体的受热岩石中。

(一) 区域变质作用

在研究区域变质岩时,最显著的特点是泥质岩石的 O^{18}/O^{16} 比值随着变质程度增高而降低。低级变质带(绿泥石带)泥质岩石的 δO^{18} 值近于页岩的标准值(15—18‰)。它逐步地经黑云母、石榴石和十字石-蓝晶石带降低到高级夕线石片岩的 9—13‰ 的值。图 36 对比了区域变质岩与接触变质岩的 δO^{18} 值。

(二) 接触变质作用

研究接触带附近氧同位素的变化,常常可以弄清侵入岩与围岩同位素交换的程度,因为火成岩的氧同位素组成与沉

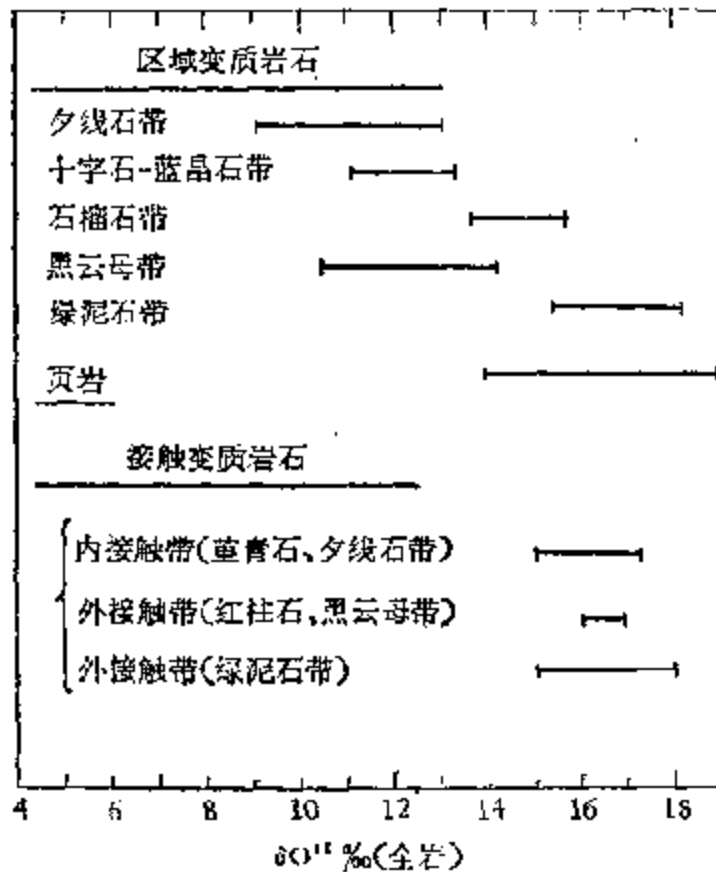


图 36 区域变质作用和接触变质作用中, 泥质岩石的 O^{18}/O^{13} 比值与变质程度的关系
(据谢和泰勒, 1969a)

积岩及低级变质岩很不相同。

与区域变质岩相反, 接触变质岩的 O^{18}/O^{13} 比值在整个接触变质带极为恒定(见图 36)。有些奇怪的是: 许多接触变质带的泥质角岩保持着与原始沉积物相同的 δO^{18} 值, 仅在一米以内或在深成接触变质带中例外(谢和泰勒, 1969a)。

只有很窄的围岩带与侵入体进行同位素交换的事实意味着: 在深成岩体结晶时, 水向接触变质带的水平外流运动几乎可以忽略。

这表明: 在接触变质作用中, 大部份水来自围岩本身, 而不是来自侵入岩。

谢和泰勒(1969a)根据氧同位素分馏校准曲线估计:深成花岗岩与围岩的接触温度为 525°C—625°C,这和根据热流计算、矿物共生和熔融实验估测的温度很符合。

因为变质反应常常包含水化和脱水,反应系统中应有水的进入或跑出。如果在变质作用时,变质沉积岩与大量和火成岩连通或来自火成岩的孔隙溶液进行了同位素交换,则可以预料, O^{18}/O^{16} 比值会随着变质程度增高而降低。如果变质过程中只是简单地脱水,那么在进化变质作用中,变质沉积岩的 O^{18}/O^{16} 比值应增加。

但是我们已经指出:接触变质岩似乎保留着原始沉积物的 δO^{18} 值。这就意味着:变质水来自它们本身。

在区域变质中,情况似乎根本不同。只有与大的外部贮氧库进行交换才能造成观测到的 O^{18} 系统变化。谢和泰勒(1969a)认为是与最初来自深部火成岩体的溶液进行交换。不过这种看法还有很多问题。

总之,区域变质一般与外部贮氧库发生交换,而接触变质通常相反。

除了测定变质岩“形成温度”这一极为重要的应用外,在变质岩石学中还有可能广泛地应用 O^{18}/O^{16} 比值的研究。下面列举一些可能应用的方面。

因为变质岩是经过变化的沉积岩或火成岩,而两者的原始同位素组成很不相同,根据在某种程度上要保存原生岩石同位素组成的看法,可以用 O^{18}/O^{16} 比值研究区分正变质岩和副变质岩(施瓦茨和克莱顿,1965)。沃格尔和加里克(1970)测定过变质榴辉岩的 δO^{18} 值,发现有两种类型:一类 δO^{18} 值特别低,一类 δO^{18} 值高。他们认为 δO^{18} 值低的榴辉岩是玄武岩在高温下与“轻”的雨水反应形成的,而 δO^{18} 值高的榴辉岩可能由白云质泥岩变质而成。

泰勒和科尔曼 (1968) 指出：含蓝闪石变质岩在约 200—550°C 的很宽温度范围内形成。他们认为，蓝片岩相可以分为两个单独的相：低温的硬柱石-文石相和较高温的绿帘石-金红石蓝片岩相。

霍夫斯和爱泼斯坦 (1969) 分析的一些混合岩具有火成岩与变质岩的“混合值”。这些值被认为是不平衡状态的标志。

温纳和泰勒 (1971) 计算过超铁镁质岩石的蛇纹石化温度。他们证明：蛇纹石-纤维蛇纹石化的温度应比叶蛇纹石形成温度低得多。他们认为：大多数阿尔卑斯超铁镁质岩石的蛇纹石-纤维蛇纹石化温度可能远较其他许多研究者给出的温度低 (约 85—115°C)。进一步研究 δD 值后，他们指出：在许多超铁镁质岩石蛇纹石化过程中，雨水地下水起重要作用。海洋超铁镁质岩石样品的同位素组成单一，表明海火参与了蛇纹石化作用。

(三) 变质岩的 D/H 比值

泰勒和爱泼斯坦 (1966b) 以及谢和泰勒 (1969a) 研究过接触变质作用中的氢同位素的变化。他们分析了白云母、黑云母和角闪石，发现白云母毫无例外地比共生黑云母浓集氘。角闪石和黑云母的 D/H 比值几乎相同。将接触变质岩及其伴生侵入岩中矿物的氧同位素数据与区域变质岩中的加以比较，可以得出结论：一般说来，接触变质岩的 D/H 比值往往比侵入岩低 (见图 37)。这意味着接触变质带与侵入体有某种 H_2O (或 H_2) 的相互作用。

在接触变质岩和伴生侵入岩中，样品 D/H 比值与样品的地理位置之间有一种大致的关系；因此在接触变质作用时，可能与地区性的雨水地下水有同位素交换。

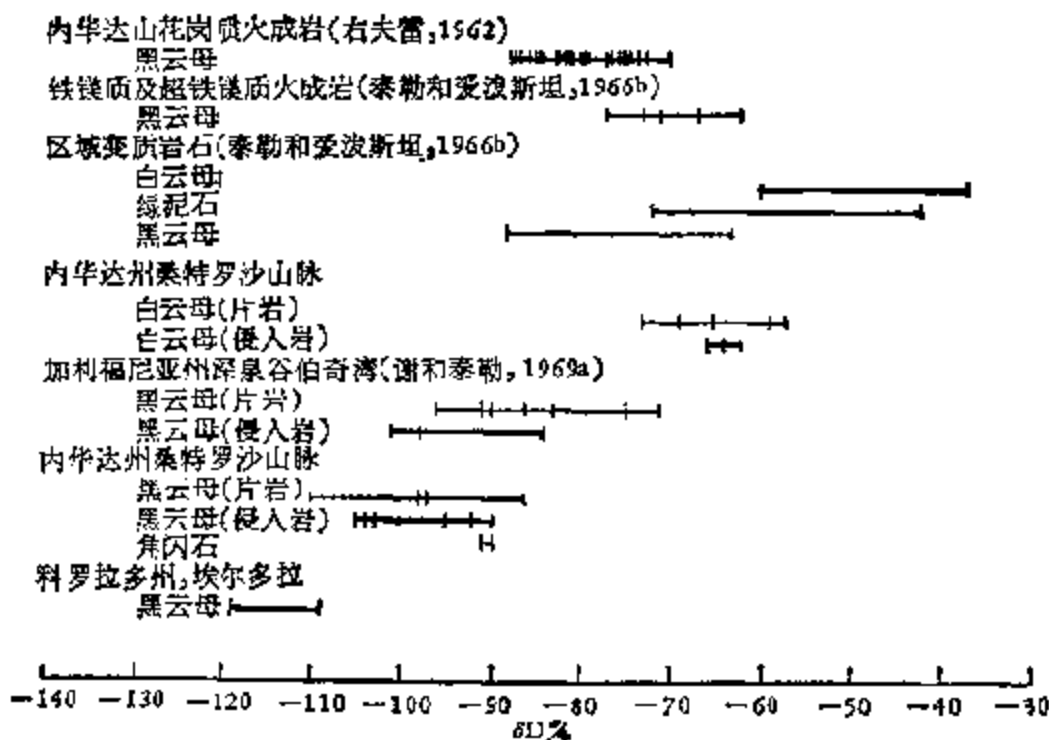


图 37 接触变质带及伴生侵入体的矿物之 D/H 比值与区域变质岩及深成火成岩中矿物之 D/H 比值的对比
(据谢和泰勒, 1969a)

谢和泰勒 (1969a) 分析了泥质岩石的 D/H 比值, 在横切变质带方向上未发现任何明显的变化。他们认为在接触变质脱水反应时没有显著的氢同位素分馏。

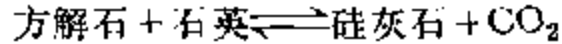
(四) 变质作用中的碳同位素比值

在许多区域变质带, 大理岩很丰富。方解石-白云石组合在范围很广的自然条件下都是稳定的。施瓦茨 (1966), 谢和泰勒 (1969b) 以及谢泼德和施瓦茨 (1970) 研究过变质白云石-方解石组合的碳与氧同位素变化。

变质碳酸盐的 C^{18}/C^{12} 和 O^{18}/O^{16} 比值与受到成岩作用的石灰岩范围相同。变质白云石的同位素组成较方解石重, 这种现象被认为是同位素平衡引起的。现在还无法回答随着

变质程度的增高同位素组成是否有某种系统变化的问题。但至少对碳同位素比值，我们可以认为：变质程度增高对 C^{18}/C^{12} 比值没有影响。

有许多变质脱碳酸盐反应，其中两个是：



CO_2 将从岩石中逸出，因此研究这类过程的同位素效应是很有意思的。如果析出的 CO_2 在逸出前与碳酸盐同位素平衡，则根据实验室校准曲线可以估计 CO_2 的氧同位素组成（奥尼尔和爱泼斯坦，1966b）。由这些实验我们知道：在 500—700°C 范围内，与白云石平衡的 CO_2 的 δO^{18} 值约比白云石高 5‰。如果动力因素控制脱碳酸盐时的同位素分馏，则情况更加复杂。沙曼和克莱顿（1965）测量过白云石在真空中热分解时， CO_2 与白云石的氧同位素分馏。他们指出：甚至不要求平衡而迅速脱碳酸盐时，在所研究的温度范围内， CO_2 与白云石的动力分馏仍明显与平衡分馏相似。

谢和泰勒（1969a）指出：与邻近岩石相比，钙夕卡岩的 O^{18}/O^{16} 和 C^{18}/C^{12} 比值常常最低。他们认为脱碳酸盐反应是 δO^{18} 与 δC^{18} 值降低的基本原因。接触带岩石中这种 O^{18}/O^{16} 比值降低的现象与一般不改变 O^{18}/O^{16} 比值的接触变质脱水反应的影响大不相同。这种不同是因为 CO_2 -矿物的氧同位素分馏显著地大于水-矿物分馏，并且两者经常方向相反而造成的。

由于大多数海相灰岩 δC^{18} 值近于零，可以预料在脱碳酸盐时，灰岩将析出 δC^{18} 值约 +5.0‰ 的 CO_2 。但是，由地热区采集的 CO_2 大多有负的 δC^{18} 值（平均约 -3—-5‰，见 68 页）。很难想象这些 CO_2 是简单地由海相灰岩脱碳酸盐而来。

变质岩中的石墨的测定结果大多与原先沉积物中的有机

质相同(克雷格,1953;加维林,1957;兰德格林,1961;哈恩-魏因海默,1960,1966)。未曾测出石墨的 C^{13}/C^{12} 比值与变质程度增高有什么关系,尽管理论预测:由于分裂出同位素较轻的碳氢化合物,石墨的 C^{13}/C^{12} 比值应当增高。有可能原始的非均一性掩盖了这一效应。

在变质岩中石墨与碳酸盐经常伴生。哈恩-魏因海默(1966)及其他人提出了两者的 C^{13}/C^{12} 数据。博廷加(1969a)提出了石墨-方解石系统的碳同位素分馏系数。由测出的方解石与石墨的同位素差别,我们可以试验性地计算“同位素平衡温度”,但几乎在所有情况下计算都表明不可能达到同位素平衡。

(五) 变质岩中的硫同位素分布

变质岩的硫同位素数据很罕见(变质矿床中的矿石矿物除外,这里不加讨论)。斯皮尔曼和施瓦茨论证,随着变质程度增高,会发生硫同位素分布的均一化。但西维斯没有发表的结果表明,这一过程似乎更为复杂。

(六) 接触变质带中 K^{41}/K^{39} 比值的变化

史奈德和维比克(1965),维比克和史奈德(1967)以及史奈德和韦尔克(1971)报导过 K^{41}/K^{39} 比值测定在检测和说明接触带中钾的运移方面的应用。结果得出在沉积物中选择性富集轻的 K^{39} ,表明钾由“热”侵入岩向“冷”沉积岩扩散。

十、平衡计算

地壳平均同位素比值的平衡计算问题很大,因为所用的数据是粗略的估计值,很不准确。在以下的平衡计算中假定:

表 11 地壳氢、碳和硫同位素平衡计算

贮存所	质 量 (10 ¹⁶ 吨)	氢 平均浓度 (%水)	同位素 平均组成 (δD ‰)	碳 平均浓度 (%C)	同位素 平均组成 (δC^{13} ‰)	硫 平均浓度 (%S)	同位素 平均组成 (δS^{34} ‰)
海 水	1.4	—	0	0.003	0	0.1	+2 ^a
沉积岩	1.7	5 ^a	-50	2.4 碳酸盐 ^f	0	0.74 硫酸盐 ^a	+17 ^g
				0.5 有机碳 ⁱ	-28	0.25 硫化物 ^a	-15 ^h
				0.03 氧化物 ^d	-10 ^c		
火成岩 和 变质岩	28.6	1 ^b	-70	0.02 还原物 ^d	-27 ^c	0.04 ^a	2.5 ⁱ
算出的 平均值			-13 ^c		-7.5		7.2

- a 据罗诺夫和米格迪索夫(1971)估算
- b 据卡德波尔(1969)估算
- c 此值较别的值更不准确,因忽略了孔隙溶液量
- d 据霍夫斯(1965)
- e 据霍夫斯(1972)
- f 据西维斯未发表的结果估计
- g 据霍尔塞与卡普兰(1966)
- h 据卡普兰等(1963)
- i 据罗诺夫(1968)

目前水圈、沉积物以及变质岩和火成岩中的所有元素都来自地幔。

从表 11 可以看出,算出的大陆地壳的氢、碳和硫的平均 δ 值,除碳之外,均与实验值不符。氢和硫的平均 δ 值的偏差不能用同一方法解释。如果我们把海洋看成地球早期去气的水凝聚的产物,那海洋的平均 δD 值应代表地壳与地幔的平均 δD 值。但情况并非如此。

在大气圈的上层,发生着水蒸汽变为 H_2 和 O_2 的光分解作用。氢作为最轻的气体,可以不断地逃出地球重力场。这个过程可能与造成 H 选择性损失而 D 选择性保留的同位素分馏齐头并进。这种效应的大小还难以估量。但可以说,由于

H 比 D 优先逸失, 海洋中可能逐步富集氘。

因此, 算出的 -13% 的平均 δD 值, 除了表明 H 比 D 优先逃逸外, 没有什么意义。

算出的 δC^{18} 平均值是可以接受的, 因为它与碳酸盐岩和金刚石的平均同位素组成相符合。但应强调指出: 沉积物中碳酸盐的数量是很关键的, 并且还有争论。

算出为 $+7.2\%$ 的平均 δS^{34} 值肯定不对。原因可能是罗诺夫和米格迪索夫 (1971) 对蒸发岩硫酸盐数量估计过高, 他们仅分析过俄罗斯地台的沉积物。与此有关也必须指出: 霍尔塞和卡普兰 (1966) 所作的另一次平衡计算, 得出地壳平均值为 $6.0 \pm 2.3\%$ 。两个计算中, 平均 δS^{34} 值与下伏的地幔硫相比都太重了。

由此出现了许多问题。哪种天然样品代表了地幔的平均 δS^{34} 值? 是与陨石物质相当一致, 平均 δS^{34} 值为 0.1% 的玄武岩脉和岩床中的硫化物吗? (史密特林格尔和詹森, 1963) 是史奈德对碱橄玄武岩给出的, 照他看来与原始地幔值偏差最小的 1.3% 的值吗? 或者是西维斯 (未发表数据) 所确定的花岗岩的 $2-3\%$ 的平均值吗?

参 考 文 献

- ABELSON, P. H., HOERING, T. C.: Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 47, 623—632 (1961).
- AGYE, E. K., McMULLEN, C. C.: A study of the isotopic abundance of boron from various sources. *Can. J. Earth Sci.* 5, 921—927 (1968).
- ALDAZ, L., DEUTSCH, S.: On a relationship between air temperature and oxygen isotope ratio of snow and firn in the South Pole region. *Earth Planet. Sci. Letters* 3, 267 (1967).
- ALLENBY, R. J.: Determination of the isotopic ratios of silicon in rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 5, 40 (1954).
- ANDERSON, A. T.: The dimensions of oxygen isotopic equilibrium attainment during prograde metamorphism. *J. Geol.* 75, 323—332 (1967).
- ANDERSON, A. T., CLAYTON, R. N., MAYEDA, T. K.: Oxygen isotope thermometry of mafic igneous rocks. *J. Geol.* 79, 715—729 (1971).
- ANGER, G., NIELSEN, H., PUCHFLT, H., RICHE, W.: Sulfur isotopes in the Rammelsberg ore deposit (Germany). *Econ. Geol.* 61, 511—536 (1966).
- ARNASON, B.: The equilibrium constant for the fractionation of deuterium between ice and water. *J. Phys. Chem.* 73, 3491 (1969).
- AULT, W. A.: Isotopic fractionation of sulfur in geochemical processes. In: ABELSON, P. H. (Ed.): *Researches in Geochemistry*, p. 241. New York: John Wiley 1959.
- AULT, W. A., KULP, J. L.: Isotopic geochemistry of sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* 16, 201—235 (1959).
- AULT, W. A., KULP, J. L.: Sulfur isotopes and ore deposits. *Econ. Geol.* 55, 73 (1960).
- BACKUS, M., PINSON, W. H., HERZOG, L. F., HURLEY, P. M.: Calcium isotope ratios in the Homestead and Pasamonte meteorites and a Devonian limestone. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 735 (1964).
- BACHINSKI, D. J.: Bond strength and sulfur isotope fractionation in coexisting sulfides. *Econ. Geol.* 64, 56—65 (1969).
- BAERTSCHI, P.: Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen von O^{18} und C^{13} in Karbonatgesteinen und Mineralen. *Schweiz. Mineral. Petr. Mitt.* 37, 73—152 (1957).
- BAINBRIDGE, K. T., NIER, A. O.: Relative isotopic abundances of the elements. Preliminary Rept. No. 9, Nuclear Science Series; Natl. Res. Council U.S., Washington D.C. (1950).
- BALSIGER, H., GEISS, J., GROEGLER, N., WYTTENBACH, A.: Distribution and isotopic abundance of lithium in stone meteorites. *Earth Planet. Sci. Letters* 5, 17—22 (1968).
- BARNARD, G. P.: *Modern mass spectrometry*. London: Institute of Physics 1953.
- BAUSCH, W., HOEFS, J.: Die Isotopenzusammensetzung von Dolomiten und Kalken aus dem süddeutschen Malm. *Contr. Mineral. Petrol.* 37, 121 (1972).
- BEGEMANN, F., FRIEDMAN, I.: Tritium and deuterium content of atmospheric hydrogen. *Z. Naturforsch.* 14a, 1024—1031 (1959).

- BELSKY, T., KAPLAN, I. R.: Light hydrocarbon gases, ^{13}C , and origin of organic matter in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 257—278 (1970).
- BERTENRATH, R., FRIEDRICHSEN, H., HELLNER, E.: Die Fraktionierung der Sauerstoffisotope $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ im System Eisenoxid-Wasser. Deutsche Mineralogische Gesellschaft Sektion Geochemie Frühjahrstagung (1972) (Abstract).
- BIGEISEN, J.: Chemistry of isotopes. *Science* **147**, 463—471 (1965).
- BIGEISEN, J., MAYER, M. G.: Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* **15**, 261 (1947).
- BOATO, G.: The isotopic composition of hydrogen and carbon in the carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **6**, 209 (1954).
- BOATO, G.: Meaning of deuterium abundance in meteorites. *Nature* **177**, 424 (1956).
- BOIGK, H., STAHL, W.: Zum Problem der Entstehung nordwestdeutscher Erdgaslagerstätten. *Erdöl u. Kohle* **23**, 325 (1970).
- BUKHOVEN, D., THEEUWEN, H. H. J.: Deuterium content of some natural organic substances. *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Ser. B* **59**, 78 (1956).
- BOTH, R. A., RAFTER, T. A., SOLOMON, M., JENSEN, M. L.: Sulfur isotopes and zoning of the Zeehan Mineral Field, Tasmania. *Econ. Geol.* **64**, 618—628 (1969).
- BOYD, A. W., BROWN, F., LOUNSBURY, M.: Mass spectrometric study of natural and neutron-irradiated chlorine. *Can. J. Phys.* **33**, 35 (1955).
- BOTTINGA, Y.: Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 49—64 (1969 a).
- BOTTINGA, Y.: Carbon isotope fractionation between graphite, diamond, and carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Letters* **5**, 301—307 (1969 b).
- BOWEN, N. L.: The evolution of igneous rocks. Princeton 1928.
- BRÖDSKY, A. E.: Isotopenchemie. Berlin: Akademie-Verlag 1961.
- BRÖCKER, W., OVERSBY, V. M.: Chemical equilibria in the Earth. New York: McGraw-Hill 1970.
- BROWN, J. S.: Isotopic zoning of lead and sulfur in S.E. Missouri. In: Genesis of stratiform Pb, Zn, Ba, F deposits. *Econ. Geol. Monograph* **3**, 410 (1967).
- BRUNÉE, C., VOSHAGE, H.: Massenspektrometrie. München: K. Thiemig KG 1964.
- BUCHS, A., KRUMMENACHER, D., NOETZLIN, J.: La composition isotopique du magnésium extrait de roches et de laves d'origine très différentes. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **45**, 847 (1965).
- BUSCHENDORF, F., NIELSEN, H., PUCHELT, H., RICKE, W.: S-Isotopenuntersuchungen am Pyrit-Sphalerit-Baryt-Lager Meggen und an verschiedenen Devon evaporiten. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 501 (1963).
- CAMERON, A. E., LIPPERT, E. L.: Isotopic composition of bromine in nature. *Science* **121**, 136 (1955).
- CATANZARO, E. J., MURPHY, T. J.: Magnesium isotope ratios in natural samples. *J. Geophys. Res.* **71**, 1271 (1966).
- CHENEY, E. S., JENSEN, M. L.: Stable carbon isotopic composition of biogenic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 1331—1346 (1965).
- CHENG, H. H., BREMNER, J. M., EDWARDS, A. P.: Variations of nitrogen-15 abundance in soils. *Science* **146**, 1574 (1964).
- CLAYTON, R. N.: Oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *J. Chem. Phys.* **34**, 724 (1961).
- CLAYTON, R. N.: Oxygen isotope geochemistry: Thermometry of metamorphic rocks. In: SHAW, D. (Ed.): *Studies in Analytical Geochemistry*, p. 42. Toronto: University of Toronto Press 1963 a.

- CLAYTON, R. N.: Carbon isotope abundance in meteoritic carbonates. *Science* **140**, 192 (1963b).
- CLAYTON, R. N., EPSTEIN, S.: The relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting quartz, carbonate and iron oxides from various geological deposits. *J. Geol.* **66**, 352—371 (1958).
- CLAYTON, R. N., DEGENS, E. T.: Use of carbon isotope analyses of carbonates for differentiation of fresh-water and marine sediments. *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.* **43**, 890 (1959).
- CLAYTON, R. N., MAYEDA, T. K.: The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 43—52 (1963).
- CLAYTON, R. N., FRIEDMAN, I., GRAF, D. L., MAYEDA, T. K., MEENIS, W. F., SHIMP, N. F.: The origin of saline formation waters. I. Isotopic composition. *J. Geophys. Res.* **71**, 3869—3882 (1966).
- CLAYTON, R. N., JONES, B. F., BERNER, R. A.: Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 415 (1968a).
- CLAYTON, R. N., SKINNER, H. C. W., BERNER, R. A., RUBINSON, M.: Isotopic compositions of recent South Australian lagoonal carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 583 (1968b).
- CLAYTON, R. N., MUEFFLER, L. J. P., WHITE, D. E.: Oxygen isotope study of calcite and silicates of the River Ranch No. 1 well, Salton Sea Geothermal Field, California. *Am. J. Sci.* **266**, 968 (1968c).
- CLAYTON, R. N., ONUMA, N., MAYEDA, T. K.: Oxygen isotope fractionation in Apollo 12 rocks and soils. *Proc. Second Lunar Sci. Conf.* Vol. 2, pp. 1417—1420. Massachusetts: M.I.T. Press 1971.
- CLAYTON, R. N., O'NEIL, J. R., MAYEDA, T. K.: Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys. Res.* **77**, 3057 (1972).
- COLOMBO, U., GAZZARRINI, F., GONFIANTINI, R., SIRONI, G., TONGIORGI, E.: Measurements of C^{13}/C^{12} isotope ratios on Italian natural gases and their geochemical interpretation. *Advances in Organic Geochemistry 1964*, pp. 279—293. Oxford: Pergamon Press 1966.
- COLOMBO, U., GAZZARRINI, F., GONFIANTINI, R., KNEUPER, G., TEICHMÜLLER, M., TEICHMÜLLER, R.: Das C^{12}/C^{13} -Verhältnis von Kohlen und kohlenbütigem Methan. *Compte Rendu 6e Congrès Intern. Strat. Géol. Carbonif.*, Sheffield 1967, Volume II—1970—, p. 557—574.
- COMPSTON, W.: The carbon isotopic composition of certain marine invertebrates and coal from the Australian Permian. *Geochim. Cosmochim. Acta* **18**, 1 (1960).
- COMPSTON, W., EPSTEIN, S.: A method for the preparation of carbon dioxide from water vapor for oxygen isotope analysis. *Trans. Am. Geophys. Union* **39**, 511 (1958).
- CONWAY, C. M., TAYLOR, H. P.: $^{18}O/^{16}O$ and $^{13}C/^{12}C$ ratios of coexisting minerals in the Oka and Magnet Cove carbonatite bodies. *J. Geol.* **77**, 618 (1969).
- CORLESS, J. T.: Observations on the isotopic geochemistry of calcium. *Earth Planet. Sci. Letters* **4**, 475 (1968).
- CORTECCI, G., LONGINELLI, A.: Isotopic composition of sulfate in rain water, Pisa, Italy. *Earth Planet. Sci. Letters* **8**, 36 (1970).
- CRAIG, H.: The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **3**, 53 (1953).
- CRAIG, H.: Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**, 133 (1957).
- CRAIG, H.: Isotopic variations in meteoric waters. *Science* **133**, 1702 (1961a).

- CRAIG, H.: Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science* **133**, 1833 (1961b).
- CRAIG, H.: The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. *Proc. Spoleto Conference on Nuclear Geology*, Ed.: E. TONGIORGI, Spoleto 1963.
- CRAIG, H.: The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. *Proc. Spoleto Conference on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures* **3** (1965).
- CRAIG, H.: Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines. *Science* **154**, 1544 (1966).
- CRAIG, H.: Isotope separation by carrier diffusion. *Science* **159**, 93-96 (1967).
- CRAIG, H., KEELING, C. D.: Effects of atmospheric N₂O on the measured isotopic composition of atmospheric CO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 549 (1963).
- CRAIG, H., BOATO, G., WHITE, D. E.: Isotopic geochemistry of thermal waters. *Proc. 2nd Conf. on Nuclear Processes in Geologic Settings* (1956), p. 29.
- CRAIG, H., GORDON, L., HORIBE, Y.: Isotopic exchange effects in the evaporation of water. *J. Geophys. Res.* **68**, 5079 (1963).
- CRAIG, H., GORDON, L.: Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: *Symposium on marine geochemistry*, Graduate School of Oceanography, University of Rhode Island, Occ. Publ. No. 3, 277 (1965).
- DANSGAARD, W.: Stable isotopes in precipitation. *Tellus* **16**, 436-468 (1964).
- DANSGAARD, W., TAUBER, H.: Glacier oxygen-18 content and Pleistocene ocean temperatures. *Science* **166**, 499-502 (1969).
- DANSGAARD, W., JOHNSEN, S. J., MOLLER, J., LANGWAY, C. C.: One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland ice sheet. *Science* **166**, 377-381 (1969).
- DAVIS, J. B., KIRKLAND, D. W.: Native sulfur deposition in the Castile formation, Gulberson County, Texas. *Econ. Geol.* **65**, 107 (1970).
- DAUGHERY, A. C., PERRY, D., WILLIAMS, M.: Magnesium isotope distribution in dolomite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 857 (1962).
- DECHOW, F.: Geology, sulfur isotopes, and the origin of the Heath Steele ore deposits, Newcastle, N.B., Canada. *Econ. Geol.* **55**, 539-556 (1960).
- DECHOW, F., JENSEN, M. L.: Sulfur isotopes of some Central African sulfide deposits. *Econ. Geol.* **60**, 894-941 (1965).
- DEFVEY, E. S., STUVER, M.: Distribution of natural isotopes of carbon in Linsley Pond and other New England lakes. *Limnol. Oceanog.* **9**, 1 (1964).
- DEGENS, E. T.: Biogeochemistry of stable carbon isotopes. In: G. EGLINTON, M. T. J. MURPHY (Eds.): *Organic Geochemistry*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1969.
- DEGENS, E. T., EPSTEIN, S.: Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 23 (1964).
- DEGENS, E. T., GUILLARD, R. R. L., SACKETT, W. M., HELLEBUST, J. A.: Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton. I. Temperature and respiration experiments. *Deep Sea Res.* **15**, 1-9 (1968a).
- DEGENS, E. T., BEHRENDT, M., GOTTHARDT, G., REPPMANN, F.: Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton. II. Data on samples collected off the coasts of Peru and Ecuador. *Deep-Sea Res.* **15**, 11-20 (1968b).
- DEINES, P.: The carbon and oxygen isotopic composition of carbonates from the Oka carbonatite complex, Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 1199 (1970).

- DESSAU, G., JENSEN, M. L., NAKAI, N.: Geology and isotopic studies of Silician sulfur deposits. *Econ. Geol.* **57**, 410—438 (1962).
- DEUSER, W. G.: Extreme $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ variations in Quaternary dolomites from the continental shelf. *Earth Planet. Sci. Letters* **8**, 118 (1970).
- DEUSER, W. G., DEGENS, E. T.: Carbon isotope fractionation in the system CO_2 (gas)- CO_2 (aqueous)- HCO_3 (aqueous). *Nature* **215**, 1033 (1967).
- DEUSER, W. G., HUNT, J. M.: Stable isotope ratios of dissolved inorganic carbon in the Atlantic. *Deep-Sea Res.* **16**, 221—225 (1969).
- DEUTSCH, S., AMBACH, W., EISNER, H.: Oxygen isotope study of snow and firn on an Alpine glacier. *Earth Planet. Sci. Letters* **1**, 197 (1966).
- DEVEREUX, I.: Oxygen isotope ratios of minerals from the regionally metamorphosed schists of Otago, New Zealand. *N.Z.J. Sci.* **11**, 526 (1968).
- DREWS, J. R.: The isotopic composition of lithium in chondrules. *J. Geophys. Res.* **71**, 4011 (1966).
- DOLE, M., JENKS, G.: Isotopic composition of photosynthetic oxygen. *Science* **100**, 409 (1944).
- DOLE, M., LANE, G. A., RUED, D. P., ZAUKELES, D. A.: Isotopic composition of atmospheric oxygen and nitrogen. *Geochim. Cosmochim. Acta* **6**, 65 (1954).
- DUCHWORTH, H. E.: *Mass-spectroscopy*. Cambridge At the University Press 1958.
- DUPLESSY, J. C., LALOU, C., GOMES DE AZEVEDO, A. E.: Concretioning conditions in cave studies with stable isotopes of oxygen and carbon. *Compt. Rend.* **268**, 2327 (1969).
- ECKELMANN, W. R., BROECKER, W. S., WHITLOCK, D. W., ALLSUP, J. R.: Implications of carbon isotopic composition of total organic carbon of some recent sediments and ancient oils. *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.* **46**, 699 (1962).
- EDWARDS, G.: Isotopic composition of meteoritic hydrogen. *Nature* **176**, 109 (1955).
- EHHALT, D., KNOTT, K., NAGEL, J. F., VOGEL, J. C.: Deuterium and oxygen-18 in rain water. *J. Geophys. Res.* **68**, 3775 (1963).
- EICHLER, R., RISTEDT, H.: Isotopic evidence on the early life history of *Nautilus pompilius* (Linné). *Science* **153**, 734—736 (1966).
- EICHMANN, R.: Das Stickstoffisotopenverhältnis und die Zusammensetzung einiger nordwestdeutscher Erdgase und Erdölgase. Diss. Universität Braunschweig 1969.
- EMILIANI, C.: Pleistocene temperatures. *J. Geol.* **63**, 538 (1955).
- EMILIANI, C.: Paleotemperature analysis of core 280 and Pleistocene correlations. *J. Geol.* **66**, 264 (1958).
- EMILIANI, C.: Isotopic paleotemperatures. *Science* **154**, 851 (1966).
- EMRICH, K., EHHALT, D. H., VOGEL, J. C.: Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Letters* **8**, 363—371 (1970).
- ENGEL, A. E., CLAYTON, R. N., EPSTEIN, S.: Variations in the isotopic composition of oxygen and carbon in Leadville limestone in its hydrothermal and metamorphic phases. *J. Geol.* **66**, 374 (1958).
- EPSTEIN, S.: The variations of the O-18/O-16 ratio in nature and some geological applications. In: ABELSON, P. H. (Ed.): *Researches in Geochemistry*, p. 217. New York-London: John Wiley and Sons 1959.
- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, H. A., LOWENSTAM, H. A., UREY, H. C.: Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bull. Geol. Soc. Am.* **64**, 1315 (1953).
- EPSTEIN, S., MAYEDA, T. K.: Variations of the $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratio in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **4**, 213 (1953).

- EPSTEIN, S., LOWENSTAM H. A.: Temperature-shell-growth relations of recent and interglacial Pleistocene shoal-water biota from Bermuda. *J. Geol.* **61**, 424—438 (1953).
- EPSTEIN, S., SHARP, R. P.: Oxygen isotope variations in the Malaspina and Saskatchewan glaciers. *J. Geol.* **67**, 88 (1959).
- EPSTEIN, S., GRAF, D. L., DEGENS, E. T.: Oxygen isotope studies on the origin of dolomites. In: *Isotope and cosmic chemistry*, p. 169. Amsterdam: North Holland Publ. Comp. 1964.
- EPSTEIN, S., SHARP, R. P., GOW, A. J.: Six-year record of oxygen and hydrogen isotope variations in South Pole firn. *J. Geophys. Res.* **70**, 1809 (1965).
- EPSTEIN, S., SHARP, R. P., GOW, A. J.: Antarctic ice sheet: Stable isotope analyses of Byrd station cores and interhemispheric climatic implications. *Science* **168**, 1570—1572 (1970).
- EPSTEIN, S., TAYLOR, H. P.: Variations of O-18/O-16 in minerals and rocks. In: ABELSON, P. H. (Ed.): *Researches in Geochemistry*, Vol. 2, 29. New York-London: John Wiley and Sons 1967.
- EPSTEIN, S., TAYLOR, H. P.: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, D/H and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ studies of lunar rocks and minerals. *Science* **167**, 533—536 (1970).
- EPSTEIN, S., TAYLOR, H. P.: O-18/O-16, Si-30/Si-28, D/H and C-13/C-12 ratios in lunar samples. *Proc. Second Lunar Sci. Conf.* **2**, 1421—1441, The M.I.T. Press 1971.
- ESLINGER, E. V., SAVIN, S. M.: Oxygen isotope studies of burial metamorphism of the Belt Supergroup, Glacier National Park, Montana. *GSA meeting 1971, Program* p. 558.
- EWALD, H., HINTENBERGER, H.: *Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie*. Weinheim: Verlag Chemie 1953.
- FEELY, H. W., KULP, L.: Origin of Gulf coast salt-dome sulphur deposits. *Bull. Am. Ass. Petr. Geologists* **41**, 1802 (1957).
- FINLEY, H. O., EBERLE, A. R., RODDEN, C. J.: Isotopic composition of certain boron minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 911 (1962).
- FISCHER, W., MAASS, I., SONTAG, E., SÜSS, M.: $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Untersuchungen an petrologisch, chemisch und technologisch charakterisierten Braunkohlenproben. *Z. Angew. Geol.* **14**, 182 (1968).
- FISCHER, W., MAASS, I., SONTAG, E.: $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Untersuchungen an Braunkohlenhaltstoffen. *Z. Angew. Geol.* **16**, 126 (1970).
- FONTES, J. C., GONFIANTINI, R.: Fractionnement isotopique de l'hydrogène dans l'eau de cristallisation du gypse. *Acad. Sci. Compt. Rend.* **2650**, 4—6 (1967).
- FONTES, J. C., FRITZ, P., LETOLLE, R.: Composition isotopique, minéralogique et genèse des dolomies du Bassin de Paris. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 279—294 (1970).
- FORNACA-RINALDI, G., PANICHI, C., TONGIORGI, E.: Some causes of the isotopic composition of carbon and oxygen in cave concretions. *Earth Planet. Sci. Letters* **4**, 321 (1968).
- FRANK, D. J., SACKETT, W. M.: Kinetic isotope effects in the thermal cracking of neopentane. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 811—820 (1969).
- FRIEDMAN, G. M.: Early diagenesis and lithification in carbonate sediments. *J. Sediment. Petrol.* **34**, 777—813 (1964).
- FRIEDMAN, I.: Deuterium content of natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **4**, 89 (1953).
- FRIEDMAN, I.: Water in tektites. *Proc. 2nd Conf. on Nuclear Processes in Geologic Settings* (1955), p. 1.
- FRIEDMAN, I., SMITH, R. L.: The deuterium content of water in some volcanic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* **15**, 218—228 (1958).

FRIEDMAN, I., MACHTA, L., SOLLER, R.: Water vapor exchange between a water droplet and its environment. *J. Geophys. Res.* **67**, 2761—2766 (1962).

FRIEDMAN, I., HALL, W. A.: Fractionation of O^{18}/O^{16} between coexisting calcite and dolomite. *J. Geol.* **71**, 238—243 (1963).

FRIEDMAN, I., REDFIELD, A. C., SCHOEN, B., HARRIS, J.: The variation in the deuterium content of natural waters in the hydrologic cycle. *Rev. Geophys.* **2**, 177—224 (1964).

FRIEDMAN, I., O'NEIL, J. R., ADAMI, L. H., GLEASON, J. D., HARDCASTLE, K.: Water, hydrogen, deuterium, carbon, carbon-13, and oxygen-18 content of selected lunar material. *Science* **167**, 538—540 (1970).

FRIEDMAN, I., IRSA, A. P.: Variations in the isotopic composition of carbon in urban atmospheric carbon dioxide. *Science* **158**, 263—264 (1967).

FRIEDRICH, G., SCHACHNER, D., NIELSEN, H.: S-Isotopenuntersuchungen an Sulfiden aus dem Erzvorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 683 (1964).

FRIEDRICHSEN, H.: Oxygen isotope fractionation between coexisting minerals of the Grimstad granite. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1**, 26 (1971).

FRITZ, P.: The oxygen and carbon isotopic composition of carbonates from the Pine Point lead-zinc ore deposits. *Econ. Geol.* **64**, 733 (1969).

FRITZ, P., SMITH, D. G. W.: The isotopic composition of secondary dolomites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 1161 (1970).

FRITZ, P.: Geochemical characteristics of dolomites and the ^{18}O -content of Middle Devonian oceans. *Earth Planet. Sci. Letters* **11**, 277 (1971).

GALIMOV, E. M., GRINENKO, U. A.: The effect of leaching under surface conditions on the isotopic composition of carbon in secondary calcite. *Geochemistry* **1**, 79—82 (1965).

GARLICK, G. D.: Oxygen isotope fractionation in igneous rocks. *Earth Planet. Sci. Letters* **1**, 361 (1966).

GARLICK, G. D.: The stable isotopes of oxygen. In: WIDEPHOHL, K. H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*, 8B. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1969.

GARLICK, G. D., EPSTEIN, S.: The isotopic composition of oxygen and carbon in hydrothermal minerals at Butte, Montana. *Econ. Geol.* **61**, 1325 (1966).

GARLICK, G. D., EPSTEIN, S.: Oxygen isotope ratios in coexisting minerals of regionally metamorphosed rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 181 (1967).

GAVELIN, S.: Variations in isotopic composition of carbon from metamorphic rocks in Northern Sweden and their geological significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**, 297—314 (1957).

GAVELIN, S., PARVEL, A., RYHAGE, R.: Sulfur isotope fractionation in sulfur mineralisation. *Econ. Geol.* **55**, 510—530 (1960).

GEHLEN, K. VON: Schwefel-Isotope und die Genese von Erzlagerstätten. *Geol. Rundschau* **55**, 178—196 (1965).

GEHLEN, K. VON, NIELSEN, H., RICKE, W.: S-Isotopen-Verhältnisse in Baryt und Sulfiden aus hydrothermalen Gängen.

1971. 2. 27. 16. 11. 11.

1967.

2

1971. 2. 27. 16. 11. 11.

1971.

1971.

hum.

1971. 2. 27. 16. 11. 11.

ha

0

B.8—1971. 2. 27. 16. 11. 11.

1971. 2. 27. 16. 11. 11.

1971. 2. 27. 16. 11. 11.

- GRADSTAJN, E., SALOMÉ, M., YANTV, A., ŽERNAS, R.: Isotopic analysis of lithium in the Holbrook meteorite and in terrestrial samples with a sputtering ion source mass spectrometer. *Earth Planet. Sci. Letters* 3, 387 (1968).
- GREIG, J. A., BAAÏSGAARD, H., CUMMING, G. L., FOLINSBEE, R. E., KROUSE, H. R., OHMOTO, H., SASAKI, A., SMEJKAL, V.: Lead and sulphur isotopes of the Irish base metal mines in Carboniferous carbonate host rocks. *Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue* 2, 84—92 (1971).
- GROOTENBOER, J., SCHWARZ, H. P.: Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sulfide minerals. *Earth Planet. Sci. Letters* 7, 162—166 (1969).
- GROSS, M. G.: Variations in the O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} ratios of diagenetically altered limestones in the Bermuda Islands. *J. Geol.* 72, 170 (1964).
- GROSS, M. G., TRACEY, J. I.: Oxygen and carbon isotopic composition of limestones and dolomites, Bikini and Eniwetok Atolls. *Science* 151, 1082 (1966).
- GROSS, W. H., THODE, H. G.: Ore and the source of acid intrusives using sulfur isotopes. *Econ. Geol.* 60, 576—589 (1965).
- HAHN-WEINHEIMER, P.: Boron and carbon content of basic and intermediate metamorphites of the Munchberg gneiss massif and their C^{12}/C^{13} ratios. *Inter. Geol. Congr., Rept 21st Session, Copenhagen 1960, part* 13, 431—442 (1960).
- HAHN-WEINHEIMER, P.: Die isotopische Verteilung von Kohlenstoff und Schwefel in Marmor und anderen Metamorphiten. *Geol. Rundschau* 55, 197—208 (1966).
- HALL, W. E., FRIEDMAN, I.: Oxygen and carbon isotopic composition of ore and host rock of selected Mississippi Valley deposits. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper* 650-C, C-140 to C-148 (1969).
- HARRISON, A. G., THODE, H. G.: The kinetic isotope effect in the chemical reduction of sulphate. *Faraday Soc. Trans.* 53, 1648—1651 (1957a).
- HARRISON, A. G., THODE, H. G.: Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. *Faraday Soc. Trans.* 54, 84—92 (1957b).
- HARRISON, A. G., THODE, H. G.: Sulphur isotope abundances in hydrocarbons and source rocks of Uinta Basin, Utah. *Eur. Am. Ass. Petrol. Geologists* 42, 2642 (1958).
- HARTECK, P., SUËSS, H.: Der Deuteriumgehalt des freien Wasserstoffs in der Erdatmosphäre. *Naturwissenschaften* 36, 218 (1949).
- HARTMANN, M., NIELSEN, H.: $\delta^{34}S$ -Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofile aus der westlichen Ostsee. *Geol. Rundschau* 58, 621—655 (1969).
- HENDY, C. H.: The isotopic geochemistry of speleothems. I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 801 (1971).
- HENDY, C. H., WILSON, A. T.: Palaeoclimatic data from speleothems. *Nature* 216, 48 (1968).
- HINTENBERGER, H.: Precision determinations of isotope abundances. In: *Advances in mass spectrometry* 3, 517 (1966).
- HIRT, B., EPSTEIN, S.: Die Isotopenzusammensetzung von natürlichem Calcium. *Helv. Phys. Acta* 37, 179 (1964).
- HODGSON, W. A.: Carbon and oxygen isotope ratios in diagenetic carbonates from marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 30, 1223—1233 (1966).
- HOEFS, J.: Ein Beitrag zur Geochemie des Kohlenstoffs in magmatischen und metamorphen Gesteinen. *Geochim. Cosmochim. Acta* 29, 399 (1965).

- HOEFS, J.: Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen an Karbonatkonglomeraten und umgebendem Gestein. *Contr. Mineral. Petro.* **27**, 66—79 (1970).
- HOEFS, J.: Carbon isotope composition of igneous rocks. (unpublished manuscript) (1972).
- HOEFS, J., SCHIDLÓWSKI, M.: Carbon isotope composition of carbonaceous matter from the Precambrian of the Witwatersrand system. *Science* **155**, 1096 (1967).
- HOEFS, J., GRAESER, S.: Schwefelisotopenuntersuchungen an Sulfiden und Sulfosalzen des Binnatales. *Contr. Mineral. Petro.* **17**, 165—172 (1968).
- HOEFS, J., EPSTEIN, S.: O^{18}/O^{16} ratios of minerals from migmatites, Rapakivi granites and orbicular rocks. *Lithos* **2**, 1—8 (1969).
- HOERING, T.: Variations in nitrogen-15 abundance in naturally occurring substances. *Science* **122**, 1233 (1955).
- HOERING, T.: Variations in the nitrogen isotope abundance. *Proc. 2nd Conf. Nucl. Processes in Geologic Settings*, p. 83 (1956).
- HOERING, T.: The isotopic composition of the ammonia and the nitrate ion in rain water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**, 97 (1957).
- HOERING, T.: The carbon isotope effect in the synthesis of diamond. *Carnegie Inst. Wash. Geophys. Lab. Yearbook 1960—61*, 204 (1961).
- HOERING, T., MOORE, H. E.: The isotopic composition of the nitrogen in natural gases and associated crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **13**, 225 (1958).
- HOERING, T. C., PARKER, P. L.: The geochemistry of the stable isotopes of chlorine. *Geochim. Cosmochim. Acta* **23**, 186 (1961).
- HOLSER, W. T., KAPLAN, J. R.: Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chem. Geol.* **1**, 93—135 (1966).
- HULSTON, J. R., McCABE, W. J.: Mass spectrometer measurements in the thermal areas of New Zealand. Part II: Carbon isotopic ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 398—410 (1962).
- HULSTON, J. R., THODE, H. G.: Variations in the S^{33} , S^{34} and S^{36} contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. *J. Geophys. Res.* **70**, 3475 (1965).
- INGHRAM, M. G., HAYDEN, R. J.: A handbook on mass spectroscopy. Nuclear Science Series Report 14, Nat. Acad. Sci.-Nat. Res. Council 1954.
- JAMES, H. L., CLAYTON, R. N.: Oxygen isotope fractionation in metamorphosed iron formations of the Lake Superior region, and in other iron-rich rocks. In: *Petrologic studies (BUDDINGTON Volume)*. *Geol. Soc. Am.* **1962**, 217—239.
- JENSEN, M. L.: Sulfur isotopes and mineral paragenesis. *Econ. Geol.* **52**, 269 (1957).
- JENSEN, M. L.: Sulfur isotopes and the origin of sand-stone-type uranium deposits. *Econ. Geol.* **53**, 598—616 (1958).
- JENSEN, M. L.: Sulfur isotopes and hydrothermal mineral deposits. *Econ. Geol.* **54**, 374 (1959).
- JENSEN, M. L.: Sulfur isotopes and mineral genesis. In: BARNES, H. L. (Ed.): *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York-London: Holt, Rinehart and Winston Inc. 1967.
- JENSEN, M. L., NAKAI, N.: Sources and isotopic composition of atmospheric sulfur. *Science* **134**, 2102 (1961).
- JENSEN, M. L., NAKAI, N.: Sulfur isotope meteorite standards, results and recommendations. In: *Biogeochemistry of sulfur isotopes*, NSF Symposium Volume, ed. by M. L. JENSEN, p. 31—35 (1962).
- JONES, G. E., STARKEY, R. L.: Fractionation of stable isotopes of sulfur by microorganisms and their role in deposition of native sulfur. *Appl. Microbiol.* **5**, 111 (1957).

- KAJIWARA, Y.: Sulfur isotope study of the Kuroko-ores of the Sha Kanai No. 1 deposits, Akita Prefecture, Japan. *Geochem. J.* **4**, 157 (1971).
- KAJIWARA, Y., KROUSE, H. R., SASAKI, A.: Experimental study of sulfur isotope fractionation between coexistent sulfide minerals. *Earth Planet. Sci. Letters* **7**, 271—277 (1969).
- KAJIWARA, Y., KROUSE, H. R.: Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. *Can. J. Earth Sci.* **8**, 1397—1408 (1971).
- KAPLAN, I. R., RAFTER, T. A., HULSTON, J. R.: Sulphur isotope variations in nature. VIII: Application to some biogeochemical problems. *N.Z.J. Sci.* **3**, 338—361 (1960).
- KAPLAN, I. R., EMERY, K. O., RITTENBERG, S. C.: The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments of Southern California. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 297—331 (1963).
- KAPLAN, I. R., RITTENBERG, S. C.: Carbon isotope fractionation during metabolism of lactate by *Desulfovibrio desulfuricans*. *J. Gen. Microbiol.* **34**, 213 (1964).
- KAPLAN, I. R., HULSTON, J. R.: The isotopic abundance and content of sulfur in meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **30**, 479—496 (1966).
- KAPLAN, I. R., SMITH, J. W.: Concentration and isotopic composition of carbon and sulfur in Apollo 11 lunar samples. *Science* **167**, 541 (1970).
- KAPLAN, I. R., PETROWSKI, C.: Carbon and sulfur isotope studies on Apollo 12 lunar samples. *Proc. Second Lunar Sci. Conf.* Vol. 2, 1397—1406. Massachusetts: M.I.T. Press 1971.
- KATZ, J. J., CRESPI, H. L.: Deuterated organisms: cultivation and uses. *Science* **151**, 1187 (1966).
- KEELING, C. D.: The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in rural areas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **13**, 322 (1958).
- KEELING, C. D.: The concentration and isotopic abundances of CO₂ in the atmosphere. *Tellus* **2**, 200—203 (1960).
- KEELING, C. D.: The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air. *Geochim. Cosmochim. Acta* **24**, 277 (1961).
- KEL, K.: Meteorite composition. In: *Handbook of Geochemistry I*. Editor: K. H. WEDEPOHL. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1969.
- KETH, M. L., ANDERSON, G. M.: Radiocarbon dating - - fictitious results with mollusk shells. *Science* **141**, 634—637 (1963).
- KETH, M. L., WEBER, J. N.: Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1787 (1964).
- KETH, M. L., ANDERSON, G. M., EICHLER, R.: Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh-water environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1757 (1964).
- KEMP, A. L. W., THODE, H. G.: The mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotopic fractionation studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 71—91 (1968).
- KOKUDA, N., MAYEDA, T., UREY, H. C.: Deuterium content of minerals, rocks and liquid inclusion from rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **21**, 247—256 (1961).
- KRANKOWSKY, D., MÜLLER, O.: Isotopenhäufigkeit und Konzentration des Lithium in Steinmeteoriten. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1625 (1964).
- KRANKOWSKY, D., MÜLLER, O.: Isotopic composition and abundance of lithium in meteoritic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 1833 (1967).
- KRICHEVSKY, M. I., SESLER, F. D., FRIEDMAN, I., NEWELL, M.: Deuterium fractionation during molecular H₂ formation in a marine pseudomonad. *J. Biol. Chem.* **236**, 2520 (1961).

- KROOPNICK, P., CRAIG, H.: Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation. *Science* **175**, 54 (1972).
- KROUSE, H. R., THODE, H. G.: Thermodynamic properties and geochemistry of isotopic compounds of selenium. *Can. J. Chem.* **40**, 367—375 (1962).
- KROUSE, H. R., MODZELESKI, V. F.: C^{13}/C^{12} abundances in components of carbonaceous chondrites and terrestrial samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 459—474 (1970).
- KUKHARENKO, A. A., DONTSOVA, E. I.: A contribution to the problem of the genesis of carbonatites. *Econ. Geol., USSR* **1**, 31—46 (1964).
- KUEP, J. L., ALT, W. U., FEBLY, H. W.: Sulphur isotope abundances in sulphide minerals. *Econ. Geol.* **51**, 139 (1956).
- LANDERGREN, S.: The content of ^{13}C in the graphite-bearing magnetite ores and associated carbonate rocks in the Norberg mining district, Central Sweden. *Geol. Foren. Stockholm Forh.* **83**, 151 (1961).
- LANE, G. A., DOLE, M.: Fractionation of oxygen isotopes during respiration. *Science* **123**, 574 (1956).
- LANCELOT, J., SARAZIN, G., ALLEGRE, C. J.: Composition isotopique du plomb et du soufre des galènes liées aux formations sédimentaires. Interprétations géologiques et géophysiques. *Contr. Mineral. Petrol.* **32**, 315 (1971).
- LAWRENCE, J. R., TAYLOR, H. P.: Utilization of δD and $\delta^{18}O$ of ancient kaolinites to determine δD and $\delta^{18}O$ of ancient meteoric waters. GSA meeting 1970, abstracts p 605.
- LAWRENCE, J. R., TAYLOR, H. P.: Deuterium and oxygen-correlation: Clay minerals and hydroxides in Quaternary soils compared to meteoric waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 993 (1971).
- LEBEDEV, V. I., PROKOF'YEV, L. M., KIRILLOV, TARASOV, A. V.: Potassium isotope ratios in micas. *Geochemistry* **1966**, 1003.
- LEHMANN, W. J., SHAPIRO, I.: Isotopic composition of beryll and its atomic weight. *Nature* **183**, 1324 (1959).
- LETOLLE, R.: Observations sur la composition isotopique du potassium de certaines roches. *Compt. Rend.* **254**, 2205 (1962).
- LETOLLE, R.: Sur l'abondance relative de l'isotope-41 du potassium suivant son origine géologique. *Compt. Rend.* **257**, 3996 (1963).
- LETOLLE, R.: Sur la composition isotopique du calcium des échantillons naturels. *Earth Planet. Sci. Letters* **5**, 207 (1968).
- LLOYD, M. R.: Variations in the oxygen and carbon isotope ratios of Florida Bay mollusks and their environmental significance. *J. Geol.* **72**, 84 (1964).
- LLOYD, R. M.: Oxygen-18 composition of oceanic sulfate. *Science* **156**, 56—59 (1967).
- LLOYD, R. M.: Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. *J. Geophys. Res.* **73**, 6099—6110 (1968).
- LONGINELLI, A.: Oxygen isotope composition of orthophosphate from shells of living marine organisms. *Nature* **207**, 716 (1965).
- LONGINELLI, A.: Ratios of O-18/O-16 in phosphate and carbonate from living and fossil marine organisms. *Nature* **211**, 923 (1966).
- LONGINELLI, A., TONGIORGLI, E.: Oxygen isotopic composition of some right- and left-coiled foraminifera. *Science* **144**, 1004 (1964).
- LONGINELLI, A., CRAIG, H.: Oxygen-18 variations in sulfate ions in sea-water and saline lakes. *Science* **146**, 56—59 (1967).
- LONGINELLI, A., NUTI, S.: Oxygen-isotope ratios in phosphate from fossil marine organisms. *Science* **160**, 879—882 (1968a).

- LONGINELLI, A., NUTI, S.: Oxygen isotopic composition of phosphorites from marine formations. *Earth Planet. Sci. Letters* **5**, 13—16 (1968b).
- LONGINELLI, A., CORTECCI, G.: Isotopic abundance of oxygen and sulfur in sulfate ions from river water. *Earth Planet. Sci. Letters* **7**, 376—380 (1970).
- LORIUS, C., MERLIVAT, L., HAGEMANN, R.: Variation in the mean deuterium content of precipitations in Antarctica. *J. Geophys. Res.* **74**, 7027 (1969).
- LOWENSTAM, H. A.: Mineralogy, O-18/O-16 ratios, and strontium and magnesium contents of recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the oceans. *J. Geol.* **69**, 241 (1961).
- LUSK, J., CROCKET, J. H.: Sulfur isotope fractionation in coexisting sulfides from the Heath Steele B-1 Orebody, New Brunswick, Canada. *Econ. Geol.* **64**, 147—155 (1969).
- MACNAMARA, J., THODE, H. G.: Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoritic sulphur. *Phys. Rev.* **78**, 307 (1950).
- MATSUBISA, Y., HONMA, H., MATSUBAYA, O., SAKAI, H.: Oxygen isotopic study of the Cretaceous granitic rocks in Japan. *Contr. Mineral. Petrol.* **37**, 65—74 (1972).
- MAUGER, R. J., LIVINGSTON, D. F., JENSEN, M. L., DAMON, P. F.: Sulfur and initial strontium isotopic investigations of basin and range intermediate rocks. *Am. Geophys. Union, 48th Annual Meet., Program* 254 (1967).
- MAY, F., FREUND, W., MÜLLER, E. P., DOSTAL, K. P.: Modellversuche über Isotopenfraktionierung von Erdgaskomponenten während der Migration. *Z. Angew. Geol.* **14**, 376 (1968).
- MAYNE, K. I.: Natural variations in the nitrogen isotope abundance ratio in igneous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**, 185 (1957).
- MC CREA, J. M.: The isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* **18**, 849 (1950).
- MCDOWELL, C. A.: *Mass Spectrometry*. New York: McGraw Hill Book Co. 1963.
- MCMULLEN, C. C., CRAGG, C. B., THODE, H. G.: Absolute ratio of ¹¹B/¹⁰B in Searles Lake borax. *Geochim. Cosmochim. Acta* **23**, 147 (1961).
- MEKHITTYEVA, V. I., PANKINA, G. R.: Isotopic composition of sulfur in aquatic plants and dissolved sulfates. *Geochemistry* **5**, 624—627 (1968).
- MELANDER, L.: *Isotope effects on reaction rates*. New York: Ronald Press Co. 1960.
- MELTON, C. E., GILPATRICK, L. O., BALDOCK, R., HEALY, R. M.: Improved techniques for the isotopic determination of boron on the mass spectrometer. *Anal. Chem.* **28**, 1049 (1956).
- MIZUTANI, Y., RAFTER, T. A.: Oxygen isotopic composition of sulphates. III.: Oxygen isotopic fractionation in the bisulphate ion-water system. *N.Z.J. Sci.* **12**, 54—59 (1969 a).
- MIZUTANI, Y., RAFTER, T. A.: Bacterial fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulphate and in the oxidation of sulphur. *N.Z.J. Sci.* **12**, 60—68 (1969 b).
- MIZUTANI, Y., RAFTER, T. A.: Isotopic composition of sulphate in rain water, Gracefield, New Zealand. *N.Z.J. Sci.* **12**, 69—80 (1969 c).
- MONSTER, J., ANDERS, E., THODE, H. G.: ³⁴S/³²S ratios for the different forms of sulphur in the Orgueil meteorite and their mode of formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 773—781 (1965).
- MOORE, G. W.: Speleothem — A new cave term. *Nat. Speleol. Soc. News* **10** (6), 2 (1952).
- MORTON, R. D., CATANZARO, E. J.: Stable chlorine isotope abundances in apatites from Odegardens Verk, Norway. *Norsk Geol. Tidsskr.* **44**, 307 (1964).

- MÜLLER, G., NIELSEN, H., HOEFS, J.: Schwefel-Isotopen-Untersuchungen an Evaporiten der Kreuzbacher Gruppe. *Geol. Paläont. Monatsh.* **12**, 745 (1966).
- MÜNNICH, K. O., VOGEL, J. C.: Untersuchungen an pluvialen Wässern der Ost-Sahara. *Geol. Rundschau* **52**, 611 (1962).
- MURATA, K. J., FRIEDMAN, I., MADSEN, B. M.: Carbon-13 rich diagenetic carbonates in Miocene formations of California and Oregon. *Science* **156**, 1484—1486 (1967).
- MURPHEY, B. F., NIER, A. O.: Variations in the relative abundance of the carbon isotopes. *Phys. Rev.* **59**, 771 (1941).
- NAKAI, N.: Carbon isotope fractionation of natural gas in Japan. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* **8**, 174 (1960).
- NAKAI, N., JENSEN, M. L.: Biogeochemistry of sulfur isotopes. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* **8**, 181 (1960).
- NAKAI, N., JENSEN, M. L.: The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1893—1912 (1964).
- NAKAI, N., JENSEN, M. L.: Sources of atmospheric sulfur compounds. *Geochemical J.* **1**, 199—210 (1967).
- NAUGHTON, J. J., TERADA, K.: Effect of eruption of Hawaiian volcanoes on the composition and carbon isotope content of associated volcanic and fumarolic gases. *Science* **120**, 580 (1954).
- NIELSEN, H.: S-Isotope im marinen Kreislauf und das $\delta^{34}\text{S}$ der früheren Meere. *Geol. Rundschau* **55**, 160 (1965).
- NIELSEN, H.: Schwefel-Isotopenverhältnisse aus St. Andreasberg und anderen Erzvorkommen des Harzes. *N. Jb. Miner. Abh. (Rose Festband)*, **109**, 289 (1968 a).
- NIELSEN, H.: Data handling in precision isotope research. *Advan. Mass Spectr.* **4**, 267 (1968 b).
- NIELSEN, H.: Sulphur isotopes and the formation of evaporite deposits. In: *Proc. Geology of saline deposits*, Hannover (1968 c).
- NIELSEN, H.: Über den Fraktionierungsfaktor der bakteriellen Sulfatreduktion. *Isotope titles (in press)* (1972 a).
- NIELSEN, H.: Altersmäßige Zuordnung von Evaporiten und Solen auf Grund der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte. *Isotope titles (in press)* (1972 b).
- NIELSEN, H., RICKE, W.: S-Isotopenverhältnisse von Evaporiten aus Deutschland. Ein Beitrag zur Kenntnis von $\delta^{34}\text{S}$ im Meerwasser-Sulfat. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 577 (1964).
- NIER, A. O.: A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. *Phys. Rev.* **77**, 789 (1950).
- NIER, A. O., GULBRANSEN, E. A.: Variations in the relative abundance of the carbon isotopes. *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 697 (1939).
- NIER, A. O., NEY, E. P., INGRAM, M. G.: A null method for the comparison of two ion currents in a mass spectrometer. *Rev. Sci. Instr.* **18**, 294 (1947).
- NORTROP, D. A., CLAYTON, R. N.: Oxygen isotope fractionations in systems containing dolomite. *J. Geol.* **74**, 174—196 (1966).
- OANA, S., DEEVEY, E. S.: Carbon-13 in lake waters and its possible bearing on paleolimnology. *Am. J. Sci.* **258A**, 253—272 (1960).
- OHMOTO, H.: Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.* **67**, 551—578 (1972).
- OHMOTO, H., RYE, R. O.: The Bluebell Mine, British Columbia, I. Mineralogy, paragenesis, fluid inclusions and the isotopes of hydrogen, oxygen and carbon. *Econ. Geol.* **65**, 417—437 (1970).
- O'NEIL, J. R.: Hydrogen and oxygen isotopic fractionation between ice and water. *J. Phys. Chem.* **72**, 3683 (1968).

- O'NEIL, J. R., CLAYTON, R. N.: Oxygen isotope geothermometry. In: *Isotope and cosmic chemistry*. Amsterdam: North Holland Publ. Co. 1964.
- O'NEIL, J. R., EPSTEIN, S.: A method for oxygen isotope analysis of milligram quantities of water and some of its applications. *J. Geophys. Res.* **71**, 4955—4961 (1966a).
- O'NEIL, J. R., EPSTEIN, S.: Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite-CO₂. *Science* **152**, 198—201 (1966b).
- O'NEIL, J. R., TAYLOR, H. P.: Oxygen isotope equilibrium between muscovite and water. *Trans. Am. Geophys. Union* **47**, 212 (1966).
- O'NEIL, J. R., TAYLOR, H. P.: The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. *Am. Mineralogist* **52**, 1414 (1967).
- O'NEIL, J. R., HEDGE, C. E., JACKSON, E. D.: Isotopic investigations of xenoliths and host basalts from the Honolulu volcanic series. *Earth Planet. Sci. Letters* **8**, 253 (1970).
- ONUMA, N., CLAYTON, R. N., MAYEDA, T. K.: Oxygen isotope fractionation between minerals and an estimate of the temperature of formation. *Science* **167**, 536—538 (1970).
- ONUMA, N., CLAYTON, R. N., MAYEDA, T. K.: Oxygen isotope temperatures of "equilibrated" ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 157 (1972a).
- ONUMA, N., CLAYTON, R. N., MAYEDA, T. K.: Oxygen isotope cosmo thermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 169 (1972b).
- OSTLUND, C.: Isotopic composition of sulfur in precipitation and sea water. *Tellus* **11**, 478—480 (1959).
- OWEN, H. R., SCHAEFER, O. A.: The isotopic abundance of chlorine from various sources. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2608 (1955).
- PANKINA, R. G., MEKHIYEVA, V. L.: The isotopic composition of sulfur in the hydrogen sulfide of natural gas of the Bobrikevo Zone in the Volga-Urals Region. *Geochemistry* **1964**, 853.
- PARK, R., EPSTEIN, S.: Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **21**, 110 (1960).
- PARKER, P. L.: The biogeochemistry of the stable isotopes of carbon in a marine bay. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1155 (1964).
- PARWEL, A., UBISCH, H. VON, WICKMAN, F. E.: On the variations in the relative abundance of boron isotopes in nature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **10**, 185 (1956).
- PARWEL, A., RYHAGE, R., WICKMAN, F. E.: Natural variations in the relative abundances of the nitrogen isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **11**, 163 (1957).
- PERRY, E. C.: The oxygen isotope chemistry of ancient cherts. *Earth Planet. Sci. Letters* **3**, 62 (1967).
- PERRY, E. C., BONNICHSEN, B.: Quartz and magnetite: Oxygen-18/oxygen-16 fractionation in metamorphosed Biwabik Iron Formation. *Science* **153**, 528 (1966).
- PICCIOTTO, E., DE MAERE, X., FRIEDMAN, I.: Isotopic composition and temperature of formation of Antarctic snows. *Nature* **187**, 857 (1960).
- PILOT, J., RÖSLER, H. J., MÜLLER, P.: Zur geochemischen Entwicklung des Meerwassers und mariner Sedimente im Phanerozoikum mittels Untersuchungen von S-, O- und C-Isotopen. *Neue Bergbautechnik* **2**, 161 (1972).
- PINCKNEY, O. M., RAFTER, T. A.: Fractionation of sulfur isotopes during ore-deposition in the Upper Mississippi Valley Zinc-Lead District. *Econ. Geol.* **67**, 315 (1972).

- PINCKNEY, O. M., RYE, R. O.: Variation of O^{18}/O^{16} , C^{13}/C^{12} , texture and mineralogy in altered limestone in the Hill Mine, Cave-in-District, Illinois. *Econ. Geol.* 67, 1—18 (1972).
- PINUS, G. V.: Heavy oxygen isotope of the olivine from the ultramafic rocks as indicator of their genesis. *J. Geophys. Res.* 76, 1339 (1971).
- POSCHENRIEDER, W. P., HERZOG, R. F., BARRINGTON, A. E.: The relative abundance of the lithium isotopes in the Holbrook meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 29, 1193 (1965).
- PUCHELT, H., KULLERUD, G.: Sulfur isotope fractionation in the Pb-S system. *Earth Planet. Sci. Letters* 7, 301 (1970).
- PUCHELT, H., HOEFS, J., NIELSEN, H.: Sulfur isotope investigations of the Aegean volcanoes. *Acta of the I. Intern. Sci. Congress on the Volcano of Thera*, p. 303, 1971 a.
- PUCHELT, H., SABELS, B. R., HOERING, T. C.: Preparation of sulfur hexafluoride for isotope geochemical analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 625 (1971b).
- RABINOWITZ, E. I.: *Photosynthesis and related processes*, Vol. 1, p. 10. New York: Interscience 1945.
- RAFTER, T. A.: Sulphur isotopic variations in nature. — Part 1 — The preparation of sulphur dioxide for mass spectrometer examination. *N.Z.J. Sci. Tech.* B 38, 849 (1957).
- RAFTER, T. A.: Recent sulphur isotope measurements on a variety of specimens examined in New Zealand. *Bull. Volcan.* 28, 3—20 (1965).
- RAFTER, T. A., WILSON, S. H., SHILTON, B. W.: Sulphur isotopic variations in nature. Part 5: Sulphur isotopic variations in New Zealand geothermal borewaters. *N.Z.J. Sci.* 1, 103 (1958 a).
- RAFTER, T. A., WILSON, S. H., SHILTON, B. W.: Sulphur isotopic variations in nature. Part 6: Sulphur isotopic measurements on the discharge from fumaroles on White Island. *N.Z.J. Sci.* 1, 154 (1958 b).
- RAFTER, T. A., MIZUTANI, Y.: Oxygen isotopic composition of sulphates, part 2: Preliminary results on oxygen isotopic variation in sulphates and relationship to their environment and to their $\delta^{34}S$ values. *N.Z.J. Sci.* 10, 816—840 (1967).
- RANKAMA, K.: *Isotope geology*. London: Pergamon Press 1954.
- RANKAMA, K.: *Progress in isotope geology*. New York: Interscience Publ. 1963.
- REDFIELD, A. C., FRIEDMAN, I.: Factors affecting the distribution of deuterium in the ocean. In: *Symposium on marine geochemistry*, Univers. of Rhode Island, Occasional Publication 3, 149—168 (1965).
- REES, C. E.: The sulphur isotope balance of the ocean: an improved model. *Earth Planet. Sci. Letters* 7, 366—370 (1970).
- REUTER, J. H., EPSTEIN, S., TAYLOR, H. P.: O^{18}/O^{16} ratios of some chondritic meteorites and terrestrial ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 29, 481—488 (1965).
- REX, R. W., SYERS, J. K., JACKSON, M. L., CLAYTON, R. N.: Eolian origin of quartz in soils of Hawaiian Islands and in the Pacific pelagic sediments. *Science* 163, 277 (1969).
- REYNOLDS, J. H., VERHOOGEN, J.: Natural variations in the isotopic constitution of silicon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 3, 224 (1953).
- RICKE, W.: Präparation von Schwefeldioxid zur massenspektrometrischen Bestimmung des S-Isotopenverhältnisses in natürlichen S-Verbindungen. *Z. Anal. Chemie* 199, 401 (1964).
- RIECK, G. R.: *Einführung in die Massenspektroskopie*. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1956.
- RITTENBERG, D.: The effect of isotopic substitution on the living cell. *J. Chem. Phys.* 60, 318 (1963).

- ROGINSKI, S.S.: Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1962.
- RONOV, A. B.: Organic carbon in sedimentary rocks (in relation to the presence of petroleum). *Geochemistry* 1959, 510—536.
- RONOV, A. B.: Probable changes in the composition of seawater during the course of geologic time. *Sedimentology* 10, 25 (1968).
- RONOV, A. B., MIGDISOV, A. A.: Geochemical history of the crystalline basement and the sedimentary cover of the Russian and North American platforms. *Sedimentology* 16, 137 (1971).
- ROSENFELD, W., SILVERMAN, S.: Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane. *Science* 130, 1658 (1959).
- ROBERTSON, D. K., CUMMING, G. I.: Lead- and sulfur-isotope ratios from the Great Slave Lake area, Canada. *Can. J. Earth Sci.* 5, 1269 (1968).
- RÜSLER, H. J., PILOI, J., HARZER, D., KRÜGER, P.: Isotopengeochemische Untersuchungen (O, S, C) an Salinar- und Sapropelsedimenten Mitteleuropas. 23. International Geological Congress, Vol. 6, 89 (1968).
- RYE, R. O.: The carbon, hydrogen and oxygen isotopic composition of the hydrothermal fluids responsible for the lead-zinc deposits at Providencia, Zacatecas, Mexico. *Econ. Geol.* 61, 1399—1427 (1966).
- RYE, R. O., O'NEIL, J. R.: The O^{18} content of water in primary fluid inclusions from Providencia, North Central Mexico. *Econ. Geol.* 63, 232—238 (1968).
- RYE, R. O., CZAMANSKE, G. K.: Experimental determination of sphalerite-galena sulfur isotope fractionation and application to the ores at Providencia, Mexico. GSA meeting, program (1969).
- RYZNAR, G., CAMPBELL, F. A., KROUSE, H. R.: Sulfur isotopes and the origin of the Quermont ore body. *Econ. Geol.* 62, 664—678 (1967).
- SACKETT, W. M.: Carbon isotope composition of natural methane occurrences. *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.* 52, 853 (1968).
- SACKETT, W. M., THOMPSON, R. R.: Isotopic organic carbon composition of recent continental derived clastic sediments of Eastern Gulf Coast, Gulf of Mexico. *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.* 47, 525 (1963).
- SACKETT, W. M., ECKELMANN, W. R., BENDER, M. L., BE, A. W.: Temperature dependence of carbon isotope composition in marine plankton and sediments. *Science* 148, 235 (1965).
- SACKETT, W. M., MOORE, W. S.: Isotopic variations of dissolved inorganic carbon. *Chem. Geol.* 1, 323—328 (1966).
- SAKAI, H.: Fractionation of sulphur isotopes in nature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 12, 150 (1957).
- SAKAI, H.: Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochemical J.* 2, 29—49 (1968).
- SAKAI, H., NAGASAWA, H.: Fractionation of sulfur isotopes in volcanic gases. *Geochim. Cosmochim. Acta* 15, 32 (1958).
- SALOMONS, W.: Isotope fractionation between galena and pyrite and between pyrite and elemental sulfur. *Earth Planet. Sci. Letters* 11, 236 (1971).
- SANGSTER, D. F.: Relative sulphur isotope abundances of ancient seas and stratabound sulphide deposits. *Geol. Ass. Can. Proc.* 19, 79—91 (1968).
- SASAKI, A.: Sulphur isotope study of the Muskox intrusion, District of Mackenzie. *Geol. Survey Canada, Paper* 68—46 (1969).
- SASAKI, A.: Seawater sulfate as a possible determinant for sulfur isotopic compositions of some stratabound sulfide ores. *Geochem. J.* 4, 41 (1970).
- SASAKI, A., KROUSE, H. R.: Sulfur isotopes and the Pine Point lead-zinc mineralization. *Econ. Geol.* 64, 718—730 (1969).

- SAVIN, S. M., EPSTEIN, S.: The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 25—42 (1970a).
- SAVIN, S. M., EPSTEIN, S.: The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 43—64 (1970b).
- SAVIN, S. M., EPSTEIN, S.: The oxygen isotopic compositions of coarse grained sedimentary rocks and minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 323—329 (1970c).
- SCALAN, R. C.: Ph. D. Thesis, University of Arkansas 1957.
- SCHIEGL, W. E., VOGEL, J. C.: Deuterium content of organic matter. *Earth Planet. Sci. Letters* **7**, 307—313 (1970).
- SCHILLER, W. R., GEHLEN, K. VON, NIELSEN, H.: Hydrothermal exchange and fractionation of sulfur isotopes in synthesized ZnS and PbS. *Econ. Geol.* **65**, 350 (1970).
- SCHOEN, R., RYE, R. O.: Sulfur isotope distribution in solfataras, Yellowstone National Park. *Science* **170**, 1002 (1970).
- SCHNEIDER, A.: The sulfur isotope composition of basaltic rocks. *Contr. Mineral. Petrol.* **24**, 95 (1970).
- SCHNEIDER, A., NIELSEN, H.: Zur Genese des elementaren Schwefels im Gips von Weenzen. *Contr. Mineral. Petrol.* **11**, 705 (1965).
- SCHREINER, G. D. L., VERBEEK, A. A.: Variations in $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ ratio and movement of potassium in granite-shale contact region. *Proc. Roy. Soc. London A* **285**, 423 (1965).
- SCHREINER, G. D. L., WELKE, H. J.: Variations in $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ ratio and movement of potassium in heated and stressed xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 719 (1971).
- SCHWARCZ, H. P.: Oxygen and carbon isotopic fractionation between coexisting calcite and dolomite. *J. Geol.* **74**, 38—48 (1966).
- SCHWARCZ, H. P.: The stable isotopes of carbon. In: WEDEPOHL, K. H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*, 6-B-1. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1969.
- SCHWARCZ, H. P., CLAYTON, R. N.: Oxygen isotope studies of amphibolites. *Can. J. Earth Sci.* **2**, 72—84 (1965).
- SCHWARCZ, H. P., AGYEI, E. K., McMULLEN, C. C.: Boron isotopic fractionation during clay adsorption from sea-water. *Earth Planet. Sci. Letters* **6**, 1—5 (1969).
- SCHWARCZ, H. P., CLAYTON, R. N., MAYEDA, T.: Oxygen isotopic studies of calcareous and pelitic metamorphic rocks, New England. *Bull. Geol. Soc. Am.* **81**, 2299 (1970).
- SENFLE, F. E., BRACKEN, J. T.: Theoretical effect of diffusion on isotopic abundance ratios in rocks and associated fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 61 (1955).
- SHACKLETON, N.: Oxygen isotope analyses and Pleistocene temperatures re-assessed. *Nature* **215**, 15 (1967).
- SHACKLETON, N.: Depth of pelagic foraminifera and isotopic changes in Pleistocene Oceans. *Nature* **218**, 79 (1968).
- SHACKLETON, N.: The last interglacial in marine and terrestrial records. *Proc. Roy. Soc. London B* **174**, 135 (1969).
- SHARMA, I., CLAYTON, R. N.: Measurement of $\text{O}^{17}/\text{O}^{16}$ ratios of total oxygen of carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 1347—1354 (1965).
- SHEPPARD, S. M. F., EPSTEIN, S.: D/H and $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratios of minerals of possible mantle or lower crustal origin. *Earth Planet. Sci. Letters* **9**, 232 (1970).
- SHEPPARD, S. M. F., NIELSEN, R. L., TAYLOR, H. P.: Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from Porphyry Copper deposits. *Econ. Geol.* **64**, 755—777 (1969).

- SHEPPARD, S. M. F., SCHWARCZ, H. P.: Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contr. Mineral. Petrol.* **26**, 161—198 (1970).
- SHEPPARD, S. M. F., NIELSEN, R. L., TAYLOR, H. P.: Hydrogen and oxygen isotope ratios in minerals from Porphyry Copper Deposits. *Econ. Geol.* **66**, 515 (1971).
- SHERGINA, Y. P., SHKURBAIUV, S. S., KAMINSKAYA, A. B.: Relation of boron isotope composition to the magmatic source for basic and ultrabasic intrusions. *Geochemistry* **5**, 936 (1968).
- SHIEH, Y. N., TAYLOR, H. P.: Oxygen and hydrogen isotope studies of contact metamorphism. *Contr. Mineral. Petrol.* **20**, 306—356 (1969a).
- SHIEH, Y. N., TAYLOR, H. P.: Oxygen and carbon isotope studies of contact metamorphism of carbonate rocks. *J. Petrol.* **10**, 307—331 (1969 b).
- SHIEH, Y. N., SCHWARCZ, H. P.: Oxygen isotope studies on some granitic rocks from the Grenville Province of Southeastern Ontario. *Trans. Am. Geophys. Union* **52**, 365 (1971).
- SHIMA, M.: Geochemical study of boron isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 911 (1963).
- SHIMA, M.: The isotopic composition of magnesium in terrestrial samples. *Bull. Chem. Soc. Japan* **37**, 284 (1964).
- SHIMA, M., HONDA, M.: Isotopic abundance of meteoritic lithium. *J. Geophys. Res.* **68**, 2849 (1963).
- SHIMA, M., HONDA, H.: Distribution and isotopic composition of lithium in stone meteorites. *Geochemical J.* **1**, 21 (1966).
- SHIMA, M., GROSS, W. H., THODE, H. G.: Sulfur isotope abundances in basic sills, differentiated granites and meteorites. *J. Geophys. Res.* **68**, 2835—2846 (1963).
- SILVERMAN, S. R.: The isotope geology of oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 26—42 (1951).
- SILVERMAN, S. R.: Investigations of petroleum origin and evolution mechanisms by carbon isotope studies. In: *Isotopic and cosmic chemistry*, p.92. Amsterdam: North Holland Publ. Co. 1964.
- SILVERMAN, S. R.: Carbon isotopic evidence for the role of lipids in petroleum. *J. Am. Oil Chem Soc.* **44**, 691 (1967).
- SILVERMAN, S. R., EPSTEIN, S.: Carbon isotopic compositions of petroleum and other sedimentary organic materials. *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.* **42**, 992 (1958).
- SMITH, B. N., EPSTEIN, S.: Biogeochemistry of the stable isotopes of hydrogen and carbon in salt marsh biota. *Plant. Physiol.* **46**, 738 (1970).
- SMITH, B. N., EPSTEIN, S.: Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants. *Plant. Physiol.* **47**, 380 (1971).
- SMITH, J. W., KAPLAN, I. R.: Endogenous carbon in carbonaceous meteorites. *Science* **167**, 1367 (1970).
- SMITHERINGALE, W. G., JENSEN, M. L.: Sulfur isotopic composition of the Triassic igneous rocks of Eastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 1183—1207 (1963).
- SPAETH, C., HOEFS, J., VEJTER, U.: The isotopic composition of belemnites and related paleotemperatures. *Bull. Geol. Soc. Am.* **82**, 3139 (1971).
- SPEELMAN, E. L., SCHWARCZ, H. P.: Metamorphic sulfur isotope studies in the Haliberton-Madoc Area, Grenville Subprovince, Canada. *Geol. Soc. Am. Ann. Meeting* 1966, 209.
- SPOTTS, J. H., SILVERMAN, S. R.: Organic dolomite from Point Fermin, California. *Amer. Min.* **51**, 1144—1155 (1966).
- STAHL, W.: Search for natural variations in calcium isotope abundances. *Earth Planet. Sci. Letters* **5**, 171 (1968).

- STAHL, W., WENDT, I.: Fractionation of calcium isotopes in carbonate precipitation. *Earth Planet. Sci. Letters* 5, 184 (1968).
- STANTON, R. L.: The application of sulphur isotope studies in ore genesis theory. A suggested model. *N.Z.J. Geol. Geophys.* 3, 375—389 (1960).
- STANTON, R. L., RAFTER, T. A.: The isotopic constitution of sulphur in some stratiform lead-zinc ores. *Mineral. Deposita* 1, 16—29 (1966).
- STEVENS, L. M., KROUT, L., WALLING, D., VENTERS, A., ENGELKEMIER, A., ROSS, L. E.: The isotopic composition of atmospheric carbon monoxide. *Earth Planet. Sci. Letters* 16, 147—165 (1972).
- SUZUOKI, T., EPSTEIN, S.: Hydrogen isotopic fractionation factor (δ 's) between muscovite, biotite, hornblende and water (Abstr.). *Eos (Trans. Am. Geophys. Union)* 51, 451 (1970).
- TAKEMATSU, N., MATSUO, S., SATO, S.: Isotopic composition of magnesium in upper mantle material and a meteorite. *Geochemical J.* 1, 51 (1967).
- TAN, F. C., HUDSON, J. D.: Carbon and oxygen isotopic relationships of dolomites and coexisting calcites, Great Estuarine Series (Jurassic), Scotland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 755 (1971).
- TARUTANI, T., CLAYTON, R. N., MAYEDA, T. K.: The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 987 (1969).
- TATSUMI, T.: Sulfur isotopic fractionation between coexisting sulfide minerals from some Japanese ore deposits. *Econ. Geol.* 60, 1645—1659 (1965).
- TAYLOR, H. P.: Isotopic evidence for large-scale oxygen exchange during metamorphism of Adirondack igneous rocks (abstract). *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* 76, 163 (1964).
- TAYLOR, H. P.: Oxygen isotope studies of hydrothermal mineral deposits. In: BARNES, H. L. (Ed.): *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York-London: Holt, Rinehart and Winston Inc. 1967.
- TAYLOR, H. P.: The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. *Contr. Mineral. Petrol.* 19, 1—71 (1968a).
- TAYLOR, H. P.: Oxygen isotope studies of anorthosites with special reference to the origin of bodies in the Adirondack Mountains, New York. In: *Origin of anorthosites*, N.Y. State Museum Spec. Publ. 1968b.
- TAYLOR, H. P.: Oxygen isotope evidence for large scale interaction between meteoric ground waters and Tertiary granodiorite intrusions, Western Cascade Range, Oregon. *J. Geophys. Res.* 76, 7855 (1971).
- TAYLOR, H. P., EPSTEIN, S.: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of feldspars and quartz in zoned granitic pegmatites. *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* 68, 283 (1961).
- TAYLOR, H. P., EPSTEIN, S.: Relation between $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. I. Principles and experimental results. *Bull. Geol. Soc. Am.* 73, 461 (1962a).
- TAYLOR, H. P., EPSTEIN, S.: Relation between $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. II. Application to petrologic problems. *Bull. Geol. Soc. Am.* 73, 675 (1962b).
- TAYLOR, H. P., EPSTEIN, S.: $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratios in rocks and coexisting minerals of the Skaergaard intrusion. *J. Petrol.* 4, 51 (1963).
- TAYLOR, H. P., EPSTEIN, S.: Comparison of oxygen isotope analyses of tektites, soils and impactite glasses. In: *Cosmic and Isotopic Chemistry*. Amsterdam: North Holland Publ. Co. 1964.
- TAYLOR, H. P., EPSTEIN, S.: Oxygen isotope studies of Ivory Coast tektites and impactite glass from the Bosumtwi crater, Ghana. *Science* 153, 173 (1966a).

- TAYLOR, H. P., EPSTEIN, S.: Deuterium-hydrogen ratios in coexisting minerals of metamorphic and igneous rocks (abstract). *Trans. Am. Geophys. Union* **47**, 213 (1966 b).
- TAYLOR, H. P., EPSTEIN, S.: Hydrogen isotope evidence for influx of meteoric ground water into shallow igneous intrusives (abstract). *Geol. Soc. Am. Annual Meeting, Mexico City 1968*, 294.
- TAYLOR, H. P., EPSTEIN, S.: Correlations between O^{18}/O^{16} ratios and chemical compositions of tektites. *J. Geophys. Res.* **74**, 6834—6844 (1969).
- TAYLOR, H. P., ALBRE, A. L., EPSTEIN, S.: O^{18}/O^{16} ratios of coexisting minerals in three assemblages of kyanite-zone pelitic schists. *J. Geol.* **71**, 513 (1963).
- TAYLOR, H. P., DUKE, M. B., SILVER, L. T., EPSTEIN, S.: Oxygen isotope studies of minerals in stony meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 489 (1965).
- TAYLOR, H. P., FRECHEN, J., DEGENS, E. T.: Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See district, West Germany and the Alno district, Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 407 (1967).
- TAYLOR, H. P., COLEMAN, R. G.: O^{18}/O^{16} ratios of coexisting minerals in glaucophane-bearing metamorphic rocks. *Geol. Soc. Am. Bull.* **79**, 1727—1756 (1968).
- TAYLOR, H. P., FORESTER, R. W.: Low- ^{18}O igneous rocks from the intrusive complexes of Skye, Mull and Ardnamurchan, Western Scotland. *J. Petrol.* **12**, 465 (1971).
- THODE, H. G.: Sulphur isotope geochemistry. In: SHAW, D. M. (Ed.): *Studies in analytical geochemistry*, p. 25. Toronto: University of Toronto Press 1963.
- THODE, H. G.: Sulphur isotope geochemistry fractionation between coexisting sulphide minerals. *Geol. Soc. Am. Mem.* (in press) (1972).
- THODE, H. G., MACNAMARA, J., COLLINS, C. B.: Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance. *Can. J. Res.* **27 B**, 361 (1949).
- THODE, H. G., KLEERKOPER, H., MCÉLCHERAN, D.: Isotope fractionation in the bacterial reduction of sulphate. *Research* **4**, 581 (1951).
- THODE, H. G., WANLESS, R. K., WALLOUCH, R.: The origin of native sulphur deposits from isotope fractionation studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **5**, 286—298 (1954).
- THODE, H. G., MONSTER, J., DUNFORD, H. B.: Sulphur isotope abundances in petroleum and associated materials. *Am. Ass. Petrol. Geol. Bull.* **42**, 2619 (1958).
- THODE, H. G., HARRISON, A. G., MONSTER, J.: Sulphur isotope fractionation in early diagenesis of recent sediments of Northeast Venezuela. *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.* **44**, 1809 (1960).
- THODE, H. G., MONSTER, J., DUNFORD, H. B.: Sulphur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **25**, 159—174 (1961).
- THODE, H. G., DUNFORD, H. B., SHIMA, M.: Sulphur isotope abundances in rocks of the Sudbury District and their geological significance. *Econ. Geol.* **57**, 565—578 (1962).
- THODE, H. G., MONSTER, J.: The sulfur isotope abundances in evaporites and in ancient oceans. In: VINOGRADOV, A. P. (Ed.): *Proc. Geochemical Conf. Commemorating the Centenary of V. I. Vernadskii's Birth*. **2**, 630 (1964).
- THODE, H. G., MONSTER, J.: Sulphur isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas. In: *Fluids in subsurface environments — a symposium*. *Am. Ass. Petrol. Geol. Mem.* **4**, 367 (1965).
- THODE, H. G., MONSTER, J.: Sulfur isotope abundances and genetic relations of oil accumulations in Middle East Basins. *Am. Ass. Petrol. Geol. Bull.* **54**, 627 (1970).
- THODE, H. G., REES, C. E.: Die Geochemie der Schwefelisotope bei den Erdölvorkommen des mittleren Ostens. *Endeavour* **29**, 24—28 (1970).

- THODE, H. G., CRAGG, C. B., HULSTON, J. R., REES, C. E.: Sulphur isotope exchange between sulphur dioxide and hydrogen sulphide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 35 (1971).
- TILLES, D.: Natural variations in isotopic abundances of silicon. *J. Geophys. Res.* **66**, 3003 (1961 a).
- TILLES, D.: Variations of silicon isotope ratios in a zoned pegmatite. *J. Geophys. Res.* **66**, 3015 (1961 b).
- TILLES, D.: Stable silicon isotope ratios in tektites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1015 (1964).
- TOURTELOT, H. A., RYE, R. O.: Distribution of oxygen and carbon isotopes in fossils of late Cretaceous age, Western Interior Region of North America. *Bull. Geol. Soc. Am.* **80**, 1905—1922 (1969).
- TRASK, P. O., PATNODE, H. W.: Recent marine sediments, a symposium, ed. by P. O. Trask. Oklahoma: Tulsa 1939.
- TROHMDOV, A.: Isotopic constitution of sulfur in meteorites and in terrestrial objects (in Russian). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **66**, 181 (1949).
- TUDGE, A. P.: A method of analysis of oxygen isotopes in orthophosphate — its use in the measurement of paleotemperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **18**, 81—93 (1960).
- TUDGE, A. P., THODE, H. G.: Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulphur. *Can. J. Res.* **28**, 567—579 (1950).
- TUPPER, W. M.: Sulfur isotopes and the origin of sulfide deposits of the Bathurst Newcastle area of Northern New Brunswick. *Econ. Geol.* **55**, 1676—1707 (1960).
- TURI, B., TAYLOR, H. P.: An oxygen and hydrogen isotope study of a granodiorite pluton from the Southern California batholith. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 383—406 (1971 a).
- TURI, B., TAYLOR, H. P.: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of the Johnny Lyon Granodiorite and Texas Canyon Quartz Monzonite Plutons, Arizona and their contact aureoles. *Contr. Mineral. Petrol.* **32**, 138 (1971 b).
- UPHAUS, R. A., KATZ, J. J.: Deuterium isotope effect on carbon isotope fractionation in photosynthesis. *Science* **155**, 324 (1967).
- UREY, H. C.: The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.* **1947**, 562.
- UREY, H. C., BRICKWEDDE, F. G., MURPHY, G. M.: An isotope of hydrogen of mass 2 and its concentration (abstract). *Phys. Rev.* **39**, 864 (1932 a).
- UREY, H. C., BRICKWEDDE, F. G., MURPHY, G. M.: A hydrogen isotope of mass 2 and its concentration. *Phys. Rev.* **40**, 1 (1932 b).
- UREY, H. C., LOWENSTAM, H. A., EPSTEIN, S., MCKINNEY, C. R.: Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark and the Southeastern United States. *Bull. Geol. Soc. Am.* **62**, 399 (1951).
- VERHOOGEN, F. J., WEISS, L. E., WAHRHAFTIG, C., FYFE, W. S.: *The Earth*. New York-London: Holt, Rinehart and Winston 1970.
- VERBEEK, A. A., SCHREINER, G. D.: Variations in $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ ratios and movement of potassium in a granite-amphibolite contact region. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 2125—2133 (1967).
- VINOGRADOV, A. P., CHUPAKHIN, M. S., GRINENKO, V. A.: The $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$ isotope ratios in sulfides. *Geochemistry* **1956**, No. 4, 3.
- VINOGRADOV, A. P., CHUPAKHIN, M. S., GRINENKO, V. A.: Some data on the isotopic composition of sulfur in sulfides. *Geochemistry* **1957**, 183.

- VINOGRADOV, A. P., DONTSOVA, E. I., CHUPAKHIN, M. S.: Isotopic ratios of oxygen in meteorites and igneous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **18**, 278—293 (1960).
- VINOGRADOV, A. P., GRINENKO, V. A., USTINOV, V. I.: Isotopic composition of sulfur compounds in the Black Sea. *Geochemistry* **1962**, 973—997.
- VINOGRADOV, A. P., KROPOTOVA, O. I., USTINOV, V. I.: Possible sources of carbon in diamonds as indicated by the C^{12}/C^{13} ratios. *Geochemistry* **1965**, 495—503.
- VINOGRADOV, A. P., KROPOTOVA, O. I., ORLOV, Y. L., GRINENKO, V. A.: Isotopic composition of diamond and carbonado crystals. *Geochemistry* **1966**, 1123.
- VINOGRADOV, A. P., KROPOTOVA, O. I., VDOVYKIN, G. D., GRINENKO, V. A.: Isotopic composition of different phases of carbon in carbonaceous meteorites. *Geochemistry* **1967**, 229—235.
- VOGEL, J. C.: Über den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in Süßwasser-Kalkablagerungen. *Geochim. Cosmochim. Acta* **16**, 236 (1959).
- VOGEL, J. C.: Isotope separation factors of carbon in the equilibrium system CO_2 - HCO_3 - CO_3 . In: Summer course on Nuclear Geology Varenna 1960, published Pisa 1961.
- VOGEL, D. E., GARLICK, G. D.: Oxygen-isotope ratios in metamorphic eclogites. *Contr. Mineral Petrol.* **ZK** 183—191 (1970).
- WALTER, L. S., CLAYTON, R. N.: Oxygen isotopes: experimental vapor fractionation and variations in tektites. *Science* **156**, 1357 (1967).
- WANLESS, R. K., BOYLE, R. W., LOWDON, J. A.: Sulfur isotope investigations on the gold-quartz deposits of the Yellowknife District. *Econ. Geol.* **55**, 1591—1621 (1960).
- WASSERBURG, G. J., MAZOR, E., ZARTMAN, R. H.: Isotopic and chemical composition of some terrestrial natural gases. In: GEISS, T., GOLDBERG, E. D. (Eds.): Earth science and meteoritics. Amsterdam: North-Holland Publ. Co. 1965.
- WAY, K., FANO, L., SCOTT, M. R., THIEW, K.: Nuclear data. A collection of experimental values of half-lives, radiation energies, relative isotopic abundances, nuclear moments and cross-sections. *Natl. Bur. Standards U.S. Circ.* 499 (1950).
- WEBER, J. N.: Oxygen isotope fractionation between coexisting calcite and dolomite. *Science* **145**, 1303 (1964).
- WEBER, J. N.: Oxygen isotope fractionation between coexisting calcite and dolomite in the freshwater Upper Carboniferous Freeport Formation. *Nature* **207**, 977 (1965).
- WEBER, J. N.: Possible changes in the isotopic composition of the oceanic and atmospheric carbon reservoir over geologic time. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 2343 (1967).
- WEBER, J. N.: Fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen in calcareous marine invertebrates — the Asterozoa, Ophiurozoa and Crinozoa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 33—70 (1968).
- WEBER, J. N., WILLIAMS, E. G., KEITH, M. L.: Paleoenvironmental significance of carbon isotopic composition of siderite nodules in some shales of Pennsylvanian age. *J. Sediment. Petrol.* **34**, 814 (1964).
- WEBER, J. N., RAUP, D. M.: Fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen in marine calcareous organisms — the Echinozoa. I. Variation of ^{13}C and ^{18}O content within individuals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **30**, 681—704 (1966a).
- WEBER, J. N., RAUP, D. M.: Fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen in marine calcareous organisms — the Echinozoa. II. Environmental and genetic factors. *Geochim. Cosmochim. Acta* **30**, 705 (1966b).

- WEDEFOHL, K. H.: Die Zusammensetzung der Erdkruste. *Fortschr. Mineralog.* **46**, 145 (1969).
- WELLMANN, R. P., COOK, F. D., KROUSE, H. R.: Nitrogen-15: Microbiological alteration of abundance. *Science* **161**, 269 (1968).
- WELTE, D. H.: Organischer Kohlenstoff und die Entwicklung der Photosynthese auf der Erde. *Naturwissenschaften* **57**, 17—23 (1970).
- WENDT, I.: Fractionation of carbon isotopes and its temperature dependence in the system $\text{CO}_2(\text{gas})-\text{CO}_2(\text{solution})$ and $\text{HCO}_3^--\text{CO}_2(\text{solution})$. *Earth Planet. Sci. Letters* **4**, 64—68 (1968).
- WENNER, D. E., TAYLOR, H. P.: Temperatures of serpentinization of ultramafic rocks based on $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionation between coexisting serpentine and magnetite. *Contr. Mineral. Petrol.* **32**, 165 (1971).
- WHITE, D. E.: Thermal waters of volcanic origin. *Bull. Geol. Soc. Am.* **68**, 1637 (1957a).
- WHITE, D. E.: Magmatic, connate and metamorphic waters. *Bull. Geol. Soc. Am.* **68**, 1659 (1957b).
- WHITE, D. E.: Environments of generation of some basemetal ore deposits. *Econ. Geol.* **63**, 301—335 (1968).
- WHITE, F. A., COLLINS, T. L., ROURKE, F. M.: Search for possible naturally occurring isotopes of low abundance. *Phys. Rev.* **101**, 1786 (1956).
- WICKMAN, F. E.: Variations in the relative abundance of the carbon isotopes in plants. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 243 (1952).
- WICKMAN, F. E.: Wird das Häufigkeitsverhältnis der Kohlenstoffisotopen bei der Inkohlung verändert. *Geochim. Cosmochim. Acta* **3**, 249 (1953).
- WICKMAN, F. E.: The cycle of carbon and the stable isotopes of carbon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **9**, 136 (1956).
- WILSON, A. F., GREEN, D. C., DAVIDSON, R. L.: The use of oxygen isotope geothermometry on the granulites and related intrusives, Musgrave Ranges, Central Australia. *Contr. Mineral. Petrol.* **27**, 166—178 (1970).
- WIJOTZKA, F.: Untersuchungen zur Geochemie des Stickstoffs. *Geochim. Cosmochim. Acta* **24**, 106 (1961).
- WOODCOCK, A. H., FRIEDMAN, I.: The deuterium content of raindrops. *J. Geophys. Res.* **68**, 4477 (1963).
- ZARTMAN, R. E., WASSERBURG, G. J., REYNOLDS, J. J.: Helium, argon and carbon in some natural gases. *J. Geophys. Res.* **66**, 277 (1961).
- ZBOROWSKI, G., PUNICURVO, L., RITTENBERG, D.: On the constancy of deuterium fractionation in the biosynthesis of fatty acids since the Miocene period. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* **58**, 1660 (1957).

中 译 人 名 对 照 表

Abelson 艾贝尔森	Boyd 博伊德
Adami 阿达米	Brachen 布雷肯
Agvei 阿吉	Bremner 布伦纳
Aldaz 奥尔达兹	Brodsky 布罗德斯基
Allenby 艾伦比	Broecker 布罗克
Allsop 奥尔索普	Brown 布朗
Ambach 安巴赫	Brunee 布鲁恩
Anderson 安德逊	Buchs 巴克斯
Anger 安格	Buchsbaum 巴克斯鲍姆
Arnason 阿纳森	Buscheudorf 巴希多夫
Aston 阿斯顿	Cameron 卡梅伦
Ault 奥尔特	Catanzaro 卡坦扎罗
Bacaus 巴克斯	Cheney 切尼
Bachinski 巴金斯基	Cheng 陈
Baertschi 贝尔彻	Clayton 克莱顿
Bainbridge 班布里奇	Coleman 科尔曼
Balsiger 巴尔希格	Colombo 科罗博
Barnard 巴纳德	Compston 康普斯顿
Bausch 鲍希	Conway 康韦
Begeman 比奇曼	Coomer 库默
Behrendt 贝伦德	Corless 科利斯
Belsky 贝尔斯基	Correns 科伦斯
Bertennath 伯顿	Cortecci 科特希
Bigeleisen 比奇里森	Czamanske 扎曼斯基
Boato 博特	Craig 克雷格
Boigk 博伊克	Crespi 克雷斯皮
Bokhoven 博克霍文	Crockett 克罗克特
Bonnichsen 博尼恩松	Cross 格罗斯
Both 博思	Cumming 卡明
Bottlinga 博廷加	Dansgaard 丹斯加尔德
Bowen 鲍文	Davis 戴维斯

Daughtry 多特里	Friedrich 弗里德里奇
Dechow 德乔	Friedrichsen 弗里德里奇森
Deevey 迪维	Fritz 弗里茨
Degens 德吉斯	Galimov 格里莫夫
Deines 戴尼斯	Garlick 加里克
Dempster 登普斯特	Gavelin 加维林
Dessau 德苏	Gazzarrini 加扎里尼
Deuser 德舍	Gehlen 格利恩
Deutsch 多伊奇	Geiss 盖斯
Devereux 德弗罗	Glendon 格利森
Dews 迪尤斯	Godfrey 戈弗雷
Dole 多尔	Gomes de Azevedo 戈梅斯-德-阿 泽维多
Dontsova 顿佐娃	Gonfiantini 冈非阿提尼
Duckworth 达克沃思	Gordon 戈登
Duplessy 杜普莱西	Gotthardt 戈特哈特
Eberle 埃伯利	Gow 高
Eckelmann 埃克尔曼	Graciszajn 格拉兹泰恩
Edwards 爱德华滋	Gracser 格雷塞
Ehhalt 艾哈尔特	Graf 格拉夫
Eichler 艾克勒	Greig 格雷格
Eichmann 艾克曼	Grinenko 格里涅科
Eisner 艾斯纳	Grootenboer 格鲁特博
Emiliani 伊米莉亚尼	Gross 格罗斯
Emrich 埃姆里奇	Guillard 吉拉德
Engel 恩格尔	Gulbransen 吉普雷逊
Epstein 爱泼斯坦	Hahn-Weinheimer 哈恩-魏因海默
Eslinger 爱斯林格	Hall 霍尔
Ewald 埃瓦尔德	Hardcastle 哈德卡斯尔
Feely 菲利	Harkins 哈金斯
Finley 芬利	Harris 哈里斯
Fischer 费希尔	Harrison 哈里森
Fontes 方瓦斯	Harteck 哈特克
Forester 福雷斯特	Hartmann 哈特曼
Fornaca-Rinaldi 福卡卡-里纳底	Hayden 海登
Frank 弗兰克	Hellebust 赫勒伯斯特
Friedman 弗里德曼	

Herdy 亨迪
Herzog 赫佐格
Hintenberger 欣顿贝格
Hirt 赫特
Hodgson 霍奇森
Hoefs 霍夫斯
Hoering 霍林
Holser 霍尔塞
Honda 亨德
Hudson 赫德森
Hulston 赫尔斯顿
Hunt 亨特
Hurley 赫尔利
Inghram 英格拉姆
Irsa 艾萨
James 詹姆士
Jenks 詹克斯
Jensen 詹森
Johnson 约翰逊
Jones 琼斯
Kajiwara 梶原
Kaplan 卡普兰
Katz 卡茨
Keeling 基林
Keil 基尔
Keith 基思
Kelvin 凯尔文
Kemp 肯普
Kirkland 柯克兰
Kneuper 内珀
Knott 诺特
Kokubu 科库巴
Krankowsky 克拉科夫斯基
Krichewsky 克里切夫斯基
Kroopwick 克鲁普维克
Krouse 克劳斯

Krummenacker 克鲁米吕克
Kukhareniko 库卡连柯
Kullerud 库洛德
Kulp 库尔普
Lalou 拉洛
Lancelot 兰斯洛特
Landergren 兰德格林
Lane 莱恩
Lawrence 劳伦斯
Lebedev 列别杰夫
Lehmann 黎赫曼
Letolle 利托尔
Lippert 利珀特
Lloyd 劳埃德
Longinell 朗吉雷里
Lorius 诺尹斯
Lowenstam 洛温斯坦恩
Lusk 勒斯克
Maass 马斯
Machta 马克塔
Macnamara 麦克纳马拉
Matsuhisa 松久
Mauger 莫格
May 梅
Mayeda 迈耶达
Mayer 迈耶
Mayne 梅恩
McCaba 麦凯布
McCrea 麦克雷
Mcdowell 麦克道尔
McMullen 麦克马伦
Mekhtiyeva 梅克蒂耶娃
Melander 梅兰德
Melton 梅尔顿
Migdisov 米格迪索夫
Mizutani 水谷

Mcdzeleski 莫德切列斯基
Mcenster 蒙斯特尔
Moore 穆尔
Morton 莫顿
Muffler 穆夫勒
Müller 马勒
Münlich 明尼希
Murata 穆拉特
Murphey 墨菲
Nagasawa 长泽
Nakai 中井
Naughton 农夫顿
Nielsen 尼尔逊
Nier 尼尔
Narthrop 诺斯罗普
Nuti 纽梯
Oana 奥纳
Oddo 奥多
Ohmoto 大本
O'Neil 奥尼尔
Onuma 奥努玛
Ostlund 奥斯特兰德
Oversby 奥弗斯比
Owen 欧文
Panichi 帕尼奇
Pankina 潘金娜
Park 柏克
Parker 帕克
Parwel 帕维尔
Patuode 帕特诺德
Payve 佩维尔
Peery 皮里
Perry 佩里
Petrovski 彼得普夫斯基
Picciotto 皮印托
Pilot 皮诺特

Pinckney 平克尼
Pinson 平森
Pinus 皮诺斯
Poschenrieder 波斯琴林德
Puchelt 普基尔特
Rabinowitch 拉宾诺维奇
Raftter 拉夫特
Rankama 兰卡玛
Ramp 劳普
Rayleigh 瑞利
Redfield 雷德菲尔德
Rees 里斯
Reppman 李普曼
Reuter 路透
Rex 雷克斯
Reynolds 雷诺兹
Ricke 里克
Ristedt 里斯特德
Rittenberg 里顿伯格
Robertson 罗伯特森
Rodden 罗登
Roginsky 罗金斯基
Ronov 罗诺夫
Roseufeld 罗森菲尔德
Rosler 罗斯勒
Rye 拉伊
Ryhage 里哈奇
Ryznar 里兹纳
Sackett 萨克特
Sakai 酒井
Salamons 萨洛蒙斯
Sangster 桑斯特
Sasaki 佐佐木
Savin 萨文
Scalan 斯卡兰
Schachner 沙克纳

Schaefer 谢弗
Schiegl 希格尔
Schiller 席勒
Schoen 舍恩
Schneider 史奈德
Schreiner 施赖纳
Schwarz 施瓦茨
Senfile 森菲尔
Shackleton 沙克尔顿
Shapiro 沙皮罗
Sharma 沙曼
Sharp 夏普
Sheppard 谢泼德
Shergina 谢奇纳
Shidlowksi 希德洛斯基
Shieh 谢
Shima 岛
Silverman 西尔弗曼
Siewers 西维斯
Sironi 西洛尼
Skinner 斯金纳
Smith 史密斯
Smitheringale 史密斯林盖尔
Soller 索勒
Sontag 桑塔格
Spaeth 斯佩思
Spelman 斯皮尔曼
Spotts 斯波茨
Stahl 斯塔尔
Stanton 斯坦顿
Starkey 斯塔基
Stevens 史蒂文斯
Stuiver 斯图文尔
Suess 苏斯
Suzuki 苏珊克
Takematsu 竹松

Tan 坦恩
Tarutani 樽谷
Tatsumi 辰三
Tauber 陶伯
Taylor 泰勒
Teichmüller 泰克穆勒
Terada 特拉达
Theerwen 特欧文
Thode 索德
Thompson 汤普逊
Tilles 蒂利斯
Torgiorgi 汤乔吉
Tourtelot 图特洛特
Tracey 特雷西
Trask 特拉斯克
Trofimov 特拉菲莫夫
Tudge 塔德奇
Tupper 塔珀
Turi 图里
Uphaus 厄普豪斯
Urey 尤里
Verboogen 弗尔霍根
Verbeek 维比克
Vinogradov 维诺格拉多夫
Vogel 沃格尔
Voshage 沃塞奇
Walter 沃尔特
Wanless 汪列斯
Wasserburg 沃塞伯格
Way 韦
Weber 韦伯
Wedepohl 韦德波尔
Welk 韦尔曼
Wellmann 韦尔曼
Welte 韦尔特
Wendt 温特

Wenner 温纳
White 怀特
Whitlock 惠特洛克
Wickman 威克曼
Wilson 威尔逊

Wlotzka 弗洛茨卡
Woodcock 伍德科克
Zartman 扎特曼
Zborowski 索波洛斯基

