前　言

稳定同位素地球化学是地球化学中新近形成的一个重要分支。但是这方面的研究工作进展如此之迅速，以至有必要分别对各个元素来论述其研究成果。国外相继出版的“铅同位素地质学”、“锶同位素地质学”、“硫同位素地球化学”和“碳同位素地球化学”清楚地反映了这种状况。其中一些专著已经译成中文。这些著作对于各国的稳定同位素地球化学研究起了促进的作用。

在稳定同位素地球化学研究中，氢氧同位素的研究占有重要的地位，在这方面已有很丰富的成果和文献。但遗憾的是，到目前还未有一本系统全面叙述氧和氢同位素地球化学的著作。鉴于这种情况，编者不顾力量之微薄，编写了这本小册子。

在这本小册子中，对于氢氧同位素的物理、化学性质，以及分馏机理给予了相当的重视。因为只有弄清了这些基本概念才能正确地分析所得的数据，运用它们来解答一些重要地质问题。

对各种地质体和宇宙体的氢氧同位素组成分别作了较详细的叙述。但尽量避免罗列数据，而着重说明利用同位素资料研究地质问题的方法及获得的主要成果。其中对岩石和矿床方面的叙述有所侧重。

对氢氧同位素组成测定方法作了简单介绍。最后对存在的问题和发展趋势作了一些分析，以供参考。

本书得以完成，跟许多同志的帮助是分不开的。徐步台同志曾对本书提纲提出宝贵建议，宋鹤彬等同志阅读过草稿。特别是魏菊英老师仔细审阅了全文；郭正谊老师审阅和修改了第三章。在此一并致谢。

限于编者水平，错误及遗漏之处一定不少，敬希读者指正。

编　者

目　录

前　言
第一章　概　论……1
第一节　氢和氧的地球化学性质……1
第二节　名词解释……2
第三节　历史和现状……4
第二章　氢、氧同位素比值测定……7
第一节　氢、氧同位素质谱分析样品的制备……7
第二节　氢、氧同位素的质谱测量……16
第三节　氢、氧同位素的标准……23
第三章　同位素的物理、化学性质及氢、氧同位素分馏机理……25
第一节　同位素的物理、化学性质……25
第二节　氢、氧同位素分馏机理……33
第四章　水的氢、氧同位素组成……57
第一节　海水……57
第二节　雨水……61
第三节　地下热水……65
第四节　同生地层水（卤水）……67
第五节　变质水……68
第六节　岩浆水……69
第五章　大气与生物中的氢氧同位素组成……71
第一节　大气……71
第二节　生物圈……72
第六章　氢氧同位素在岩石和矿石研究方面的应用……77
第一节　同位素地质温度测定……77

第二节　参与岩石、矿石形成的溶液中水的来源……82
第三节　判别成岩成矿地质作用的方式……83
第四节　岩石和矿石氢氧同位素研究的采样问题……84
第七章　火成岩及有关矿石的氢、氧同位素组成……86
第一节　各类火成岩的氢氧同位素组成……86
第二节　火成岩氢、氧同位素变化的某些影响因素…92
第八章　沉积岩的氢氧同位素组成……103
第一节　各类沉积物的氢氧同位素组成……103
第二节　沉积岩的同位素组成……116
第三节　某些沉积铁矿床的氧同位素组成……116
第九章　变质岩氢氧同位素组成……123
第一节　接触变质和接触交代岩石的
氢氧同位素组成……124
第二节　区域变质岩石和矿床的氢氧同位素组成…130
第十章　热液矿床的氢氧同位素组成……137
第一节　斑岩型铜钼矿床……138
第二节　浅成热液金银矿床的氢氧同位素组成……144
第三节　多金属矿床的氢氧同位素组成……148
第四节　汞矿床的氢氧同位素组成……155
第十一章　地球以外物质的氢氧同位素组成……157
第一节　月岩……157
第二节　陨石……159
第三节　根据δO^{18}与δO^{17}关系的陨石分类……161
第十二章　氢氧同位素的研究发展趋势……167
第一节　同位素比值测量方面……167
第二节　同位素分馏机理的研究方面……169
第三节　地质应用方面……171
参考文献……173

第一章 概 论

氢和氧同位素地球化学是研究各种地质体及宇宙体中氢氧同位素的分布，查明它们在各种地质作用中的变化规律，以此来解决某些地质问题的科学。它们是稳定同位素地球化学的重要组成部份。这里将二者放在一起，是因为它们关系密切，在实际研究中往往互相配合。

第一节 氢和氧的地球化学性质

氢是周期表中第一号元素，氧是第八号元素。二者都是地壳中的主要元素，在各种地质作用中意义重大。人们对它们的地球化学性质十分注意，并已有相当深入的认识。

表Ⅰ—1 列出了氢和氧的某些基本地球化学数据。

氢和氧的一些地球化学基本参数 表Ⅰ—1

性 质	氢 (H)	氧 (O)
原子序数	1	8
原子量	1.008	16.000
原子半径(Å)	0.46	0.60
离子半径(Å)	1.54(H^+)	1.32(O^{-2})
最常见离子	H^+	O^{-2}
负电性	2.1	3.5
地壳中平均含量（重量%）	1.00	49.13
岩石圈中平均含量（重量%）		~50
水圈中平均含量（重量%）	~10.8	~85.7
大气圈中平均含量（体积%）	0.00005(H_2)	20.95
生物圈之平均含量（重量%）	10.5	70

由表可以看出：整个水圈基本由氢、氧构成。在岩石圈中，

氧占了体积的90%；氢的含量稍低，但也出现于许多硅酸盐矿物中。在大气圈中氧占20%，氢的含量较少，但以水蒸汽出现的氢和氧在许多地质过程中很重要。在生物圈中氢和氧与碳、氮一道起决定性的作用。

因此，研究氢、氧同位素组成的分布和变化规律，借以查明各种地质作用的过程和条件，对解决许多地质理论问题有重大的意义。

第二节 名词解释

同位素

指原子核内质子数相同而中子数不等的一些原子。如氕（H）、氘（D）和氚（T）是属于氢元素的三种同位素。它们在周期表中占同一位置。

天然同位素与人工同位素

天然同位素是自然界存在的同位素。人工同位素是在各种人工核反应中产生的新同位素。

放射性同位素和稳定同位素

放射性同位素是能够以某种方式自发地蜕变为其它核类的同位素。如K^{40}能自发蜕变为Ar^{40}。

稳定同位素指目前尚未发现其放射性衰变的那些同位素。氢有两种稳定同位素：氕（H）和氘（D）；氧有三种稳定同位素：O^{16}、O^{17}和O^{18}。

稳定同位素丰度

指一种元素的各种稳定同位素所占百分含量。如稳定氢同位素的平均丰度为（据韦1950）。

H	99.9844	%
D	0.0156	%

又如海水中稳定氧同位素之平均丰度为（据加里克，1969）

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

稳定同位素比值

研究对象中某元素的二种稳定同位素含量之比。它与同位素丰度一样反映对象的同位素变化情况，但比值较易求得。

如海水之平均$\frac{D}{H}$值为 155.76×10^{-6}，平均$\frac{O^{18}}{O^{16}}$比值为 1997×10^{-6}。

在氢同位素研究中即测$\frac{D}{H}$比。在氧同位素研究中一般测$\frac{O^{18}}{O^{16}}$比，但在特殊情况下（如陨石研究）也测$\frac{O^{17}}{O^{16}}$比。

δ 值

指某样品中两稳定同位素的比值相对于某标准对应比值的千分偏差，即

$$\delta(‰)=\left(\frac{R_{样}-R_{标}}{R_{标}}\right)\times1000 \qquad (I-1)$$

R代表同位素比值。

用 δ 值表示样品同位素比值可一目了然地看出同位素比值变化的方向和程度。例如，δ 值为正表示样品较标准富含重同位素，δ 值为负表示样品较 标准富含轻同位素。氢氧同位素标准见第二章第三节。

同位素组成

一个比较笼统的名词，指样品中某元素各同位素 的 相 对 含量。它可以用丰度表示，也可以用比值或 δ 值表示。

对各种地质体的氢氧同位 素组成已 作了大量研究。图 I —1 表示某些重要地质体氢同位素组成 大致情况。图 I —2 表示氧同

位素组成的大致情况。

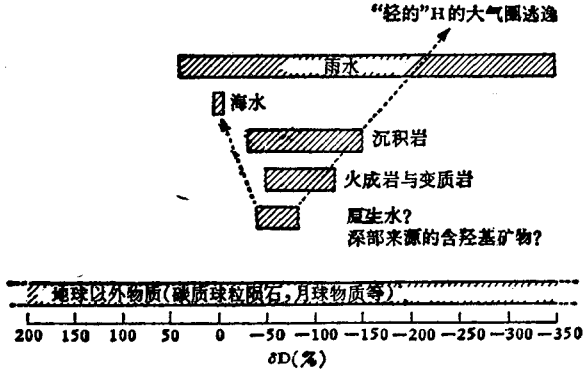


图 Ⅰ—1 一些重要地质体的$\frac{D}{H}$比值

(δ 相对于 SMOW，以‰表示)

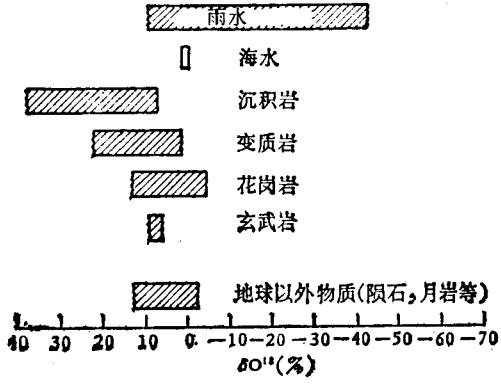


图 Ⅰ—2 一些重要含氧物质的$\frac{O^{18}}{O^{16}}$比值

(δ 值相对 SMOW，以‰表示)

第三节 历史和现状

为了对氢氧同位素地球化学的发展过程有一定的了解，在这

里我们简单地回顾一下同位素研究的历史。

同位素的概念最初是由英国的克洛克斯在1886年提出的。沙但在1911年预言：化学上一致的元素存在两种或两种以上的原子变种，可能是普遍现象。汤姆逊第一次用阳极射线分析确定了Ne^{20}和Ne^{22}的存在，证实了这种预言。1918年—1919年，登普斯特和阿斯顿分别研制出质谱仪，大大推动了同位素研究工作。此后人们投入了大量的工作，意图确定各种元素的天然同位素比值。在研究铀、钍衰变时，发现产生的铅的原子量发生变化。于是开始认为同位素比值在时间和空间上可能发生变化。这种比值变化的概念后来引伸到稳定同位素。1932年，霍尔姆斯建议利用钙同位素比值可能出现的变异研究岩石成因。此后就开始了稳定同位素地球化学研究工作。

氧的稳定同位素研究可以追溯到1929年，氢同位素的研究工作则始于尤里1932年对氘的发现。在三十年代对氢、氧同位素组成已作了许多工作。梅宁、尤里和布利克内(1934)，布利克内与希波尔(1935)对某些地球和陨石样品的氧同位素组成作了测定。莫利达（1936），多尔(1936）对大气氧同位素组成进行了分析。多尔（1936）、华尔和尤里（1935），纽曼和托姆福尔（1936），雷森斐尔德与张青莲对各种水和冰做了氢氧同位素组成的研究。威勃斯特、华尔、尤里（1935）对$2H_2O^{18}+CO_2^{16}\rightleftharpoons 2H_2O^{16}+CO_2^{18}$同位素交换反应作了研究。他们确定在0℃时反应的平衡常数$K=1.097$，同位素分馏系数$\alpha=1.047$。在这个阶段，氢氧同位素分析依靠液体比重测定，分析精度约为±1‰。

1939年，尼尔研制出同位素比值质谱计，大大提高了测量精度。1947年，尤里发表同位素热力学性质的论文，为同位素分馏理论奠定了基础。此后，氢氧同位素研究的步伐加快了。1953年，弗里德曼提出了氢同位素质谱分析样品的制备方法。1951年，贝尔彻和西尔弗曼提出用氟和三氟化氯从样品中提氧的方法。1957年，克雷格依据尼尔的大气氧同位素测定数据，对PDB氧同位素标准作了确定；在1961年，他又确定了标准平均大洋水（SMOW）

氢氧同位素标准。这些成果为氢氧同位素地球化学研究广泛开展创造了条件。

现在氢氧同位素质谱分析样品的制备方法已能适应各种不同的对象，并有相当高的精度（δO^{18} 为 ±0.1‰，δD 为 ±1‰）。同位素比值质谱计的精度已达到±0.02‰，每天能测定数十个样品。对于氢氧同位素分馏作用已有比较系统和深入的认识。对天体及地球物质的氢氧同位素组成已积累了大量数据。氢氧同位素测定在研究各种岩石及矿石的形成机理，追溯水和大气的循环变化，了解古气候演变，探讨地球形成及演化过程，乃至陨石的分类和太阳系的演变等方面都已起到重要的作用，并显示出良好的远景。

第二章　氢、氧同位素比值测定

现已采用的氢、氧同位素比值测定方法有：液体比重法、光谱法和质谱法。质谱法测量精度高，需要样品量少，是目前测定氢、氧同位素最常用的方法。

第一节　氢、氧同位素质谱分析样品的制备

为了使质谱测定方便、准确，所以通常将样品转化为气体。氢同位素分析采用氢气。氧同位素分析通常用 CO_2，因为 CO_2 稳定，测定精度高，对仪器腐蚀性弱，对人体无损害。极少情况下，也有用 O_2 和 CO 的。

制备质谱分析样品的方法是多种多样的，但有一个基本要求，就是制出的样品能代表原样同位素组成。可以将原始样品中欲测之元素定量地（接近 100%）转化为质谱分析样品，也可以使质谱分析样品与原始样品在同位素组成上有一定的关系。

1．氢同位素分析样品的制备

弗里德曼（1953）采用使水与加热的锌反应的办法，由水样制备质谱分析用的氢气。他所用的真空系统如图Ⅱ—1。

其方法为：将待分析的0.01毫升水样用移液管移到薄玻璃毛细管中。用火焰将毛细管封口后置于容器B中。容器B中有一铁砝码，用一磁铁使其悬空。容器通过磨口与真空系统连接并抽真空。用高频火花去气。当压力$<10^{-4}$托时，与高真空管道断开，在冷阱C中加入液氮并移动磁铁使砝码落下打碎毛细管。十分钟后水就都转到冷阱C中。再抽真空排除毛细管内的空气。将冷阱C加热到室温，而在冷阱E中加液氮冷却。这时水蒸汽通过装有锌粒并加热到400℃左右的捕集器D（锌粒粒度为10目，重约30

克)。锌与水反应

$$Zn + H_2O \rightleftharpoons H_2 + ZnO \qquad (Ⅱ—1)$$

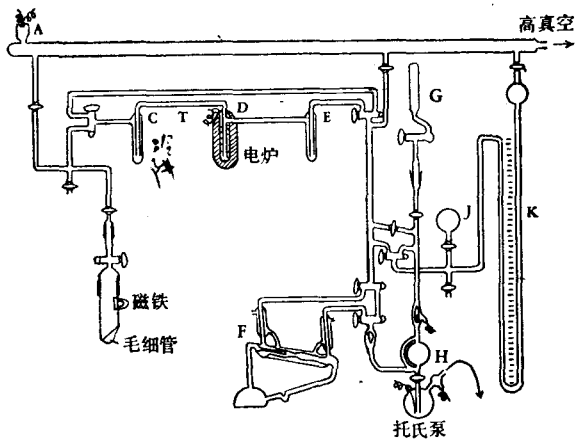


图 Ⅱ—1 由水样制备氢气的装置

(据 I. 弗里德曼，1953)

产生氢气。用自动托式泵将氢气转移到校准的压力计K中。用交替加热和冷却冷阱C和E的办法，可使水蒸汽多次与锌反应，提高氢的产率。但对锌加热温度的高低也有很大关系，如果加热适当，在第一次通过时，就有95—100%的水进行反应。如果温度低了，通过的次数就要增多，结果也不够理想。在对氢气的体积作过测量之后，将氢转入样品管G，然后送质谱分析。用这个系统，可在45—70分钟内作一个样品。在100次实验后要更换锌。

克雷格（1961a）等改用金属铀代替锌来制备氢气，温度为750℃，得到了更好的结果。现在一般都采用他们的制氢方法。

对含氢氧根的矿物是加热使其中的氢以氢气和水的形式逸出。许多实验室使产生的氢气与氧化铜反应生成水。然后用上面的方法对水进行处理。

铃木为了测量微量含水硅酸盐矿物的氢同位素组成，专门设计了如图Ⅱ—2所示的反应器。

样品（E）放在样品架（D）中，D用一根玻璃棒悬在反应器顶部。将铂坩埚和反应器内壁在真空中去气20—30分钟，坩埚加热到1400℃，玻璃容器缓缓用喷灯加热。此时，矿样也被铂坩埚辐射热加热去气。去气完毕后，用封装的铁块（B）在磁铁作用下将样品放入冷却后的铂坩埚中。然后将铂坩埚加热使样品完全熔化脱氢。氢以水和分子氢析出。使氢气通过CuO(700℃时）转化为水，再通过热金属铀转化为氢气。

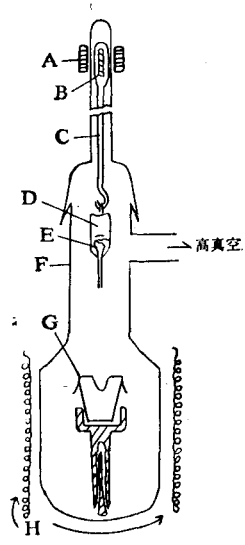


图 Ⅱ—2 氢反应器

A—磁铁；B—铁块；C—玻棒；D—样品容器；E—矿样；F—玻璃容器；G—铂坩埚；H—高频感应炉工作线圈

利用这一反应器可以分析含微克级氢的矿样，同时避免容器和坩埚表面吸附水的污染。

在操作过程中特别注意不让高频感应炉在反应器中放电，因为这会使水分解和使真空胶氧化。

由以上所述，可知氢同位素分析样品的制备是采用定量转化的方法，这时特别重要的是保证氢气的产率接近100%。

2．氧同位素质谱分析样品的制备

针对不同的研究对象，采用不同的样品制备方法

一、氟氧化法：

这类方法是用氟气和卤氟化物(BrF_5、BrF_3或CoF_3+KHF_2)与含氧样品生成氧气，然后再使氧与碳反应制成二氧化碳。

这个方法首先由贝尔彻等（1951）提出。他们使含氧样品与三氟化氯或氟气反应生成氧，然后收集氧做质谱分析。

泰勒等又作了改进。他们在氟化系统之后加了一个CO_2转化系统，使氧进一步与加热的碳棒反应转化成二氧化碳。

克莱顿等又进一步用 BrF_5 代替 F_2 作氧化剂，使制样方法更加准确与安全。以后也有人采用 CoF_3+KHF_2 或用 BrF_3 等作氧化剂，但基本流程都差别不大。所以下面只介绍他们的方法。

克莱顿的系统如图Ⅱ—3所示：图的上部是含氧样品与 BrF_5

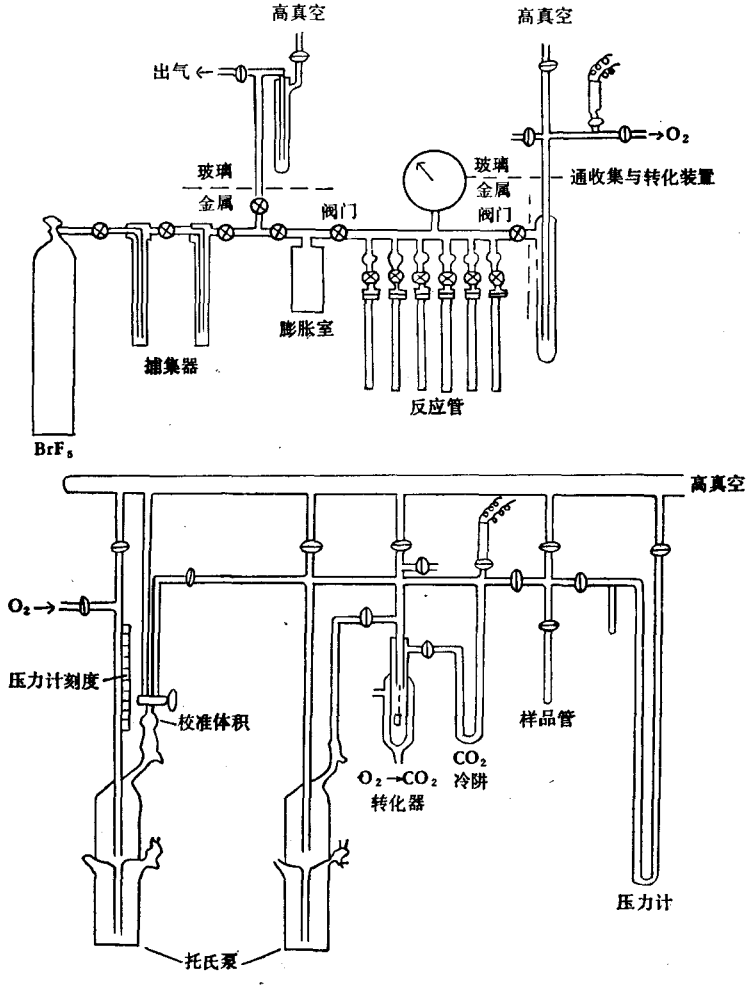


图 Ⅱ—3 氟氧化法制备 CO_2 的装置

（据克莱顿与前田 1963）

反应装置。整个装置用金属制成。反应管及捕集器和膨胀室用纯镍制成，连结管道用紫铜，阀门用蒙乃尔合金。垫片用聚四氟乙烯。图下部为CO_2转化系统，用玻璃做成。

其分析步骤为：

①装样：先将6个反应管抽真空，然后充入一个大气压之氮气。关上阀门，在阀门上面的垫圈连接处将反应管取下。将反应管和称好的样品放入干燥箱（用P_2O_5干燥气体）。三小时后，在干燥箱内打开反应管，清除前次反应的固体产物，将新的样品装入反应管底部，关上样品管。然后再将反应管接入真空系统，并抽真空。

② 去气：接通高真空系统，反应管在400℃下加热一小时，除去吸附的空气和水分，但不使含氢氧根矿物分解。

③ 预处理：去气后，将BrF_5试剂扩散到反应管中，使系统内压力为150mm 汞柱。关上阀门使反应管与系统隔开，在100℃下加热1小时。这一步是除去装样时镍管壁上形成的极少量氧化物。但长石和含水氧化硅、磷酸盐及碳酸盐在100℃时会与BrF_5反应，故不作预处理。

④ 反应：经预处理后，将BrF_5充入反应管。经二次蒸馏，蒸发到600 cm^3体积的膨胀室中，压力为0.1大气压，这相当于$\frac{1}{400}$克分子的BrF_5。用液氮冷却反应管，使BrF_5冷凝下来。一般所用的矿物量都能产生100—400微克分子氧气，故试剂量约为化学计算需要量的5倍。

关上反应管，用电炉加热。石英、云母和长石在450℃下反应12小时；磁铁矿、赤铁矿和钛铁矿在600℃下反应12小时；石榴石和橄榄石在690℃下反应12小时。其反应以长石为例：

$$KAlSi_3O_8 + 8BrF_5 \longrightarrow KF + AlF_3 + 3SiF_4 + 4O_2 + 8BrF_3 \qquad (\text{II}—2)$$

反应完毕后，关上电炉使反应管冷却至室温。然后对每个反应管进行氧提取：打开反应管上的阀门，使混合气体进入主管道中两阀门之间的金属真空系统。然后慢慢打开右边的阀门，使气体

缓慢流经用液氮冷却的玻璃冷阱。BrF_5、BrF_3、Br_2、SiF_4、HF等都凝在冷阱内。而O_2通过冷阱，用自动托氏泵抽至测量氧的校准体积内。收集氧约需20分钟。

⑤ 转化为CO_2：在将氧收集起来并测量其体积后，使其通过灼热的碳，定量地转化为CO_2，

$$C+O_2\longrightarrow CO_2 \qquad (Ⅱ-3)$$

碳采用光谱电极制成的空心圆管，直径（外）为1/2英寸，长1英寸，壁厚1/32英寸。碳管悬在一个带水套的玻璃管中间，用高频电炉加热，温度约550—600℃，尽可能低到不产生CO。氧在灼热碳棒上循环作用，产生的CO_2在U形管中用液氮捕集。一个样品的氧转化成CO_2约需15分钟。

碳棒加热也可利用直接通电。这时碳棒两端用铂连接，铂还起催化剂作用。现在国外比较多的采用聚光灯加热，碳棒先在$PtNH_4Cl$中浸泡，以利用Pt的催化作用。

利用克莱顿的氟化装置，一次能做5个样品和一个空白。整个提取过程需3—5小时。

现在所有含氧样品都能用氟化法制成CO_2样品，其中包括微量的水样。它是目前适应性最广，最可靠的方法。所有其它方法所得结果常用此法校正。但它也有缺点，即反应时间长，手续繁杂，成本高，且试剂及产物有一定毒性。因此在可能情况下，都因其它方法处理大量样品。

二、碳还原法：

这一方法是将纯碳与含氧样品混和在一起在高温下反应，利用碳的还原作用生成CO，或进一步转化为CO_2。具体步骤是：

首先将含氧样品与碳在高温下反应生成CO。如

$$SiO_2+3C\longrightarrow SiC+2CO$$

$$Fe_3O_4+4C\longrightarrow 3Fe+4CO \qquad (Ⅱ-4)$$

然后是使CO通过热的镍催化剂（400℃左右）转为CO_2：

$$2CO\longrightarrow C+CO_2 \qquad (Ⅱ-5)$$

采用的装置如图Ⅱ—4所示：

装置用玻璃制成。加热用的电炉功率约 5 千瓦。

操作过程如下(以重晶石为例)：将矿物与三倍于反应量的光谱纯石墨混匀，压成直径 6mm 之小片。将 6 个小片放入石墨坩

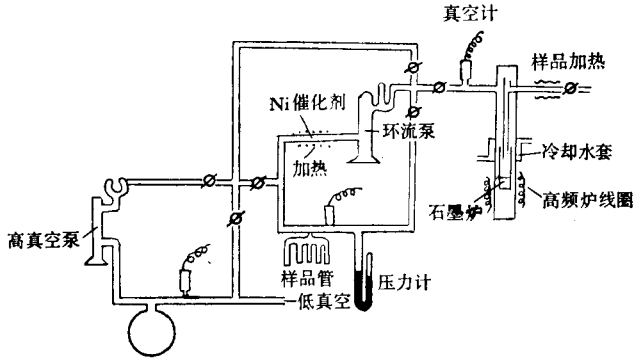


图 Ⅱ—4　用石墨还原矿物及岩石的真空系统

(据哈茨，1965)

埚上部支管中。抽气后在 325℃时烘烤 4 小时，同时将坩埚加热到 1400℃去气。当压力低于 1×10^{-5} 托时，坩埚停止加热。用磁铁将样品推入坩埚中。用液氮冷却一个样品管，与高真空系统隔开，将坩埚加热到 750℃时开始还原。30 分钟后温度升至1100℃，气体释放结束。

用环流泵使生成的 CO 通过 400℃的镍反应器，生成的 CO_2 凝结于样品管中。气体循环到一氧化碳压力＜0.01 托时，反应即告完毕。

每次试验从放入样品至取下样品管约需 1 小时。反应的样品量一般为数十毫克，以生成的 CO_2 为 7 毫升左右（标准状态）为宜。不同的样品去气和反应温度各不相同。

碳还原法对于石英和磁铁矿等氧化物及硫酸盐能取得可靠的结果，但对碱金属、碱土金属的硅酸盐及含铝高的硅酸盐结果不理想，对含水硅酸盐也不适用。

碳还原法设备简单、成本低，对人体无害，因而对适合的样

品很有意义。

以上两种方法都是将样品定量地转化为 CO_2，主要的要求是得到接近 100% 的产率。

三、磷酸反应法：

磷酸反应法是从碳酸盐矿物或岩石制备分析用 CO_2 的一种简便方法。使矿物与 100% 磷酸在 25℃ 时反应：

$$3CaCO_3 + 2H_3(PO_4) \rightleftharpoons 3CO_2 + 3H_2O + Ca_3(PO_4)_2 \qquad (\text{Ⅱ}-6)$$

将生成的 CO_2 收集起来送质谱分析，即得碳酸盐矿物之同位素组成。

由于碳酸盐与磷酸反应速度慢，达到完全反应需要一定时间。据贝克研究，方解石完全反应时间为一天，白云石为一周，铁白云石为两周，菱铁矿需 2—3 月。

反应过程中碳酸盐中的氧只有$\frac{2}{3}$转为 CO_2，另外$\frac{1}{3}$转入水，所以需要对测得的比值加以修正。为了得到可靠的测定结果，需严格控制温度，并使 CO_2 与 H_2O 平衡。反应温度一般控制在 25℃ 左右。贝克提出 25℃ 时各种碳酸盐与磷酸反应的分馏系数为：方解石 1.01025，白云石 1.01110，铁白云石 1.01169，菱铁矿 1.01098。加里克提出菱锰矿为 1.01012，文石为 1.01034。

磷酸反应法简便经济，准确性高，对碳酸盐经常使用。其装置如图Ⅱ—5 所示。

四、CO_2—水平衡法：

这是测定样品量较大的水样氧同位素组成的常用方法。其法如下：首先将水样之 pH 值调到 6 或 6 以下，以利于与 CO_2 快速平衡。然后将 25 克水样放进容量 200ml 之圆底细颈瓶中。瓶上有活塞并带磨口。关上活塞后与真空系统连通。用干冰—氯仿—四氯化碳浴使水冻结，然后打开活塞迅速抽走空气。再关上活塞将冰加热到室温，释出冻结时捕集的气体。重新使水冻结，打开活塞抽真空一分钟，排去非凝聚态气体。将冰熔化，向细颈瓶中

通入商用钢瓶 CO_2，使气压约比大气压低 2cm 汞柱。取下细颈瓶置于 25.3℃的恒温水浴锅中，平衡三天。这时 CO_2 与水达到交换

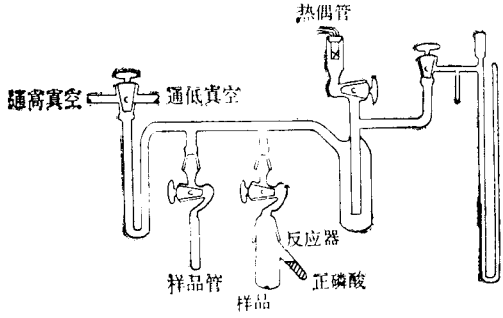


图 Ⅱ—5　磷酸反应法制备 CO_2 装置

平衡：

$$C^{16}O^{18}+H_2O^{16}\rightleftharpoons C^{16}O^{16}+H_2O^{18} \qquad (Ⅱ—7)$$

然后取出一定量的 CO_2 送质谱分析。知道了 CO_2 与 H_2O 在25.3℃同位素平衡分馏系数，则可根据 CO_2 的同位素比值算出 H_2O 之同位素组成。

现在一般将平衡温度控制在 25℃，在平衡过程中使平衡容器振动，缩短平衡时间。这时 CO_2 与 H_2O 的平衡分馏系数为

$$\alpha_{CO_2-H_2O}=\frac{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{CO_2}}{\left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{H_2O}}=1.0407 \qquad (Ⅱ—8)$$

因此将 CO_2 同位素比值除以 1.0407 即为 H_2O 的同位素比值。由于水量很大，而通入的 CO_2 量小得多〔为 175 毫升（标准状况），与水的克分子比约为 $\frac{1}{190}$〕，故 CO_2 的原有比值影响很小。算出的与 CO_2 平衡的 H_2O 的同位素比值也就是水样的原始同位素比值。

用这种办法可以简便、经济和准确地确定水样的同位素组成。

磷酸反应法与 CO_2—水平衡法都属于非定量提取方式。其制样精度取决于温度控制的准确程度和平衡达到的程度。为得到准确的结果务必控制好反应或平衡温度，且应确保达到平衡。此外结果的准确性还有赖于平衡分馏系数确定的精确程度。

第二节　氢、氧同位素的质谱测量

所有制出的 H_2 和 CO_2 气体样品都要经过质谱分析才能得出其同位素比值。下面先对同位素比值质谱计作一简单介绍，然后对 H_2 及 CO_2 测量有关问题稍加说明。

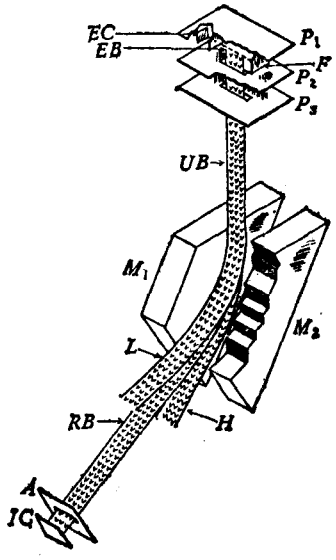


图 Ⅱ—6　质谱计简图

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）

1．同位素比值质谱计及其工作原理

众所周知，质谱计是利用质荷比不同的离子在磁场或电场中运动轨迹不同而测量离子的质量或数量的仪器。一台质谱计基本分为四部分：1）进样系统，2）离子源，3）分析器，4）离子检测器。大致情况如图Ⅱ—6所示。因为氢、氧同位素比值测定都是用气体样品，我们只介绍气体分析用的质谱计。

一、进样系统：由于质量分离要求高真空和所产生的离子不稳定，所以要有专

门的进样装置。如果在进样气流中分子的平均自由程长于气体流经的管道，则称之为分子流。在分子流中，气体分子彼此不影响。由于动力同位素效应（见后）轻组分流动速度比重组分大，使得重同位素在气体容器中富集，引起质量歧视。为此在同位素丰度测量中常采用粘性流。在粘性流中，分子自由程小，气体分子彼此影响可使质量歧视减到很小，这时正常气压为100托左右。

现在的气体同位素比值质谱计都采用双进样系统，以便在尽量短的时间内交替引入待测样品与标准气体，以便将待测样品与已知同位素比值之标准样品加以比较，提高测量精度。

二、离子源：离子源相当于图Ⅱ—6上面部分。气体质谱常用电子轰击离子源。在离子源中使得气体分子电离。源内有一条加热的金属（钨或铼）带状灯丝F，由它发射出电子束EB。电子束在两个平行板P_1、P_2之间通过。利用弱磁场使电子束准直。当气体分子通过P_1、P_2之间时，它们与电子碰撞产生正离子。利用一个电场使离子脱离电子束，穿过P_2之狭缝。离子通过P_3时被进一步加速，所有离子得到一致的动能

$$\frac{1}{2}m\nu'^2 = e'V \qquad (Ⅱ—9)$$

其中e'为离子电荷；V为加速电压（即电子束与P_3之间电位差）；m为离子质量；ν'为离子运动速度。现在常用一同轴磁场使电子束扭转以增加电离效果。电子束能量要适当，既要能使分子电离，但又不能太强，不然会加大离子速度分散、降低分辨。

三、分析器：分析器是置于磁场中的一条管道。离子垂直于磁力线飞入磁场，受到一个垂直于磁场及运动方向的力F（罗仑兹力）

$$F = \frac{e'\nu'B}{C} \qquad (Ⅱ—10)$$

式中B为磁场强度，e'为电荷，ν'为离子运动速度，C为光速。

由（Ⅱ—9）、（Ⅱ—10）得

$$F=\frac{e'(2e'V)^{1/2}}{Cm'^{1/2}}B \qquad (\text{II}-11)$$

故在离子电荷相同的情况下，F是离子质量的函数。离子受力作弧形运动时，质量不同的离子发生分离，重离子运动轨迹的曲率半径较轻离子大（见图Ⅱ—6 中段）。

四、离子检测器：由狭缝、离子接收器及放大测量装置组成。使已分离开的离子流中所要测量的离子束通过分析器出口版（A）的限定狭缝，落到离子接收器上。离子接受器常为一个中空金属筒（法拉第筒），经一高阻接地。离子流通过时，在电阻上产生电压降，由电压降的大小可量度离子流强度。若离子流太小，须用某些方法放大电流强度。

为了提高测量精度，在同位素比值测定时常采用双束测量法。即同时收集两种待测同位素的离子流，直接测量同位素比值。这时有两个接收器。

图Ⅱ—7 表示这种双束测量法的线路图：直流反馈放大器A

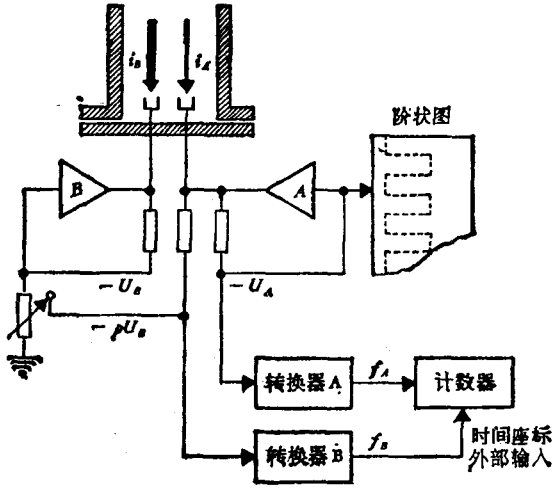


图 Ⅱ—7　离子流比值数字测量原理

（据尼尔逊，1968b）

和B分别与微量同位素（i_A）和主要同位素（i_B）的离子流接收器相连。放大器B的输出讯号$-u_B$供给一个精确电压分压器（凯尔文电桥），$-u_B$的p部分与离子流i_A的输出讯号平衡。适当调节p可以从放大器A得出零讯号，此时

$$u_A - pu_B = 0 \qquad (\text{Ⅱ}—12)$$

由p值即可得出两种同位素离子强度之比。

在双样比较时，交替引入标准样品与待测样品。只对标准样品才调到零，对待测样品则不再调节，而记下补偿后的输出讯号线，并得出图Ⅱ—7右上角的阶状图。经过校准，由阶状图可直接得出标准样品与待测样品离子比值之差Δ。由Δ值可换算出待测样品之δ值（定义见第一章）。

$$\delta_{样品} = \delta_{标准} + \Delta(1 + \delta_{标准} + c) \qquad (\text{Ⅱ}—13)$$

标准指$\delta \neq 0$之工作标准，c是对其它分子与微量同位素分子发生重叠的修正。

图Ⅱ—7下部表示给出Δ读数的数字仪器。其主要部分是两个电压—频率转换器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$-pu_B$，f_A代表$-u_A$。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。这时可直接测出频率比。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。

2．氢同位素比值测量

在对自然样品的氢同位素比值作测量时，一般利用测量H_2与HD离子流强度比值，来得出$\frac{D}{H}$比值。由于H_2与HD的相对质量差很大，在质谱中分离角度也很大，因此在一般管道外另加了一个附加管道。在氢同位素比值测量时可加大离子源出口狭缝和接收器狭缝，以提高仪器灵敏度。

测量$\frac{D}{H}$比值的最大困难是在离子源中形成H_3^+和HD^+的同时，由$H_2^+ + H \rightarrow H_3^+$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，因此要对 H_3^+ 的影响加以排除。

首先是尽量降低 H_3^+ 的浓度。有两个办法可以做到这一点。一是在离子源中加一反向电极，并尽可能用高的加速电压，使 H_3^+ 尽快脱离离子源而降低 H_3^+ 的形成。另外可以采用低的进气压力。因为 HD^+ 的浓度与进气压力成正比，而 H_3^+ 的浓度与进气压力的平方成正比。降低进气压力可以减少 H_3^+ 的相对比例。

但是在采取了上述措施之后，H_3^+ 的影响还是不可忽视，仍须加以修正。

作出 H_3^+ 修正的方法有两种。以前是采用外推直线法。因为 HD^+ 离子浓度与进气压力（P）成正比而 H_3^+ 浓度与进气压力 P 的平方成正比。所以质量为 3 的离子强度

$$I_3=a_1P+a_2P^2$$

即

$$\frac{I_3}{P}=a_1+a_2P \qquad (\text{Ⅱ}-14)$$

如果将 $\frac{I_3}{P}\left(即\frac{I_3}{I_2}\right)$ 对 P 作图，则得到一条直线。这条直线在 $\frac{I_3}{I_2}$ 轴上的截距给出真实的 $\frac{I_3}{I_2}$ 比值（见图Ⅱ—8）。

作出外推直线是耗费时间的，同时可靠性也差。因为质谱不能在测定的较长时间内保持恒定。同时外推到零点的误差也相当大。所以现在很少采用此法。

另一方法是双样比较法。这种方法是将待测样品与标准进行比较，测出 P 值之差 ΔP，从而计算样品的同位素组成。在双样比较法测定时要使标准样品的质量为 2 的离子流与待测样品质量为 2 的离子流保持恒定。这时

$$\Delta P=P_{样}-P_{标}=\left(\frac{I_3}{I_2}\right)_{样}-\left(\frac{I_3}{I_2}\right)_{标}$$

$$=\left(\frac{HD^+ + H_3^+}{H_2^+}\right)_{样}-\left(\frac{HD^+ + H_3^+}{H_2^+}\right)_{标} \qquad (\text{Ⅱ}-15)$$

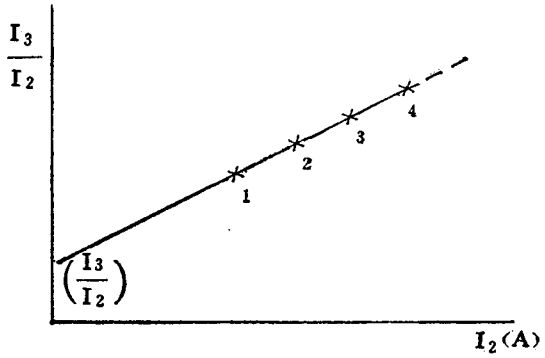


图 Ⅱ—8 外推直线法测$\frac{D}{H}$比的示意图

〔图中 $\left(\frac{I_3}{I_2}\right)$ 应为 $\left(\frac{I_3}{I_2}\right)$〕

因 $(H_2^+)_{样}=(H_2^+)_{标}$，所以$(H_3^+)_{样}=(H_3^+)_{标}$

故
$$\Delta P=\frac{(HD^+)_{样}}{H^+_{2样}}-\frac{(HD^+)_{标}}{H^+_{2标}}$$

所以
$$\frac{\Delta P}{\frac{(HD^+)_{标}}{H^+_{2标}}}=\frac{\frac{(HD^+)_{样}}{H^+_{2样}}}{\frac{(HD^+)_{标}}{H^+_{2标}}}-1$$

$$=\delta D_{样}\times 1000‰ \qquad (Ⅱ—16)$$

因此，在进气压力相同的情况下，交替引入标准和待测样品，求出二者之 ΔP 值，再除以标准$\frac{D}{H}$比值，即得出样品相对于标准同位素比值千分差。标准$\frac{D}{H}$比值可通过专门配制或详细测量确定。这种情况如图 Ⅱ—9 所示。在作双样比较时，进气压力不能太小，因为在气压很低的情况下，标准和待测样品的线性关系受到破坏。这是 $H_2^+ \rightleftharpoons H^+ + H$ 反应加强的缘故，此处不作详细讨论。

3．氧同位素比值测量

在对 CO_2 气体作氧同位素质谱测定时，一个接收器接收质量为 46 的离子流，另一接受器接收质量为 44 和 45 的离子流。

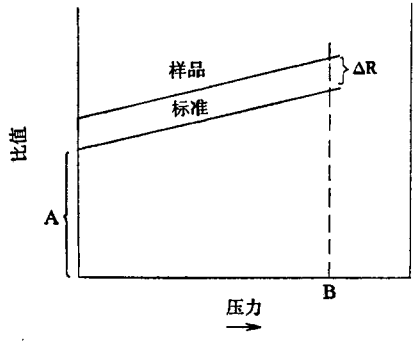


图 Ⅱ—9 测定的$\frac{HD}{H_2}$比值与质谱离子源中气压的关系图
（据弗里德曼，1953）

在测量时，两接收器之电压比 P 与进样气压有关，这是放大器输入电阻对电压的依从性以及分子散射引起高丰度的离子束加宽（拖尾效应）造成的。因此，首先要对电压比作有关这种压强效应的修正。

其次要对样品的偶然污染、本底、记忆效应和阀门混和的影响加以修正。

然后由于许多仪器的B接收器除接收质量为 44 的离子外，还接收质量为 45、47、48、49 等离子。要对此影响加以修正。质量为 47—49 的离子影响极小，对于天然样品一般只须对质量为 45 的离子作如下校正（据 W. G. 莫克等，1973）

$$\delta^{46} \simeq \delta^{46'} + S^{45}\delta^{45'} \qquad (Ⅱ—17)$$

其中 S^{45} 为标准气体中质量为 45 的离子与质量为 44 的离子之比值。$\delta^{46'}$ 为测出的样品相对标准$\frac{46}{44}$的千分偏差。$\delta^{45'}$ 为测出的样品相对标准的$\frac{45}{44}$的千分偏差。δ^{46} 为校正后的值。但现在有些质谱计，如 Mat250 和 MM903 有三个接收器，分别接收质量为 44、45、46 的离子。用这种质谱计已不需作此校正。

最后还要作同位素修正才能得到所需的 δO^{18} 值。这是因为在质量为 46 的离子中不仅有含 O^{18} 的离子（$C^{12}O^{18}O^{16}$），还有其它离子（$C^{13}O^{17}O^{16}$ 和 $C^{12}O^{17}O^{17}$），需对这些离子的叠加影响作修正。对天然样品，这一修正近似为

$$\delta O^{18} \simeq \delta^{46} - \frac{S^{17}S^{45}}{S^{18}}\delta^{46} \qquad (\text{Ⅱ}-18)$$

S^{17} 为标准的$\frac{O^{17}}{O^{16}}$比值，S^{18} 为标准的$\frac{O^{18}}{O^{16}}$比值，S^{45} 为标准的$\frac{45}{44}$比值。

第三节　氢、氧同位素的标准

前面已提到，稳定同位素组成一般用 δ 值表示：

$$\delta‰ = \frac{R_{样品} - R_{标准}}{R_{标准}} \times 1000$$

同一样品，比较的标准不同，得出的 δ 值也不同。为了便于对比，就需要世界统一的标准。这种标准应满足以下要求：同位素组成均匀，数量大，制样方法简单，其同位素比值大致为天然同位素组成变化范围的中间值。

目前世界公认的氢、氧同位素标准为标准平均海水(SMOW)，即克雷格（1961）在爱泼斯坦和前田的工作的基础上定义的世界大洋中海水平均同位素组成。实际上并没有可以用作分析的“平均海水”样品，其组成根据 NBS—1（美国国家标准局 01 号参考样品）确定：

$$\frac{D}{H}(\text{SMOW}) = 1.050\frac{D}{H}(\text{NBS—1})$$

$$\frac{O^{18}}{O^{16}}(\text{SMOW}) = 1.008\frac{O^{18}}{O^{16}}(\text{NBS—1}) \qquad (\text{Ⅱ}-19)$$

取 SMOW 之氢氧同位素之 δ 值为零，其它样品之 δ 值都相对SMOW来确定。

此外，世界上用得较多的氧同位素标准还有 PDB（美国南卡罗莱纳州白垩系皮狄组中的美州拟箭石）和 NBS—20（美国国家标准局 20 号参考样品——德国巴伐利亚侏罗系索仑霍芬灰岩。PDB在25℃时与100％磷酸反应析出的CO_2 相对SMOW之 δO^{18} 值

为40.9‰。NBS—20在25℃时与100%磷酸反应析出之CO_2相对SMOW之δO^{18}值为39.9‰。表Ⅱ—1列出了两种CO_2的一些比值，供参考。

PDB-CO_2与NBS_{20}-CO_2的某几种比值　　表 Ⅱ—1

比　　值	PDB-CO_2	NBS_{20}-CO_2
C^{13}/C^{12}	0.0112372	0.0112253
O^{17}/O^{16}	0.0003800	0.0003792
O^{18}/O^{16}	0.0020790	0.0020704

据莫克 W. G(1973)

除通用标准外，各实验室针对不同分析对象可采用适当的工作标准。对工作标准的同位素组成要参照世界通用标准精确测定。

将相对工作标准之δ值换算为相对通用标准之δ值时，采用下列公式：

$$\delta_{样-通}=\delta_{样-工}+\delta_{工-通}+10^{-3}\delta_{样-工}\times\delta_{工-通} \qquad (Ⅱ—20)$$

样——样品，工——工作标准，通——世界通用标准。

第三章　同位素的物理、化学性质及氢、氧同位素分馏机理

每一元素的各种同位素，其原子核所含质子数目相同，但所含中子数不同，因而核的质量不同。由此导致同位素之间以及同位素化合物之间在物理、化学性质上有所差异，因而在各种物理、化学和生物作用中表现不同，产生同位素分馏。有关这方面的知识是进行同位素测定及同位素分离和研究同位素地质应用的基础。下面对同位素物理、化学性质和氢、氧同位素分馏机理简单加以说明。

第一节　同位素的物理、化学性质

表Ⅲ—1以 H_2O 与 D_2O 为例，说明同一元素的不同同位素及其化合物的物理、化学性质有所不同。

（1）首先，同一元素的各同位素的原子量不同，其化合物的分子量也不同。例如，氕（H）的原子量为1，而氘（D）的原子量为2；H_2 的分子量为2，HD之分子量为3等等。这种差别有很大的意义。

由于分子量不同，各同位素化合物的离子在电场或磁场中会产生差异运动，这种现象是质谱测量和同位素电磁分离的基础。

由于分子量不同，气、液以及固体中的同位素分子（或离子）在浓度梯度、温度梯度等的影响下会发生差异运动，引起分馏。这在各种地质作用中是常见的现象（见本章第二节），也是同位素分离的一种机理。

（2）其次，与分子量直接有关的一些物理性质也不相同。如 H_2O 与 D_2O 的密度即有所不同（见表Ⅲ—1）。H_2O 与 D_2O 之

H_2O 和 D_2O 的某些物理—化学性质　　表 Ⅲ—1

据 A. U. 布洛茨基 1956

性　　质	状　态	温　度	H_2O^{16}	D_2O^{16}
分子量($O^{16}=16$)			18.01629	20.02948
密度（克/厘米^3）	液	25℃	0.996781	1.104211
熔点(℃)	1大气压		0	3.813
沸点(℃)	1大气压		100.00	101.43
临界温度(℃)	1大气压		374.2	371.5
密度最大时温度(℃)	1大气压		3.98	11.23
临界压力（大气压）			218.5	218.6
相对蒸汽压（大气压）	液	20℃	1.171	1.000
相对粘度	液	25℃	1.000	1.232
相对表面张力	液	25℃	1.0000	0.9995
热容（卡/克分子·度）	液	25℃	18.17	20.25
	冰	熔点	9.19	10.79
生成热（卡/克分子）	液	25℃	68.317	70.414
熔化热	一大气压	熔点	1.436	1.501
汽化热	液	25℃	10.519	10.850
S^0（卡/克分子·度）	液	25℃	16.716	18.162
ΔH^0（卡/克分子）	液	25℃	−68.317	−70.414
ΔF^0（卡/克分子）	液	25℃	−56.690	−58.206
折射率(D线)	液	25℃	1.33250	1.32796
磁导率$\times 10^6$	液	20℃	12.97	12.95
介电常数	液	25℃	78.25	78.54
偶极距$\times 10^{18}$		25℃	1.86	1.87
离子浓度积$\times 10^{14}$		25℃	1.01	0.195

间以及 H_2O^{16} 与 H_2O^{18} 之间密度的差别，是用密度法测量水中氢、氧同位素组成的依据。

（3）同位素的光谱位移也是由原子核质量不同引起的。

（一）原子光谱。以氢原子光谱线为例，其频率服从巴尔麦—波尔公式：

$$\nu = R_\infty \frac{1}{1+\frac{m_0}{M}}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (Ⅲ—1)$$

式中 n_1、n_2 为主量子数，取决于光谱系以及系中谱线的序数；m_0 为电子的质量；M为原子核质量；R_∞ 为核质量无穷大时的黎德堡常数，按 1973 年国际标准值

$$R_\infty=\frac{2\pi^2 m_0 e^4}{ch^3}=109737.32cm^{-1}$$

这里 π 为圆周率；e 为电子电量；h 为普朗克常数，c 为光速。

当氢为氘代换时，由于核的质量不同，原子光谱频率发生改变；对同一号谱线，根据公式（Ⅲ—1）算出的相对位移为

$$\frac{\nu_D-\nu_H}{\nu_H}=\frac{m_0(M_D-M_H)}{M_H(M_D+m_0)} \qquad (Ⅲ—2)$$

如果用波长 λ 表示$\left(\lambda=\frac{1}{\nu}\right)$，则

$$\Delta\lambda=\lambda_D-\lambda_H=\frac{1}{\nu_D}-\frac{1}{\nu_H}=\lambda_D\frac{-m_0(M_D-M_H)}{M_H(M_D+m_0)}$$

$$\approx-\frac{m_0(M_D-M_H)}{M_H m_0}\lambda_H \qquad (Ⅲ—3)$$

因 $M_H=1.0081$，$M_D=2.0147$，$m_0=\frac{1}{1840}$，故

$$\Delta\lambda=-2.72\times10^{-4}\lambda_H \qquad (Ⅲ—4)$$

表Ⅲ—2 对氢和氘的原子光谱作了比较。对其它元素来说，同位素的光谱位移小得多，计算也复杂得多，但是仍然可以测定或计算。

氢和氘原子光谱的比较（波长以Å为单位）　　**表 Ⅲ—2**

谱　线	H_α	H_β	H_γ	H_δ
λ_H	6562.79	4861.33	4340.47	4101.74
$-\Delta\lambda_{观察}$	1.79	1.33	1.19	1.12
$-\Delta\lambda_{计算}$	1.785	1.322	1.191	1.118

同位素原子光谱位移是用光谱法测定同位素及同位素组成的依据。

（二）振动光谱。不仅同位素的原子光谱有变化，而且同位素所构成的分子的振动光谱也有差别。

假如有质量分别为 M_0 与 M 的两个粒子，以力 $F=-kx$ 结合（k 为表示结合力特性的系数，x 为两个粒子的距离），则在谐振时（k 为常数），它们之间的基本振动频率 ω_0 为：

$$\omega_0=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (Ⅲ—5)$$

其中 $\mu=\frac{MM_0}{M+M_0}$ 叫做该振子的折合质量。

根据量子力学，振动能只能有某些分立的值

$$E=h\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right)-hx_0\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 \qquad (Ⅲ—6)$$

式中 $n=0、1、2\cdots$，为决定能级的振动量子数；x_0 为非谐振系数，即振动力不完全与距离成比例关系时，对谐振进行修正的值。

如在分子中一种同位素为另一种取代，其键的结合力常数 k 不变（因电性未变），由（Ⅲ—5）式可得出两类同位素分子基本振动频率之比值为

$$\frac{\omega_0}{\omega_0^*}=\sqrt{\frac{\mu^*}{\mu}} \qquad (Ⅲ—7)$$

又非谐振系数 x_0 与分子的振动频率及转动惯量成反比，而转动惯量又与折合质量成正比，故

$$\frac{x_0\omega_0}{x_0^*\omega_0^*}=\frac{\mu^*}{\mu} \qquad (Ⅲ—8)$$

为简便起见，取 $\rho=\sqrt{\frac{\mu}{\mu^*}}$；则对同位素分子有

$$E^*=\rho h\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right)-\rho^2hx_0\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 \qquad (Ⅲ—9)$$

当 n = 0 时，振动能具极小值

$$E_0=\frac{1}{2}h\omega_0\left(1-\frac{1}{2}x_0\right) \qquad (Ⅲ—10)$$

$$E_0^*=\frac{1}{2}\rho h\omega_0\left(1-\frac{1}{2}\rho x_0\right) \qquad (Ⅲ—11)$$

我们称之为零点能。下面要提到，零点能是同位素分子的一个极为重要的性质。

在一般精度的计算中，可略去非谐振项，这时

$$E_0=\frac{1}{2}h\omega_0 \qquad (Ⅲ—12)$$

$$E_0^*=\frac{1}{2}\rho h\omega_0 \qquad (Ⅲ—13)$$

$$\Delta E_0=E_0-E_0^*=\frac{1}{2}(1-\rho)h\omega_0 \qquad (Ⅲ—14)$$

对于丰度大的同位素的分子，其 ω_0 与 $x_0\omega_0$ 值可由分子光谱测出；对于微量同位素的分子，很难得到准确的光谱数据，这时可利用折合质量由前者的数据进行计算。表Ⅲ—3 和表Ⅲ—4 分别列出了某些双原子分子和多原子分子的 ω_0 与 $x_0\omega_0$ 值及 ω_i 和 x_{ij} 值。

某些双原子分子的基本频率（知道精确常数的）　**表 Ⅲ—3**

分　　子	ω_0 厘米$^{-1}$	$x_0\omega_0$ 厘米$^{-1}$	注
H_2	4405.30	125.32	赫茨贝格
HD	3817.09	94.02	利比
D_2	3117.07	62.72	利比
$C^{12}O^{16}$	2167.4	13.28	赫茨贝格
$C^{13}O^{16}$	2119.2	12.69	
$C^{12}O^{18}$	2115.2	12.65	
O_2^{16}	1580.4	12.07	赫茨贝格
O_2^{18}	1490.0	10.73	

某些多原子分子的频率（知道精确常数的）　表 Ⅲ—4

分　子	ω_i	x_{ir}	
H_2O	3825.32	−43.89	−20.02
	1653.91	−19.5	−155.06
	3935.59	−46.37	−19.81
HDO	2820.3	−42.27	−89.3
	1449.4	4.1	−16.0
	3883.8	−77.39	−25.53
D_2O	2758.06	−22.81	−10.56
	1210.25	−10.44	−81.92
	2883.79	−24.90	−10.62
H_2O^{18}	3815.5	−43.66	−19.89
	1647.8	−19.36	−154.03
	3919.4	−45.99	−19.66
D_2O^{18}	2744.2	−22.58	−10.44
	1202.7	−10.31	−80.88
	2861.7	−24.52	−10.47
CO_2	1351.20	−0.3	+5.7
	672.20	−1.3	−21.9
	2396.40	−12.5	−11.0
CO_2^{18}	1273.92	−0.27	+5.29
	661.94	−1.26	−20.33
	2359.81	−12.12	−10.67

研究同位素的振动光谱不仅可准确测定同位素的质量，而且可为定量研究同位素分馏作用提供依据。

（三）分子光谱。详细研究发现，分子中每一能级变化主要是由电子能、核间振动能及转动能变化所构成。

$$\Delta E=(E''_{电子}-E'_{电子})+(E''_{振动}-E'_{振动})+(E''_{转动}+E'_{转动})$$
$$=\Delta E_{电子}+\Delta E_{振动}+\Delta E_{转动} \qquad (Ⅲ—15)$$

因此辐射光的频率由三部分构成。其中振动谱带相应于振动能的改变 $\Delta E_{振动}$。转动能的改变给出距离很密的线系，加合在某一振

动能级上构成振动谐带的精细结构。这两种带系给出振动—转动红外光谱。加上电子跃迁，这个光谱就位于可见光或紫外光区。其中每一 $\Delta E_{电子}$ 的跳跃伴随一个振动—转动带系。它们一道构成复杂的分子光谱。

同位素代换对分子光谱的三部分均有影响，但程度各不相同。电子跃迁的频率位移只有 $\frac{1}{1000}$ 厘米$^{-1}$ 的数量级，可以不加注意。振动频率之位移在前面已作讨论。这里对转动频率位移略加讨论。

转动能可近似地表示为

$$E_{转}=BJ(J+1) \qquad (Ⅲ—16)$$

其中 J 是转动量子数。$B=\frac{h^2}{8\pi^2 I}$。I 为转动惯量，它与折合质量成正比。

因此，对两种同位素分子

$$\frac{E_{转}}{E^*_{转}}=\frac{\mu}{\mu^*}=\rho^2 \qquad (Ⅲ—17)$$

由此可以算出，转动频率位移为

$$\begin{aligned}\Delta\nu_{转}&=\nu^*_{转}-\nu_{转}\\&=\nu_{转}\left(\frac{\nu^*_{转}}{\nu_{转}}-1\right)\\&=\nu_{转}\left(\frac{E^*_{转}}{E_{转}}-1\right)\\&=\nu_{转}\left(\frac{1}{\rho^2}-1\right)\\&=\nu_{转}(\rho^2-1) \qquad (Ⅲ—18)\end{aligned}$$

由于转动频率比振动频率小得多，故同位素代换时转动谱线之位移也比振动位移小得多，只在很精密的测量中才能察觉。

因此两种同位素分子的混合物给出实际上结构相同的两种光谱之叠加，两种光谱的位移相当于振动频率之改变。根据分子光

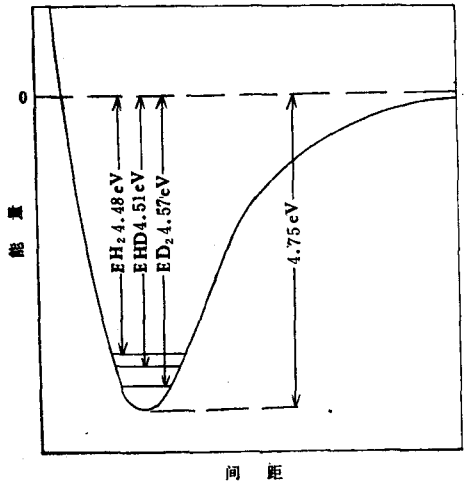
谱即可求出同位素分子的振动频率。

（4）同位素的热力学性质

在对同位素的光谱性质作了一定分析之后，再来考虑同位素的热力学性质，就比较好理解了。表Ⅲ—1 中已列出了H_2O和D_2O在蒸汽压、熔点、沸点、热容、生成热、熔化热、汽化热、熵、热函及自由能等等热力学函数的差别。对于其它种类的同位素分子也有这些差别，只是程度不同而已。

为何出现这些差别呢？根本原因在于各同位素的分子能量不同。

我们知道分子能量包含电子能量、平动能量、转动能量及振动能量。同一元素各同位素的原子，其电子层结构相同，故其化合物之电子能量也相同。但在前面对振动光谱的叙述中已提到各同位素分子之振动频率及振动能量不同。同位素代换对分子的转动能量和平动能量也有影响，但程度较振动能量小。因此各同位素分子的能量不同，其中主要是振动能不同。



图Ⅲ—1 氢（H_2）、氘（D_2）和HD之零点能与分子质量之关系。据布罗克与奥弗斯比（1971）

图Ⅲ—1以氢、氘和HD为例表示出分子能量与分子量之关系。前面已提到，根据量子力学，分子不能具有图Ⅲ—1中连续曲线上的任意值，而只能限于一些不连续的能级。其最低的能级为$\frac{1}{2}h\omega_0$。

我们将 $E_0=\frac{1}{2}h\omega_0$

叫做分子的零点能。由图可见，轻同位素分子之零点能较大，重同位素分子零点能较小。这意味着轻同位素形成的分子较重同位素分子易于破坏，因而在化学反应中，轻同位素分子更活跃。

总之，由于同位素质量不同，使分子的能量有所差别，因而在许多热力学性质上出现差别。

（5）不同同位素形成的物质之粘度、磁导率、介电常数及偶极矩等物理性质也不相同。在表Ⅲ—1也列出了H_2O和D_2O的这些方面之差别。但是目前这些性质在同位素地球化学研究中关系很小，因此在这里不作详细的讨论。

第二节　氢、氧同位素分馏机理

通过大量的测量和研究，已经知道不同物质的同位素比值经常不同。对于轻元素的同位素，这种现象尤为明显。我们将同位素以不同比例分配于不同物质之间的现象叫做同位素分馏。两种物质间同位素分馏的程度以两种物质中同位素比值之商表示，谓之同位素分馏系数α。由定义

$$\alpha_{A-B}=\frac{R_A}{R_B} \qquad (Ⅲ—19)$$

R表示同位素比值；下角标A、B分别表示两种物质。

前面已指出：同位素物理、化学性质的不同是引起同位素分馏的原因。这里我们来说明引起氢氧同位素分馏的一些作用机理。

1．同位素交换反应

一、同位素交换反应的特点：同位素交换反应包括机理很不相同的一些过程。但是，这些过程有其共同特点：即其中不发生一般的化学变化，而只在不同化合物之间，不同相之间或单个分子之间发生同位素分配之变化。

以氢、氧同位素为例

$$H_2O+HD\rightleftharpoons HDO+H_2 \qquad (Ⅲ—20)$$

$$O_2^{16} + CO^{18} \rightleftharpoons O^{16}O^{18} + CO^{16} \qquad (Ⅲ—21)$$

即是典型的交换反应。

我们用一般式来表示这种反应，则有

$$jAx_mx_n^* + iBx_yx_z^* \rightleftharpoons jAx_{m+i}x_{n-i}^* + iBx_{y-i}x_{z+i}^* \qquad (Ⅲ—22)$$

式中 $Ax_mx_n^*$ 和 $Ax_{m+i}x_{n-i}^*$ 为一类化合物的同位素不同的分子，$Bx_yx_z^*$ 和 $Bx_{y-i}x_{z+i}^*$ 为另一类化合物之同位素不同的分子。下角标m、n、y、z……表示某同位素在该分子中的原子数。i、j表示参加交换的分子数。

同位素交换反应是引起同位素分馏的重要作用。

二、同位素交换平衡时的平衡常数和同位素分馏系数：同位素交换反应在一定条件下可以达到平衡。此时，与一般化学反应类似，可用平衡常数K来表示各同位素分子平衡浓度间的关系。对于（Ⅲ—22）式代表的反应，

$$K = \frac{[Ax_{m+i}x_{n-i}^*]^j \cdot [Bx_{y-i}x_{z+i}^*]^i}{[Ax_mx_n^*]^j \cdot [Bx_yx_z^*]^i}$$

$$= \frac{\dfrac{[Ax_{m+i}x_{n-i}^*]_j}{[Ax_mx_n^*]^j}}{\dfrac{[Bx_yx_z^*]^i}{[Bx_{y-i}x_{z+i}^*]^i}} \qquad (Ⅲ—23)$$

〔……〕表示某种分子之平衡浓度。

但是，在同位素地球化学的角度来看问题，我们更为关心的是同位素交换平衡时两类分子之间的同位素分馏系数。根据定义，同位素分馏系数 α 为

$$\alpha = \frac{\dfrac{(n-i)[Ax_{m+i}x_{n-i}^*] + n[Ax_mx_n^*]}{(m+i)[Ax_{m+i}x_{n-i}^*] + m[Ax_mx_n^*]}}{\dfrac{z[Bx_yx_z^*] + (z+j)[Bx_{y-i}x_{z+i}^*]}{(y-j)[Bx_{y-i}x_{z+i}^*] + y[Bx_yx_z^*]}} \qquad (Ⅲ—24)$$

由（Ⅲ—23）与（Ⅲ—24）两式可见，同位素交换反应的 α 与K是不同的。它们之间有一定的联系，但就一般情况而言这种关系是比较复杂的。

但在研究自然界的氢、氧同位素交换时，它们之间的关系可以大大简化。

假若我们考虑一种化合物Ax_n，这种化合物中同位素x^*之浓度为f，同位素x之浓度为1－f。在等几率分布的情况下，同位素分子$Ax_{n-i}x_i^*$出现的几率应为 $(1-f)^{n-i}f^i \times \frac{n!}{(n-i)!\times i!}$。

但在自然条件下，氢、氧的微量同位素浓度极小。$f_{(D)}$约为0.0156%左右，$f_{(O^{18})}$约为0.1995%左右。在这种情况下，Ax_n出现的几率约为$(1-f)^n \approx 1$。$Ax_{n-1}x^*$出现的几率为$(1-f)^{n-1}f \times n$，已远低于1%。$Ax_{n-2}x_2^*\cdots$出现的几率则小于万分之一，乃至更小，可以忽略不计。这样，在自然界经常遇到的氢、氧同位素交换反应可以简写为

$$Ax_m + Bx_{n-1}x^* \rightleftharpoons Ax_{m-1}x^* + Bx_n \qquad (Ⅲ-22')$$

式中Ax_m、Bx_n、……代表同位素分子，x代表某元素之丰度大的同位素，x^*代表微量同位素。下角标m、n……代表原子数。此时反应的平衡常数和同位素分馏系数分别为：

$$K = \frac{\dfrac{[Ax_{m-1}x^*]}{[Ax_m]}}{\dfrac{[Bx_{n-1}x^*]}{[Bx_n]}} \qquad (Ⅲ-23')$$

$$\alpha = \frac{\dfrac{[Ax_{m-1}x^*]}{m[Ax_m]+(m-1)[Ax_{m-1}x^*]}}{\dfrac{[Bx_{n-1}x^*]}{n[Bx_n]+(n-1)[Bx_{n-1}x^*]}}$$

$$\approx \frac{\dfrac{n}{m}\dfrac{[Ax_{m-1}x^*]}{[Ax_m]}}{\dfrac{[Bx_{n-1}x^*]}{[Bx_n]}}$$

$$\approx \frac{n}{m}\cdot K \qquad (Ⅲ-24')$$

三、同位素交换平衡常数和分馏系数与同位素分子的配分函

数比的关系：什么叫配分函数比？统计力学认为：一种分子可取E_0、E_1、E_2…等分立的（量子化的）能态；当N个分子相互平衡时，处于各能态的分子数分别为N_0、N_1、N_2…。某一能态E_i可以有g_i种不同的方式（量子数的不同组合），称之为给定态i的统计权重。若这个态只有一种出现方式，则g_i等于1。根据玻尔兹曼分布定律，处于能态E_i的分子数N_i为

$$N_i=\frac{N}{Q}g_i e^{-\frac{E_i}{KT}} \qquad (Ⅲ—25)$$

其中 $Q=\Sigma g_i e^{-\frac{E_i}{KT}}$ 叫做该分子的配分函数或状态和，表示该分子在系统中能取的状态之总和。式中e为自然对数的底，E_i表示分子能级，T为绝对温度，K为玻尔兹曼常数。

现在来看配分函数与平衡常数与分馏系数的关系。已知在恒压下（同位素交换反应时体积不变），配分函数与自由能G_0间的关系为：

$$G_0=-RT\ln Q \qquad (Ⅲ—26)$$

根据热力学

$$\Delta G_0=-RT\ln K \qquad (Ⅲ—27)$$

式中ΔG_0为恒压等温条件下反应的最大有用功，即所有参与反应的物质和生成物质的自由能之代数和。对于一般反应而言（Ⅲ—2[2]所代表）有：

$$\Delta G_0=jG_{0Ax_{m+i}x^{*}_{n-i}}+iG_{0Bx_yx^{*}_z}-jG_{0Ax_mx^{*}_n}-iG_{0Bx_{y-i}x^{*}_{z+i}}$$

$$=-RT\ln\left(\frac{\left(\frac{Q_{Ax_{m+i}x^{*}_{n-i}}}{Q_{Ax_mx^{*}_n}}\right)^{j}}{\left(\frac{Q_{Bx_{y-i}x^{*}_{z+i}}}{Q_{Bx_yx^{*}_z}}\right)^{i}}\right) \qquad (Ⅲ—28)$$

但对自然界常见氢、氧同位素交换反应可简化为

$$\Delta G_0=G_{0Ax_{m-1}x^{*}}+G_{0Bx_n}-G_{0Ax_m}-G_{0Bx_{n-1}x^{*}}$$

$$= -RT\ln\left(\frac{\frac{Q_{Ax_{m-1}x^*}}{Q_{Ax_m}}}{\frac{Q_{Bx_{n-1}x^*}}{Q_{Bx_n}}}\right) \qquad (Ⅲ—28')$$

由（Ⅲ—27）和（Ⅲ—28）知

$$-RT\ln K = -RT\ln\left(\frac{\left(\frac{Q_{Ax_{m+j}x^*_{n-i}}}{Q_{Ax_mx^*_n}}\right)^j}{\left(\frac{Q_{Bx_{y-j}x^*_{z+j}}}{Q_{Bx_yx_z}}\right)^i}\right)$$

故

$$K = \frac{\left(\frac{Q_{Ax_{m+i}x^*_{n-i}}}{Q_{Ax_mx_n}}\right)^j}{\left(\frac{Q_{Bx_{y-i}x^*_{z+j}}}{Q_{Bx_yx_z}}\right)^i} \qquad (Ⅲ—29)$$

对自然界常见氢氧同位素交换反应为

$$K = \frac{\frac{Q_{Ax_{m-1}x^*}}{Q_{Ax_m}}}{\frac{Q_{Bx_{n-1}x^*}}{Q_{Bx_n}}} \qquad (Ⅲ—29')$$

由（Ⅲ—24'）及（Ⅲ—29'）有

$$\alpha = \frac{n}{m}\cdot\frac{\frac{Q_{Ax_{m-1}x^*}}{Q_{Ax_m}}}{\frac{Q_{Bx_{n-1}x^*}}{Q_{Bx_n}}} \qquad (Ⅲ—30)$$

这样就得出了两种物质间同位素分馏系数与同位素分子配分函数之间的关系。

四、同位素配分函数比的计算：前面已经指出，一种分子的能量包括平动能、转动能、振动能和电子能及原子核自旋能。因此分子的配分函数也可分解为相应部份，即

$$Q_{总} = q_{平动}q_{转动}q_{振动}q_{电}q_{核自旋} \qquad (Ⅲ—31)$$

但在实际计算时，求配分函数是很复杂的，而且也没有必要。我

们需要的仅仅是同一种化合物的各种同位素分子之配分函数比，而求取这种配分函数比要简单得多。

假设有某种化合物的两种同位素分子A及A*，则其配分函数比为

$$\frac{Q_{A^*}}{Q_A}=\frac{q_{A^*平}q_{A^*转}q_{A^*振}q_{A^*电}q_{A^*核自旋}}{q_{A平}q_{A转}q_{A振}q_{A电}q_{A核自旋}}$$

因各同位素分子的电子能和核自旋能量相同，即$q_{A^*电}=q_{A电}$，$q_{A^*核自旋}=q_{A核自旋}$，所以

$$\frac{Q_{A^*}}{Q_A}=\frac{q_{A^*平}q_{A^*转}q_{A^*振}}{q_{A平}q_{A转}q_{A振}} \qquad (Ⅲ-32)$$

首先我们来考虑双原子分子。根据统计力学计算，双原子分子的各种配分函数为

$$q_{平}=\left(\frac{2\pi MKT}{h^2}\right)^{3/2}V \qquad (Ⅲ-33)$$

$$q_{转}=\frac{8\pi^2\mu d^2KT}{\sigma h^2} \qquad (Ⅲ-34)$$

$$q_{振}=\frac{e^{-\frac{h\nu}{2KT}}}{1-e^{-\frac{h\nu}{KT}}} \qquad (Ⅲ-35)$$

其中M为分子量，μ为折合质量，d为原子间距，σ为分子对称数，V为系统体积，ν为振动频率，h为普朗克常数，K为玻尔兹曼常数，T为绝对温度。

由（Ⅲ-32）、（Ⅲ-33）、（Ⅲ-34）、（Ⅲ-35）式可导出

$$\frac{Q_{A^*}}{Q_A}=\left(\frac{M_{A^*}}{M_A}\right)^{3/2}\cdot\frac{\sigma_A\mu_{A^*}}{\sigma_{A^*}\mu_A}\cdot\frac{e^{-\frac{h\nu_{A^*}}{2KT}}}{e^{-\frac{h\nu_A}{2KT}}}\cdot\frac{1-e^{-\frac{h\nu_A}{KT}}}{1-e^{-\frac{h\nu_{A^*}}{KT}}} \qquad (Ⅲ-36)$$

对于多原子分子而言，可以导出

$$\frac{Q_{A^*}}{Q_A}=\frac{\sigma_A}{\sigma_{A^*}}\cdot\left(\frac{I_{1A^*}I_{2A^*}I_{3A^*}}{I_{1A}I_{2A}I_{3A}}\right)^{1/2}\cdot$$

$$\left(\frac{M_{A^*}}{M_A}\right)^{3/2}\prod\frac{e^{-\frac{u_{iA^*}}{2}}}{e^{-\frac{u_{iA}}{2}}}\cdot\frac{1-e^{-u_{iA}}}{1-e^{-u_{iA^*}}} \qquad (Ⅲ-37)$$

式中 I 表示转动惯量，$u_i=\frac{h\nu_i}{kT}=\frac{hc\omega_i}{kT}$。

根据蒂勒—雷德里奇规则，对同位素分子有以下关系

$$\prod_i u_i\prod_K m_K^{3/2}=M^{3/2}(I_1I_2I_3)^{1/2} \qquad (Ⅲ-38)$$

m为同位素的原子量，n为交换的原子数。

由此得

$$\left(\frac{M_{A^*}}{M_A}\right)^{3/2}\cdot\left(\frac{I_{1A^*}I_{2A^*}I_{3A^*}}{I_{1A}I_{2A}I_{3A}}\right)^{1/2}=\prod_i\frac{u_{iA^*}}{u_{iA}}\prod_K\left(\frac{m_{KA^*}}{m_{KA}}\right)^{3/2} \qquad (Ⅲ-39)$$

代入（Ⅲ—37）得

$$\frac{Q_{A^*}}{Q_A}=\frac{\sigma_A}{\sigma_{A^*}}\prod_K\left(\frac{m_{KA^*}}{m_{KA}}\right)^{3/2}\prod_i\frac{u_{iA^*}}{u_{iA}}\cdot\frac{e^{-\frac{u_{iA^*}}{2}}}{e^{-\frac{u_{iA}}{2}}}\cdot\frac{1-e^{-u_{iA}}}{1-e^{-u_{iA^*}}} \qquad (Ⅲ-40)$$

现在定义有一个简化的配分函数$\frac{Q'_{A^*}}{Q'_A}$

$$\frac{Q'_{A^*}}{Q'_A}=\frac{\frac{Q_{A^*}}{Q_A}}{\prod_k\left(\frac{m_{KA^*}}{m_{KA}}\right)^{3/2}}$$

则

$$\frac{Q'_{A^*}}{Q'_A}=\frac{\sigma_A}{\sigma_{A^*}}\prod_i\frac{u_{iA^*}}{u_{iA}}\cdot\frac{e^{-\frac{u_{iA^*}}{2}}}{e^{-\frac{u_{iA}}{2}}}\cdot\frac{1-e^{-u_{iA}}}{1-e^{-u_{iA^*}}} \qquad (Ⅲ-41)$$

这个所谓简化配分函数比略去了$\prod_K\left(\frac{m^*}{m}\right)^{3/2}$是由于同位素交换反应等式两边的粒子不变，因而计算平衡常数时总可以消掉此项，

所以计算平衡常数时使用简化配分函数比代替配分函数比。表Ⅲ—5和表Ⅲ—7给出了某些氢和氧化合物的简化配分函数比（据尤里，1947）。由这些数据可以很方便地求出某些同位素交换反应的平衡常数和同位素分馏系数。

例如我们来求25℃时

某些氢分子与水分子的简化配分函数比　　表 Ⅲ—5

分子对	温度 (K)				
	273.1	298.1	400	500	600
HD/H_2	7.6282	6.7366	4.7672	3.8941	3.4030
D_2/HD	2.4017	2.0704	1.3715	1.0752	0.9154
$(D_2/H_2)^{1/2}$	4.2803	3.7346	2.5570	2.0462	1.7650
HDO/H_2O	32.7400	1.7622	11.7240	7.5602	5.6614
D_2O/HDO	8.3185	24.9460	2.9282	1.8791	1.4044
$(D_2O/H_2O)^{1/2}$	16.503	6.3065	5.8592	3.7689	2.8196

某些氢交换反应的平衡常数　　表 Ⅲ—6

平衡对	温度 (K)					
	0	273.1	298.1	400	500	600
$[HD]^2/[H_2][D_2]$	0	3.18	3.25	3.48	3.62	3.72
$[HDO]^2/[H_2O][D_2O]$	0	3.94	3.96	4.00	4.02	4.03
$[HDO][H_2]/[H_2O][HD]$	∞	4.29	3.70	2.46	1.94	1.66
$[D_2O][HD]/[HDO][D_2]$	∞	3.46	3.05	2.14	1.75	1.53

$$H_2O + HD \rightleftharpoons HDO + H_2$$

反应的平衡常数。

由表Ⅲ—5查出，在25℃时（298.1°K）$\frac{Q'_{HD}}{Q'_{H_2}}$为6.7366，$\frac{Q'_{HDO}}{Q'_{H_2O}}$为1.7622。

故平衡常数K为

$$K=\frac{\frac{Q'_{HD}}{Q'_{H_2}}}{\frac{Q'_{HDO}}{Q'_{H_2O}}}$$

$$=\frac{6.7366}{1.7622}$$

$$=3.70$$

应当指出：（Ⅲ—36）和（Ⅲ—37）都不是很严格的，因为这里考虑的振动都是简谐振动，为精确起见，需加上非谐振项修正。另外所考虑的物质是理想气体，而对实际气体要考虑分子间相互作用的能量。对这些方面正进一步深入研究。但目前的实验结果与谐振近似值颇相一致。

五、同位素分馏与温度的关系：我们再来看看（Ⅲ—36）式

$$\frac{Q_{A^*}}{Q_A}=\left(\frac{M_{A^*}}{M_A}\right)^{3/2}\cdot\frac{\sigma_A I_{A^*}}{\sigma_{A^*} I_A}\cdot\frac{e^{-\frac{h\nu_{A^*}}{2KT}}}{e^{-\frac{h\nu_A}{2KT}}}\cdot\frac{1-e^{-\frac{h\nu_A}{KT}}}{1-e^{-\frac{h\nu_{A^*}}{KT}}}$$

等式右边可分为三部份，第一部份为与平动能有关的$\left(\frac{M_{A^*}}{M_A}\right)^{3/2}$；第二部分为$\frac{\sigma_A I_{A^*}}{\sigma_{A^*} I_A}$，与转动有关。这两部份都仅仅取决于分子的质量与构型。只要化合物种类确定了，其值也随之确定。但第三部份 $\frac{e^{-\frac{h\nu_{A^*}}{2KT}}}{e^{-\frac{h\nu_A}{2KT}}}\cdot\frac{1-e^{-\frac{h\nu_A}{KT}}}{1-e^{-\frac{h\nu_{A^*}}{KT}}}$不同，它不仅包含$\nu$这个与振动有关的变量，还包含着T这个变量。在化合物种类确定之后(ν确定)，只要温度变化，这一项仍会变化。尤里（1947）首先注意到这种关系，并提出利用这种关系，可通过测定同位素分馏来确定同位素交换平衡的温度。

在这里我们先对这种关系作一定性的描述。首先我们考虑在

较低温度下进行同位素交换的情况（如$\frac{h\nu}{KT}>5$）。此时

$$\frac{1-e^{-\frac{h\nu_A}{KT}}}{1-e^{-\frac{h\nu_{A^*}}{KT}}}$$

项趋近于1。此时有下列近似关系：

$$\frac{Q_{A^*}}{Q_A}=xe^{\frac{y}{T}}$$

式中x代表$\left(\frac{M_{A^*}}{M_A}\right)^{3/2}\cdot\frac{\sigma_A\mu_{A^*}}{\sigma_{A^*}\mu_A}$；$y$代表$\frac{h(\nu_{A^*}-\nu_A)}{2K}$

因此

$$\ln\frac{Q_{A^*}}{Q_A}=\frac{y}{T}+x \qquad (Ⅲ-42)$$

但当温度较高时$\left(\frac{h\nu}{KT}\leqslant 5\right)$，情况就不一样了，$\frac{1-e^{-\frac{h\nu_A}{KT}}}{1-e^{-\frac{h\nu_{A^*}}{KT}}}$项不能忽略。在$2\leqslant\frac{h\nu}{KT}\leqslant 5$的区间内，关系近似为

$$\ln\frac{Q_{A^*}}{Q_A}\fallingdotseq\frac{y}{T^2}+x \qquad (Ⅲ-43)$$

当$\frac{h\nu}{KT}<2$时

$$\ln\frac{Q_{A^*}}{Q_A}\fallingdotseq\frac{y}{T^2} \qquad (Ⅲ-44)$$

（Ⅲ—43）、（Ⅲ—44）两式的由来可参阅贾维约（1977）的文章，此处不详加说明。

由以上考虑可以推知，同位素分馏系数与平衡温度之关系一般为：

当

$$\frac{h\nu}{KT}>5\text{时}；\quad \ln\alpha=\frac{A}{T}+B \qquad (Ⅲ-45)$$

$$\frac{h\nu}{KT}\leqslant 5\text{时}；\quad \ln\alpha=\frac{A}{T^2}+B \qquad (Ⅲ-46)$$

六、同位素分馏系数与温度关系的确定方法。若要利用某两种化合物的同位素分馏来确定其平衡温度，首先必须明确其分馏系数与平衡温度之间的关系。通过三种途径可以确定这种关系。

（1）理论计算：即根据每种化合物在某一温度下的配分函数比计算该温度下之同位素分馏系数，由此得出同位素分馏与温度之关系。

例如，我们来求交换反应

$$DCl + H_2 \rightleftharpoons HCl + HD \qquad (Ⅲ—47)$$

的平衡常数和同位素分馏系数。表Ⅲ—8列出氢和氯化氢的同位素分子常数。

氢和氯化氢的某些同位素分子常数　　表 Ⅲ—8

	H_2	HD	D_2	HCl	DCl
M	2.016	3.023	4.029	35.99	37.00
μ	0.504	0.669	1.007	0.981	1.091
ω_0	4405.3	3817.1	3118.8	2989.0	2143.5
uT	6349	5489	4485	4298	3082
σ	2	1	2	1	1

由（Ⅲ—41）式及（Ⅲ—29′）式可知：

$$K = \frac{Q'_{HCl}Q'_{HD}}{Q'_{DCl}Q'_{H_2}}$$

$$= \frac{\sigma_{DCl}\sigma_{H_2}}{\sigma_{HCl}\sigma_{HD}} \cdot \frac{u_{HCl} \cdot u_{HD}}{u_{DCl}u_{H_2}} \cdot e^{-\frac{1}{2}(u_{HCl}+u_{HD}-u_{DCl}-u_{H_2})} \cdot F(u)$$

$$= \frac{1\times 2}{1\times 1} \cdot \frac{4298\times 5489}{3082\times 6349} \cdot e^{-\frac{1}{2T}(4298+5489-3082-6349)} \cdot F(u)$$

$$= 2.417e^{-\frac{178}{T}} \cdot F(u)$$

当T不太高时，高温校正项F(u)近于1，

故 $$K = 2.417e^{-\frac{178}{T}}$$

而 $$\alpha = \frac{1}{2}K = 1.2085e^{-\frac{178}{T}}$$

$$\ln\alpha = -\frac{178}{T} + 1.2085 \qquad (Ⅲ-48)$$

可以看出，所谓理论计算还是以实验数据为依据的，最基本的数据是同位素分子的分子量及分子振动频率。分子量可用各种物理、化学方法求得，振动频率则可从分子光谱测量出来，它的测量精度对计算结果影响甚大。

下面简单提一下固体物质同位素分馏的计算。固体物质的结构比气体复杂，但其中平动和转动项的影响消失了，只保留了振动的影响，可以满意地根据单个振子加以描述。但是固体中的原子以多种频率振动，大多数固体的准确频率谱还不清楚。因此有人推荐一种近似的方法，即利用固体在室温下的热函来确定其“平均”振动频率。因为氧化物的热函是可加的，用这种方法可处理复杂氧化物。这里不详谈这种计算的原理和方法，有兴趣的读者可参阅布罗克和奥弗斯比（1971）的著作。我们只举霞石与石英之氧同位素分馏为例，略加说明。若将霞石（$Na_2Al_2Si_4O_8$）看成为 $2SiO_2 + Al_2O_3 + Na_2O$ 之混合物，则

$$\triangle^{\text{霞石}}_{\text{石英}} = \frac{4}{8}\triangle^{SiO_2}_{\text{石英}} + \frac{3}{8}\triangle^{Al_2O_3}_{\text{石英}} + \frac{1}{8}\triangle^{Na_2O}_{\text{石英}}$$

$\triangle = \ln\alpha$ 叫做同位素相对富集系数。当分馏较小时 $\triangle^B_A \simeq \delta_B - \delta_A$。

在室温下 $\triangle^{SiO_2}_{\text{石英}} = 0$，$\triangle^{Al_2O_3}_{\text{石英}} = -5$，$\triangle^{N_2O}_{\text{石英}} = -33$

故 $$\triangle^{\text{霞石}}_{\text{石英}} = \frac{4}{8}(0) + \frac{3}{8}(-5) + \frac{1}{8}(-33)$$

$$= -6$$

这种方法是简便的，但有人认为并不很合适。如贾维约（1977）认为还不如采用实测光谱数据，用谐振近似计算所得结果精确。

人们对各种化合物的配分函数和同位素交换平衡分馏系数直

接或间接作了很多工作。这里列出一部份结果。表Ⅲ—5为某些氢分子与水分子之间的简化配分函数比。表Ⅲ—6为某些氢交换反应的平衡常数。表Ⅲ—7表示某些氧分子的简化配分函数比及某些氧交换反应的平衡常数。表Ⅲ—9表示某些固体及气体之氧同位素配分函数比计算值。可以看出，对于最有意义的固体氢、氧化合物，计算结果仍很不完全，有待进一步工作。

某些固体和气体氧同位素配分函数比计算值　表 Ⅲ—9

温度℃	°K	10^6T^{-2}	CO气	H_2O气	方解石	白云母	钠长石	斜长石	钙长石	辉石	橄榄石	绿泥石
1308	1581	0.4	7.18	5.24	4.60	3.94	4.63	3.92	4.20	3.73	3.26	3.68
1018	1291	0.6	10.45	7.60	6.98	6.24	7.04	6.17	6.51	5.81	5.11	5.83
845	1118	0.8	13.59	9.86	9.20	8.38	9.28	8.27	8.67	7.73	6.79	7.83
727	1000	1.0	16.61	11.98	11.40	10.50	11.51	10.34	10.80	9.63	8.46	9.82
640	913	1.2	19.50	13.95	13.54	12.56	13.68	12.35	12.87	11.47	10.07	11.74
572	845	1.4	22.20	15.73	15.70	14.64	15.86	14.39	14.97	13.33	11.69	13.69
518	791	1.6	24.83	17.46	17.90	16.76	18.09	16.46	17.10	15.23	13.36	15.67
472	745	1.8	27.44	19.14	20.01	18.79	20.22	18.55	19.15	17.04	14.93	17.57
432	707	2.0	29.92	20.72	22.07	20.77	22.31	20.38	21.14	18.80	16.46	19.42
401	674	2.2	32.33	22.21	24.08	22.70	24.35	22.26	23.08	20.51	17.94	21.22
372	645	2.4	34.70	23.68	26.07	24.61	26.36	24.13	25.01	22.20	19.39	23.01
347	620	2.6	36.82	24.85	28.07	26.53	28.39	26.00	26.94	23.90	20.86	24.80
325	598	2.8	38.92	26.05	30.02	28.40	30.36	27.83	28.83	25.55	22.27	26.55
304	571	3.0	41.04	27.32	31.94	30.24	32.31	29.61	30.68	27.17	23.66	28.27
286	559	3.2	43.07	28.48	33.90	32.12	34.30	31.45	32.57	28.83	25.45	30.03
269	542	3.4	45.07	29.62	35.80	33.94	36.22	33.21	34.41	30.43	26.45	31.73
254	527	3.6	46.98	30.72	37.72	35.49	38.15	35.00	36.24	32.03	27.82	33.43
240	513	3.8	48.78	31.80	39.51	37.49	39.98	36.69	37.99	33.54	29.09	35.05
227	500	4.0	50.62	32.83	41.36	39.26	41.86	38.41	39.77	35.09	30.41	36.71
215	488	4.2		33.85	43.20	41.02						38.35
204	477	4.4		34.82	45.02	42.76						39.98
193	466	4.6		35.81	46.75	44.41						41.52
183	456	4.8		36.82	48.53	46.1						43.11
175	448	5.0		37.78	50.32	47.82						44.71
100	375	7.18		47.21	18.59	65.22						60.98
25	298	11.25		61.64	98.91	43.91						87.80
0	273	13.40		68.22	113.48	107.62						100.62

（2）实验测定：由于对液体和固体化合物常常缺乏足够精确的光谱数据，计算结果跟实际情况常有较大出入。因此常常采用实验方法测定各种化合物对的同位素分馏与温度之关系。

基本方法是，在一定温度下，使两种化合物通过交换达到同位素平衡；然后“冻结”化合物之同位素组成，加以测定，得出此温度下两种化合物之同位素分馏。经过在一系列温度下的实验，可得出同位素分馏与温度的函数关系。由于在实验平衡时采用的温度一般较高，这些关系常用 $1000\ln\alpha=\frac{A}{T^2}+B$ 公式或在 $1000\ln\alpha-\frac{1}{T^2}$ 图上表示。

在同位素交换平衡实验中，最大的问题是固相与气、液相的平衡需要很长的时间。为了解决这一困难，人们想了很多办法。

一种是直接合成法，即在一定温度下直接通过化学反应生成要研究的矿物。如克莱顿和奥尼尔（1972）用人工方法直接由硅胶合成石英，然后测定生成的石英与水的氧同位素分馏。他们用此法获得了600℃以下之数据。

另一种是离子交换法。奥尼尔和泰勒（1967）发现在碱性长石与氯化物水溶液进行 K^+、Na^+ 交换时，长石中能够产生完全的氧同位素交换。他们利用这种方法得到了碱性长石—水温度校准曲线。

第三种是部份平衡外推法。那就是在一定温度下，经过一段时间，使两种化合物达到部份平衡。设交换开始时两种化合物之分馏为 $\alpha_{始}$，交换结束时两种化合物之分馏为 $\alpha_{末}$，达到平衡时的分馏为 $\alpha_{平}$，达到的交换百分数为A。

则
$$1000(\alpha_{始}-1)=1000(\alpha_{平}-1)+A\times1000(\alpha_{末}-\alpha_{始}) \qquad (Ⅲ-49)$$

改变 $\alpha_{始}$，在同样条件下实验，得到相应的 $\alpha_{末}$ 值。以 $(\alpha_{始}-1)\times10^3$ 为纵坐标，$(\alpha_{末}-\alpha_{始})\times10^3$ 为横坐标作图，则数据点的轨迹为一条直线；其斜率为A，而在纵轴上之截距为 $(\alpha_{平}-1)\times10^3$（如

图Ⅲ—2所示)。在实际选择化合物的初始比值时，往往分为两组。一组实验中，使第一种化合物的重同位素逐步增加来接近平衡；另一组实验中使另一种化合物逐步增加重同位素来接近平衡。这就是所谓两向交换。采用两向交换，使对平衡值的外推变成了内插，提高了平衡分馏系数测定的精确性。

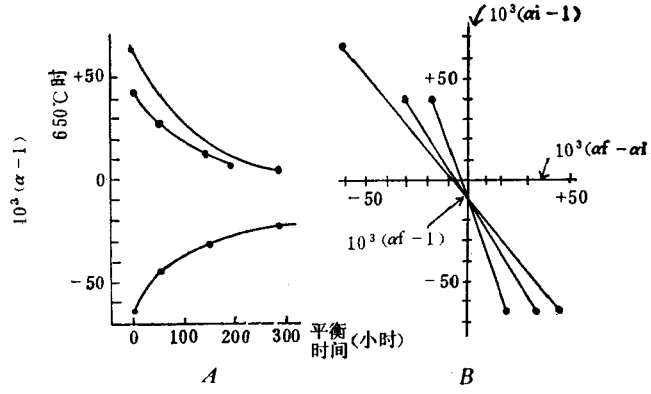


图 Ⅲ—2 利用两向交换部份平衡法求取同位素平衡分馏系数之作图法

A:$10^3(\alpha-1)$ 与平衡时间之关系。B:$10^3(\alpha_i-1)$ 与 $10^3(\alpha_f-\alpha_i)$ 之关系。α_i即$\alpha_{始}$、α_f即$\alpha_{末}$、α_e即$\alpha_{平}$

尽管采用了种种办法，仍很难得到矿物—矿物之间的同位素交换实验数据。因此，一般都是测定矿物—水分馏曲线，再计算矿物—矿物之间的分馏曲线。

迄今为止，对各种矿物—水的氢氧同位素分馏进行了许多测定。表Ⅲ—10，表Ⅲ—11列出了比较新的或一般认为比较可靠的关系式。图Ⅲ—3和图Ⅲ—4表示与这些关系相应的校准曲线。

由两种矿物与水的分馏关系式，可求出两种矿物之间的分馏关系式，其方法如下：

假定矿物x及y与水之关系式为

实验测定的某些矿物一水之间氢同位素分馏的温度关系

表 Ⅲ—10

矿物—水	关　　系　　式	资料来源	注
白云母—水	$10001n\alpha = -22.1\times10^{6}T^{-2}+19.1$	铃木和爱泼斯坦(1977)	
黑云母—水	$10001n\alpha = -21.3\times10^{6}T^{-2}-2.8$		
角闪石—水	$10001n\alpha = -21.9\times10^{6}T^{-2}+7.9$		
蛇纹石—水	$10001n\alpha = 2.75\times10^{7}T^{-2}-7.69\times10^{4}T^{-1}+40.8$	酒井和堤(1978)	

$$10^{3}\ln\alpha_{x-水}=A_x\times\frac{10^{6}}{T^{2}}+B_x$$

$$10^{3}\ln\alpha_{y-水}=A_y\times\frac{10^{6}}{T^{2}}+B_y$$

则　$$10^{3}\ln\alpha_{x-水}-10^{3}\ln\alpha_{y-水}=(A_x-A_y)\frac{10^{6}}{T^{2}}+(B_x-B_y)$$

即　$$10^{3}\ln\alpha_{x-y}=(A_x-A_y)\frac{10^{6}}{T^{2}}+(B_x-B_y)\qquad(Ⅲ—50)$$

表Ⅲ—12表示某些矿物对之氧同位素关系式。

（3）与其它资料对比得出经验关系，这种方法是测定自然界共生矿物对的氢或氧同位素分馏，同由其它方法（如液体包裹体测温，微量元素分配，乃至直接测量火山、温泉）得出的温度对比，得出经验关系式。此法往往用于核对。

（4）关于同位素平衡的达到与保存问题。对于气相之间、气—液相之间及液相之间的反应，达到同位素平衡是比较容易的，但破坏平衡也比较容易。这种系统会随着环境条件的变化，由一个平衡状态迅速过渡到另一平衡状态。但气态与固态，液态与固态，乃至固态与固态之间的交换反应情况却不相同。在固相表层达到同位素平衡较为容易，但内部则不易达到平衡，这取决于固体中原子扩散的速度。由于这种现象在地质上有重要意义，因而引起人们的极大注意。莫里古克斯(1968)，杨德和安德逊

实验测出的某些矿物—水的氧同位素分馏系数与温度之关系 **表 Ⅲ—11**

矿物—水	关系式	资料来源	注
石英—水	$1000\ln\alpha = 3.38\times10^{6}T^{-2} - 3.4$	克莱顿和奥尼尔 1972	200—500℃
	$1000\ln\alpha = 2.51\times10^{6}T^{-2} - 1.95$		500—750℃
白云母—水	$1000\ln\alpha = 2.38\times10^{6}T^{-2} - 3.89$	奥尼尔和泰勒 1969	
碱性长石—水	$1000\ln\alpha = 2.91\times10^{6}T^{-2} - 3.41$	奥尼尔和泰勒 1967	
钙长石—水	$1000\ln\alpha = 2.15\times10^{6}T^{-2} - 3.82$	同 上	
方解石—水	$1000\ln\alpha = 2.78\times10^{6}T^{-2} - 3.39$	奥尼尔等 1969	
白云石—水	$1000\ln\alpha = 3.2\times10^{6}T^{-2} - 2.0$	诺斯罗普和克莱顿 (1966)	
$BaSO_4$—水	$1000\ln\alpha = 3.01\times10^{6}T^{-2} - 7.3\pm0.1$	日下部、罗宾逊 1977	110—350℃
磁铁矿—水	$1000\ln\alpha = -1.60\times10^{6}T^{-2} - 3.61$	伯顿 1972 安德逊等 1971	700—800℃
赤铁矿—水	$1000\ln\alpha = 0.75\times10^{6}T^{-2} - 8.0(\pm1.0)$	奥尼尔 1966	＜400℃
毒重石—水	$1000\ln\alpha = 2.57\times10^{6}T^{-2} - 4.73$	奥尼尔 1969	
黑钨矿—水	$1000\ln\alpha = 3.0\times10^{6}T^{-2} - 9.9$	兰弟斯和拉伊 1974	
燧石—水	$1000\ln\alpha = 3.09\times10^{6}T^{-2} - 3.29$	奥斯克瓦里克 1976 佩里	
金红石—水	$1000\ln\alpha = -4.1\times10^{6}T^{-2} + 0.96$	安迪和加里克 1974	575—775

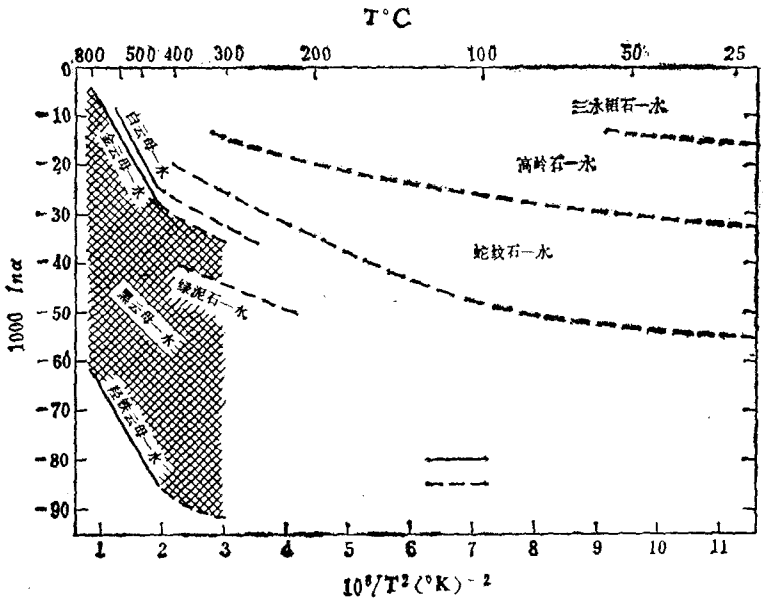


图 Ⅲ—3 某些矿物—水的氢同位素分馏校准曲线

(据泰勒，1974)温度为400℃以上的那部分曲线根据铃木(1970，1974)的实验。温度在400℃以下的那部分系经验外推的。

(1974，1977)，卡斯帕 (1975)，安德逊和卡斯帕 (1975) 都对碱性长石的氧扩散作过实验测定。最近吉勒提 (1978) 利用离子探针研究了水与长石进行氧同位素交换时，长石中氧的扩散问题，并得到满意的结果。根据他们的研究，长石中氧的扩散很快，而且没有一个终止温度，在低温下的扩散速度甚至还高于阳离子交换。这实际上否定了长石用于地质温度测定的普遍价值。相反，对石英、橄榄石和石榴石等矿物的初步研究表明，在相当高的温度下它们对氧已成为封闭体系，可以作为形成环境的标志。这说明考虑同位素平衡的达到和保存问题有重要的实际意义。

2．同位素动力分馏

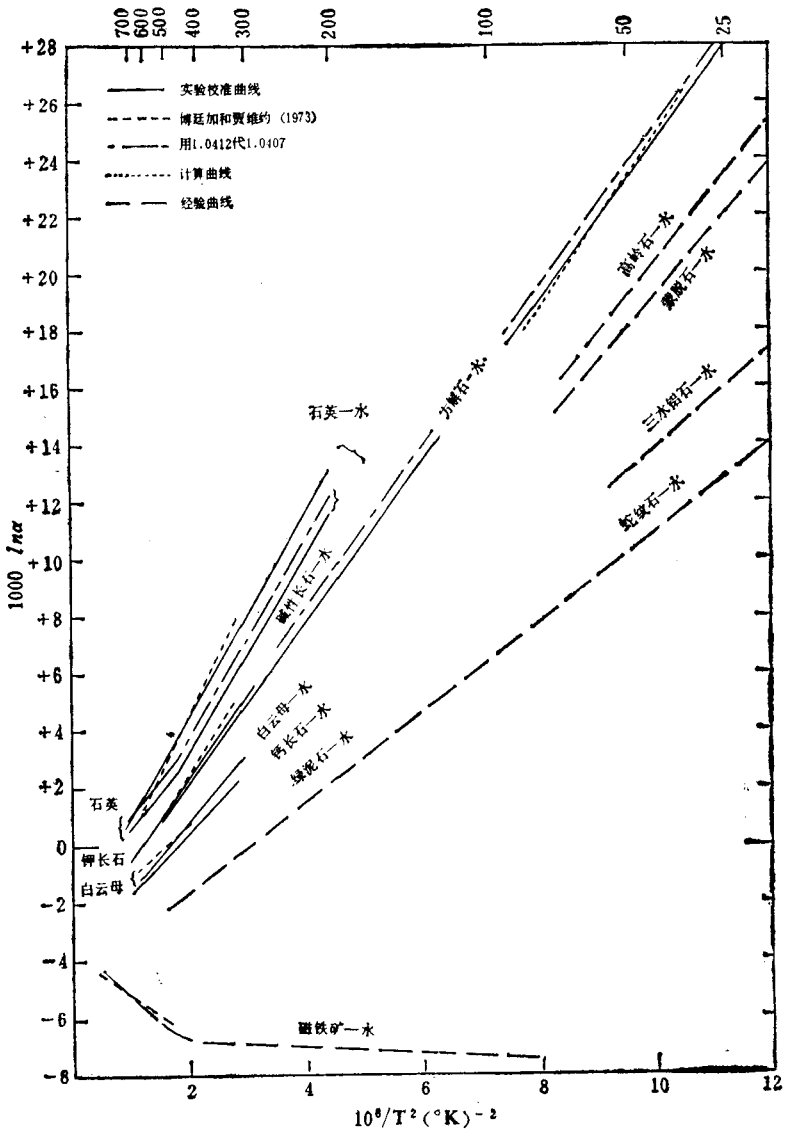


图 Ⅲ—4　某些矿物—水氧同位素分馏校准曲线

据泰勒，1974（图 2）

某些矿物—矿物间之氧同位素分馏关系表　　Ⅲ—12

矿物对	关系式	资料来源	注
石英—长石	$1000\ln\alpha=(0.97+1.04\beta)10^6T^{-2}$	贾维约,1977	
石英—辉石	$1000\ln\alpha=2.75\times10^6T^{-2}$		
石英—橄榄石	$1000\ln\alpha=3.91\times10^6T^{-2}$		
石英—白云母	$1000\ln\alpha=2.2\times10^6T^{-2}-0.60$		
石英—角闪石	$1000\ln\alpha=3.15\times10^6T^{-2}-0.30$		
石英—黑云母	$1000\ln\alpha=3.69\times10^6T^{-2}-0.60$		
石英—磁铁矿	$1000\ln\alpha=5.57\times10^6T^{-2}$		
石英—钛铁矿	$1000\ln\alpha=5.29\times10^6T^{-2}$		
石英—石榴石	$1000\ln\alpha=2.88\times10^6T^{-2}$		
石英—绿泥石 蛇纹石	$1000\ln\alpha=5.44\times10^6T^{-2}-1.63$		
石英—方解石	$1000\ln\alpha=0.6\times10^6T^{-2}$	克莱顿 1972	
钠长石—钙长石	$1000\ln\alpha=1.08\times10^6T^{-2}$	奥努玛等1972	
斜长石—辉石	$1000\ln\alpha=1.17\times10^6T^{-2}$	克莱顿 1972	β 为斜长石中钙长石之克分子分数
斜长石—磁铁矿	$1000\ln\alpha=(4.72-1.19\beta)10^6T^{-2}$	安德逊 1971	

同位素动力分馏包括有物理和化学两方面的作用。

在气相中，同位素不同的分子由于质量不同，会有不同的运动速度，因而引起分馏。已知气体分子的平动速度与分子重量的平方根成反比。例如对CO_2

$$\frac{V_{CO_2^{16}}}{V_{CO^{18}O^{18}}}=\sqrt{\frac{46}{44}}=1.022$$

即不含O^{18}的CO_2分子比含O^{18}的CO_2分子平动速度大22‰。在气体扩散时就引起同位素分馏。如在质谱进样管道中就可能产生这种分馏。为避免这种分馏造成的质量歧视，采用了粘性流进样。当气体通过固体（如多孔岩石）或液体通过固体扩散时也会产生可察觉的同位素分馏。

在不可逆化学反应过程中，也总是表现出轻同位素在产物中选择性富集；而引起分馏。例如在有机物被细菌氧化成CO_2和H_2O时，O^{16}相对富集；氢由水中转到植物有机质中时，氘含量降低；硫酸盐被细菌还原时，残余硫酸盐不但富含S^{34}也同时富

含 O^{18} 等等。产生这种分馏的原因是同位素不同的分子能量的不同。在上一节已指出（见图Ⅲ—1），含重同位素的分子有较小的零点能，含轻同位素的分子有较大的零点能。从化学反应动力学知道，反应速度R与$e^{-\frac{E_B}{RT}}$成正比。其中 E_B 为活化能。在分子分解时

$$E_B = N\left(\varepsilon - \frac{1}{2}h\nu\right) \qquad (Ⅲ—51)$$

ϵ为势阱深度，而$\frac{1}{2}h\nu$ 为零点能。因此

$$\frac{R_{重}}{R_{轻}} = \frac{e^{\left[\frac{-N(\varepsilon-\frac{1}{2}h\nu_{重})}{NKT}\right]}}{e^{\left[\frac{-N(\varepsilon-\frac{1}{2}h\nu_{轻})}{NKT}\right]}}$$

$$= e^{\left[-\frac{h}{2KT}(\nu_{轻}-\nu_{重})\right]}$$

$$= e^{\left[-\frac{h}{2KT}\nu_{轻}\left(1-\sqrt{\frac{\mu_{轻}}{\mu_{重}}}\right)\right]} \qquad (Ⅲ—52)$$

以室温下O_2参加的反应为例：

$$\frac{R_{O^{16}O^{18}}}{R_{O_2^{16}}} = e^{-\frac{6.6\times10^{-27}\times4.74\times10^{13}\times0.058}{2\times1.4\times10^{-16}\times300}}$$

$$\simeq e^{-0.18}$$

$$= 0.83$$

即是说不含O^{18}的O_2分子反应速度比含O^{18}的分子快17%。

自然界的同位素动力分馏不仅取决于不同同位素分子的反应速度，而且与反应物的消耗程度有关。若反应物全部耗完，则产物的同位素组成与反应物相同，没有净分馏。如反应物消耗很少，则可产生大的分馏。

3．蒸汽压不同引起的分馏

由于同位素化合物的蒸汽压不同，在蒸发和凝聚过程中会引起同位素分馏。对于氢和氧同位素而言，水的蒸发和凝聚是引起

同位素分馏的一种重要作用。过程的同位素分馏取决于温度和作用速度。这类作用可以是平衡过程，也可以是不平衡过程。

一、平衡过程：

（1）液体平衡蒸发：如果过程进行很慢，在相与相之边界上实际达到了平衡条件，则液体蒸发的分馏系数可简单表示为轻组分蒸汽压（P）与重组分蒸汽压（P′）之比

$$\alpha=\frac{P}{P'} \qquad (Ⅲ-53)$$

$$R_{汽}=\frac{P'}{P}\cdot R_{水}=\frac{R_{水}}{\alpha} \qquad (Ⅲ-54)$$

用 δ 值表示蒸汽与水的同位素组成关系则

$$\delta_{汽-水}=\frac{R_{汽}-R_{水}}{R_{水}}=\frac{1}{\alpha}-1 \qquad (Ⅲ-55)$$

在常温下α_D为1.08，$\alpha_{0.8}$为1.009。这意味着蒸汽较之平衡的水含D少80‰，含O^{18}少9‰。

（2）平衡凝聚作用：对雨水的同位素组成变化来说凝聚作用很重要

1）在两相封闭系统中之凝聚：如果在任何阶段，液相与汽相之间均在平衡状态下发生凝聚，且凝聚相之最初$\delta_{液}$值为零，则进一步凝聚时液相$\delta^{*}_{液}$之变化为

$$\delta^{*}_{液}=\frac{1}{\alpha_0}\cdot\frac{1}{\varepsilon F_{汽}+1}-1 \qquad (Ⅲ-56)$$

其中 $\varepsilon=\frac{1}{\alpha}-1$，$\alpha_0$ 为过程开始时之 α 值，$F_{汽}$为蒸汽相的剩余份额（用分数表示）。蒸汽相之同位素组成变化为

$$\delta^{*}_{汽}=\frac{1}{\alpha_0\alpha}\cdot\frac{1}{\varepsilon F_{汽}+1}-1 \qquad (Ⅲ-57)$$

当$F_{汽}\to 0$时

$$\delta^{*}_{液}\to\frac{1}{\alpha_0}-1$$

它相当于$F_{汽}=1$时的$\delta^{*}_{汽}$值。

若凝聚发生在等温过程之中，则$\alpha=\alpha_0$。当$F_{汽}\to 0$时，$\delta^{*}_{汽}\to \frac{1}{\alpha^2}-1$。图Ⅲ—6用两条实线表示出这时$\delta^{*}_{液}$与$\delta^{*}_{汽}$跟$F_{汽}$间之关系。

若凝聚发生在冷却时，则α随过程之进行而加大。这时液相之组成$\delta'_{液}$和汽相之组成$\delta'_{汽}$在图Ⅲ—6中用虚线表示。

2）瑞利条件下之凝聚作用：如果凝聚产物形成后立即与反应物分离（如云中雨滴之形成与下落），则分馏情况与封闭系统不同。这时凝聚相与汽相之同位素组成之变化为

$$\delta_{液}=\frac{\alpha}{\alpha_0}F_{汽}^{\alpha_{平均}-1}-1 \qquad (Ⅲ—58)$$

$$\delta_{汽}=\frac{1}{\alpha}F_{汽}^{\alpha_{平均}-1}-1 \qquad (Ⅲ—59)$$

α为瞬时分馏系数，α_0为初始分馏系数，$\alpha_{平均}$为平均温度下之分馏系数。

图Ⅲ—5之$\delta_{液}$、$\delta_{汽}$实曲线表示这种关系。在任何情况下，当$F_{汽}\to 0$时，$\delta_{液}$与$\delta_{汽}$都$\to-\infty$。由此可以看出瑞利作用造成的分馏可比封闭系统两相平衡作用大得多。但自然界的交换作用会使这种现象多少有一些缓和。

二、不平衡过程：

蒸发和凝聚也可以发生在非平衡过程中。当过程进行很快时，同位素分馏受动力效应的支配。如克雷格（1963）等所指出的，这时可假定轻组分运动速度较快来解释。

$$C_{H_2O^{16}}>C_{HDO^{16}}>C_{H_2O^{18}}$$

可以看出，与平衡过程不同，H_2O^{18}之分馏比HDO更大。因此由于动力效应的干扰，雨水与蒸汽之间的分馏会偏离正常平衡关系，使D与O^{18}分馏之间的差距缩小。这在第四章中要提到。

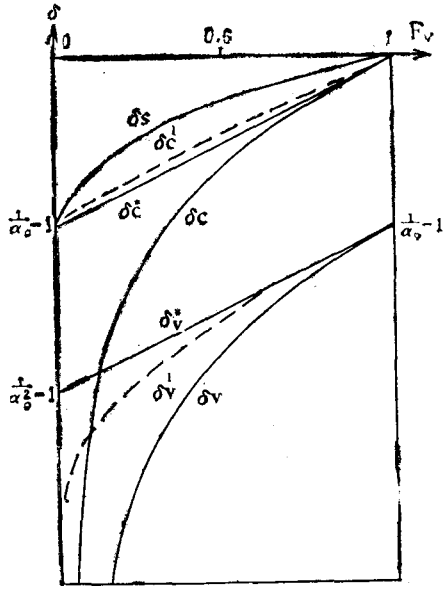


图 Ⅲ—5　剩余蒸汽及凝聚相之同位素分馏与蒸汽剩余份额 $F_{汽}$（用分数表示）之关系

$\delta^{*}_{汽}(\delta^{*}_{液})$ 等温凝聚时液—汽间的平衡；$\delta'_{汽}(\delta'_{液})$ 冷却凝聚时液—汽间的平衡；$\delta_{汽}(\delta_{固})$ 冷却升华；$\delta_{固}$ 为固相平均组成；$\delta_{汽}(\delta_{液})$ 在瑞利条件下冷却时的升华或凝聚；$\delta_{液}$为新形成之凝聚物之组成；V表示气相；C表示液相；S表示固相

第四章　水的氢、氧同位素组成

水是氢和氧的重要化合物，它在各种地质作用中都是一种非常活泼和极为重要的组分。研究水的氢、氧同位素组成变化情况，对于阐明各种地质作用有极大的意义。

水分类的方法很多：如按化学性质可分为重碳酸盐水、硫酸盐水或氯化物水；按总盐度可分为淡水和卤水；也可按成因分类。下面按成因分类对各种水的同位素组成加以说明。

第一节　海　　水

海水指世界各大洋及邻近大陆的浅海、海湾中的水。海水中溶解的固体物质的总浓度平均约3.5%，在局部封闭的海洋中（如红海）可达4%以上。海水中主要阳离子为 Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}和 K^+，主要阴离子为Cl^-、SO_4^{2-}和 HCO_3^-。

一、现代海水的氢氧同位素组成变化很小，因此人们将标准平均大洋水（SMOW）定为氢氧同位素的世界通用标准。

海水的氢氧同位素组成变化在表层海水中比较显著。这是由于海水蒸发时，含轻同位素的分子较易汽化之故。表层海水的 δD 和 δO^{18} 值之间显示出一定的关系

$$\delta D = M\delta O^{18} \qquad (Ⅳ—1)$$

系数M随地区之蒸发与降水量比的增加而减小。据统计在北太平洋M为7.5，在北大西洋M为6.5，在红海为6.0。

由于蒸发过程不仅导致 δD 及 δO^{18}值的变化，而且也造成海水盐类的变化，故 δD 值和 δO^{18}值与盐度之间也有一定关系。盐度增高，海水之 δD 和δO^{18}值也增高。图Ⅳ—1以红海海水为例表示 δO^{18}值和 δD 值与盐度之关系。红海深部水、中间水及表层水

之含盐度由36‰变化到41‰，相应地 δO^{18} 由 +0.6‰变到 +1.9‰，δD 值由 +4‰变到 +10‰。δO^{18}—盐度直线之斜率为0.29，δD—盐度直线之斜率为1.72。

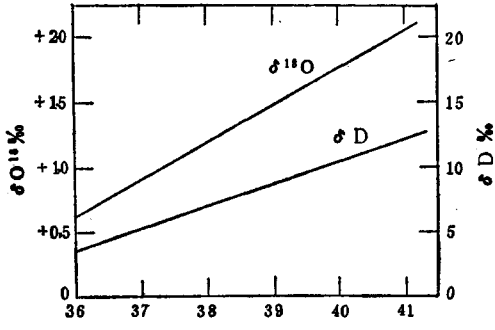


图 Ⅳ—1　红海海水盐度与δO^{18}和δD之间的关系
据克雷格，1966

由于蒸发作用的影响，海洋表层水的 δO^{18} 及 δD 值往往比深部水高。在热带地区蒸发较强烈，因而赤道地区表层海水的 δO^{18} 及 δD 值又高于高纬度地区。在蒸发作用特别强烈，而水的流动较不通畅的地方，盐度及 δO^{18} 和 δD 值升高更显著。

冰溶化形成的水与海水混合也会影响表层水的 δO^{18} 值及盐度，这在高纬度地区比较明显。图Ⅳ—2 表示这种影响。在图中与数据点符合之直线方程为

$$\delta O^{18} = -21.2 + 0.61\,S \qquad (Ⅳ—2)$$

其中 S 表示以‰为单位的盐度。假定混入的淡水盐度为 1‰，则由上式算出其 δO^{18} 值约为 −20.6‰。这个值与高纬度地区降水之 δO^{18} 值相近。这种水的 δD 值可能为 −154.8‰。图Ⅳ—2表示大西洋表层水的情况，但克雷格和哥登（1965）的资料表明，在北太平洋和南太平洋情况也是一样。

克雷格和哥登（1965）的数据还表明太平洋底部水的平均值明显偏离表层水所显示的关系。其情况如图Ⅳ—3 所示。图上表

示出北太平洋表层水（NPSW）及北大西洋表层水（NASW）的δO^{18}与盐度关系线。大西洋底部水的数据点落在NASW线上。南太平洋表层水及韦德尔海之数据点刚好也落在这条线上。南冰洋

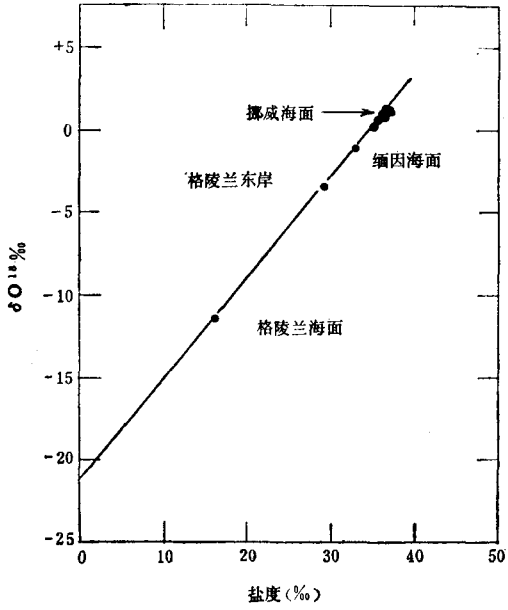


图 Ⅳ—2　北大西洋表层水δO^{18}值与盐度的关系

数据按爱泼斯坦与前田（1953），及克雷格与哥登（1965）

底部水之数据表明其δO^{18}值与邻近的韦德尔海相近，但盐度高得多。这可以解释为冻结作用的影响。因为冻结形成的冰的δO^{18}值与形成它的海水相比大约低 2‰，这种效应对留下的水的δO^{18}值影响很小。但冻结作用却可以使留下的水的盐度有较明显的增高。

印度洋和太平洋底部水显著地偏离了北太平洋及北大西洋表层水关系线，表现出盐度较高或δO^{18}值较低。但这些数据点靠近南冰洋底部海水及大西洋底部水连线之中点附近。因此克雷格和

哥登认为可以将印度洋和太平洋底部水看成是大西洋底部水与南冰洋底部水的混合物。但印度洋及太平洋底部水距混合线仍有一些偏离，这也许表明还存在着第三种组成未知的水。

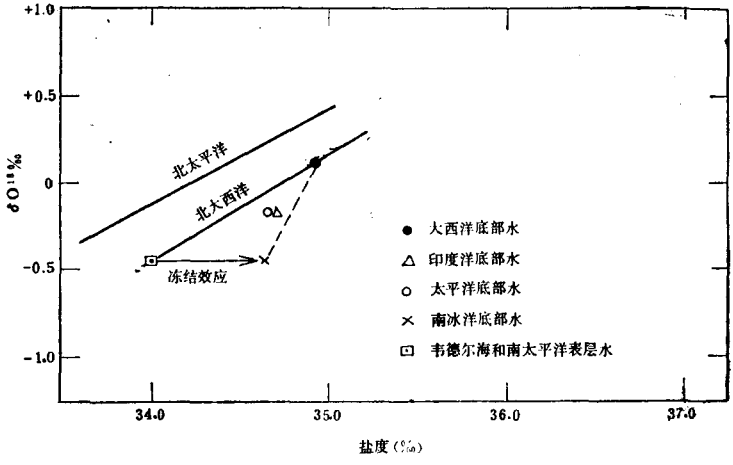


图 Ⅳ—3 北太平洋表层水（NPSW）及北大西洋表层水（NASW）与底部水之间的关系。图表明：南冰洋底部水是由韦德尔海表层水冻结而残留下来的。太平洋及印度洋底部水可看成为南冰洋底部水和大西洋底部水等比例的混合物。但这些底部水相对混合线的偏离表明还存在着第三种组成未定的水

据克雷格及哥登（1965）

由以上情况可以看出，对于海水氢氧同位素组成的变化还有许多问题值得研究。

二、在海水氢、氧同位素组成方面最主要的问题是在地质历史上的稳定性。我们知道，若将世界上所有的冰盖融化，海水总的δO^{18}值将变为－1‰，δD值将变为—10‰。因此可以认为，至少在显生代的大部份时间内，海水的氧、氢同位素组成是在δO^{18}由0——1‰，δD值由0——10‰这个范围内波动。

大陆冰川规模的变化能够使海洋同位素组成发生的变化很小。据不同作者估计，更新世期间δO^{18}的最大变化为0.5—1.5‰。

碳酸盐化石的古温度研究也表明，在中新生代海水同位素组成变化很小（尤里1951，洛温斯坦姆，1961）。

对于前寒武纪海水同位素组成的估计各不相同。有的认为至少在前寒武纪晚期的大部份时间里，海水同位素组成与现代大致相同（劳斯和爱泼斯坦，1971）。但也有人认为可能有较大的变化（贝克和克莱顿，1976）。有关这些问题在第八章中还要详细讨论。

海水不但参与地球历史上许多岩石和矿石的形成作用，而且控制着同时代雨水的同位素组成的变化。因此，弄清地质历史上海水同位素组成的稳定性或变化趋势是一个很重要的研究课题，需要从各方面进行探索。

第二节　雨　　水

这里所指的雨水（又称为大气水）是新近参加过大气循环的水（据怀特1957之定义）。它包括雨、雪、冰、溪流、河水、湖水及大部份低温地下水。雨水同位素组成变化很大，δO^{18} 由 +10——50‰，δD 由 +50——350‰。

1．雨水同位素组成变化的特点

一、所有这些水的氢氧同位素组成呈现出很有规律的变化。纬度越高或海拔高度越高，水的 δO^{18} 及 δD 值越低。这种现象首先由爱泼斯坦等人发现，爱泼斯坦（1965，1970）对南极冰盖的测定将 δO^{18} 之下限推到 −50‰。此外，一个地区的雨和雪同位素组成还显示随季节变化，冬天 δO^{18} 值和 δD 值最小，而夏天最大。

所有这些现象都跟温度有关。丹斯加尔德（1964）指出：在中—高纬度的海洋性气候区，全年雨水的平均 δO^{18} 值跟蒸发区（热带海洋）与降水区间的平均年温差成直线关系（图Ⅳ—4），温差每减少1℃，δO^{18} 值降低0.7‰。

二、雨水中氢同位素组成与氧同位素组成之间也有一种线性关系。克雷格（1961 b）首先提出其关系式为：

$$\delta D = 8\delta O^{18} + 10 \qquad (\text{Ⅳ}-3)$$

通常把这一关系式叫做克雷格方程。图Ⅳ—5也表示这一关系。

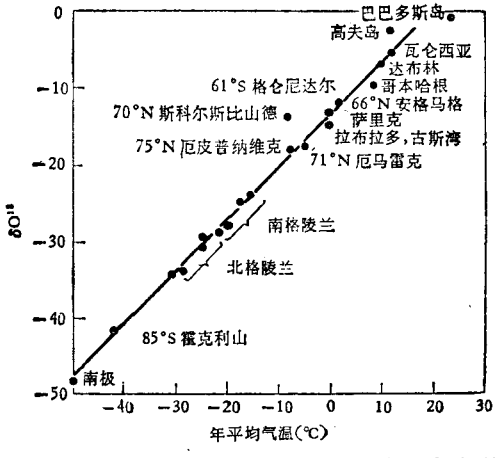


图 Ⅳ—4 年平均降水δO^{18}值与年平均气温间的关系

（据丹斯加尔德，1964）

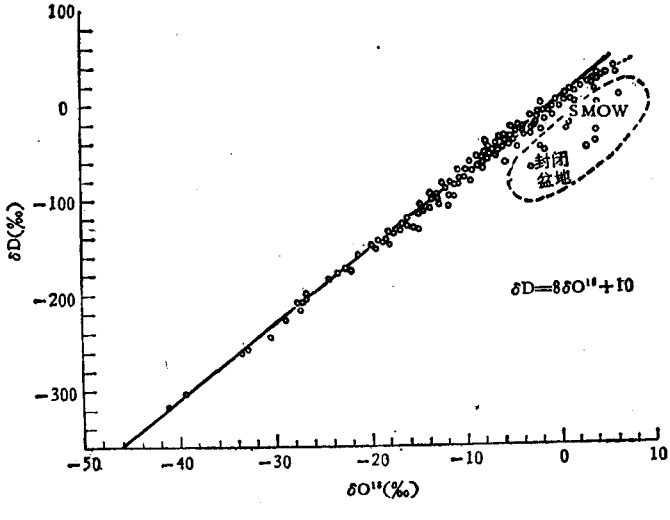


图 Ⅳ—5 雨水δD值与δO^{18}值之间的关系

标准为 SMOW。据克雷格1961a

出现这种关系的原因是：水由大气中凝聚的过程基本为平衡过程，而水—蒸汽之间的$\frac{D}{H}$分馏与O^{18}/O^{16}分馏大致成正比。在25℃时水比蒸汽含O^{18}多9.2‰，含D多74‰（据克雷格与哥登，1965）。两种分馏均随温度的降低而成比例地加大，所以雨水线的斜率为8。

但在图Ⅳ—5中也可以看到，某些雨水样品的$\delta D-\delta O^{18}$关系偏离正常雨水线。这种情况往往出现在干燥气候下或封闭盆地中，它反映动力学同位素分馏的影响。动力同位素分馏与平衡分馏不同，主要取决于分子运动速度，而分子运动速度又与分子量的平方根成反比。H_2O的分子量为18，HDO的分子量为19，而H_2O^{18}的分子量为20。所以氧同位素的动力分馏比氢同位素的动力分馏还要大一倍。因此动力分馏的叠加引起的$\delta D-\delta O^{18}$关系对雨水线的偏离都是偏向δO^{18}较大的一边。

上面的叙述都是就大气降水，也就是对雨和雪而言，由于溪水、河水、湖水及低温地下水与当地的平均降水同位素组成相同，因而它们的组成有同样的关系。

2．雨水和冰雪氢氧同位素组成的研究有重要的实际应用价值

一、在冰和雪的地层学方面。可以利用夏天与冬天温度不同所造成的δO^{18}值与δD值的季节变化来区分冰的年层。进一步可推知冰和雪的堆积速度，并研究近十万年来的气候变化，以及区分不同成因的冰（如区分冰川冰和海水去盐而成之淡水冰）。

夏天气温较高，而冬天气温较低。在高纬度地区或高海拔地区，夏雪的δO^{18}值及δD值应比冬雪高一些。因此可以通过积雪δO^{18}值及δD值的循环变化，测定每一年的堆积厚度。如爱泼斯坦等（1965）根据雪的δO^{18}剖面测定了1958—1963年间南极冰的年平均堆积速度为7cm。这个估计值与传统地层学方法得到的结果一致，也与Po^{210}法测定的结果一致。

丹斯加尔德等（1969，1971）对格陵兰的直径12cm，长

1390M 的冰岩心作了分析。他们观察到冰的 δO^{18} 随着深度在 −28——40‰之间作系统的变化。总的来说，浅部岩心 δO^{18} 值恒定在—29‰左右（这里不考虑季节变化及非长期波动）。在比较深的地方 δO^{18} 急剧降低到大约 −40‰，这表明当时的平均气温低得多。在更深一些的地方，冰岩心 δO^{18} 值又逐渐增加，直至岩心底部为 −28‰。δO^{18} 值剖面的这种变化无疑表明了威斯康星冰期的显著气候变化，特别是温度下降。可惜对冰不能作同位素年龄测定，未能建立时间尺度。

二、在水文学方面，利用 δD 和 δO^{18} 测定可以研究地下水的局部来源和研究局部地区的水文学模式。

三、不仅如此，雨水同位素研究还有重大的地质意义。因为河、湖水及雨水形成的地下水常参与各种岩石、矿床的形成及变化过程。弄清雨水同位素组成及变化规律有助于查明它们在这些过程中所起的作用。

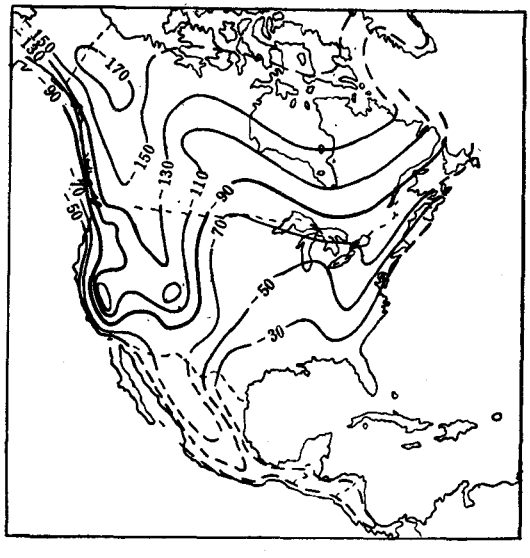


图 Ⅳ—6　北美雨水氢氧同位素组成分布图
图中数字表示δD值，由此可按雨水方程换算出δO^{18}值

鉴于雨水同位素组成研究的重要，各国学者不但分别作了大量研究工作，而且组织了多次国际性的合作。如1961年世界气象组织（W、M、O）及国际原子能协会（IAEA）组织的世界性降水氢氧同位素调查。有些国家（如美国）已做出了雨水氢、氧同位素组成的地理分布图（图Ⅳ—6）。我国对珠穆朗玛峰的雪样及其它水样也作了一些研究。初步测定珠峰峰顶 8848.13 米标高的新雪δO^{18}值*约－25.76，δD约－208.7。但是数据总的仍较零星。

在地质应用方面，重要的是了解地质历史上雨水的同位素组成。泰勒等人曾根据浅成粘土矿物的组成恢复北美第三纪雨水组成的地理分布。他们得出的结果与现代雨水差别很小，说明当时的地理情况总的与现代差别不大。但这种方法的可靠程度尚有疑义。对于更早的地质时代的情况尚无法做出系统的推测。

第三节　地下热水

地下热水与热液成矿作用有密切的联系。因此人们对它的氢、氧同位素组成进行了大量研究，试图弄清这些水的来源。

克雷格(1963)测定过某些中性的或略带碱性的地热水或蒸汽的δO^{18}及δD值，其数据表示于图Ⅳ—7。由图可见各地的热水及蒸汽的δD值与当地雨水相同；而δO^{18}值则多半比当地雨水增高。克雷格认为：这种关系表明，大多数地点（95%以上）地下热水来自当地的雨水。δO^{18}变化可以解释为这些雨水在再循环过程中与岩石发生了氧同位素交换的结果。由于雨水的δO^{18}值一般较低，通过交换，δO^{18}值往往升高。在图中只有新西兰的韦雷基地下热水刚好落在雨水线上。

但在酸性热泉中却表现出δO^{18}与δD都高于当地雨水（如图Ⅳ—8所示）。克雷格将这种现象归结为在浅部的不平衡蒸发。

克雷格（1966）还发现，红海的热卤水同位素组成类似于海

---

* 根据张荣生同志的资料。

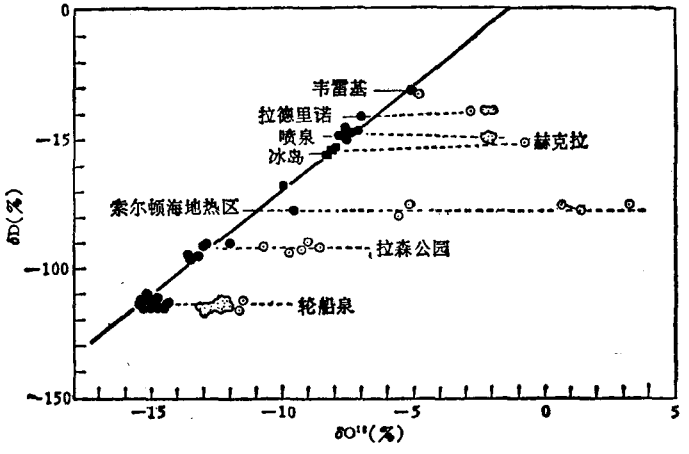


图 Ⅳ—7　近中性的氯化物型地下热水和地下热气中的同位素组成

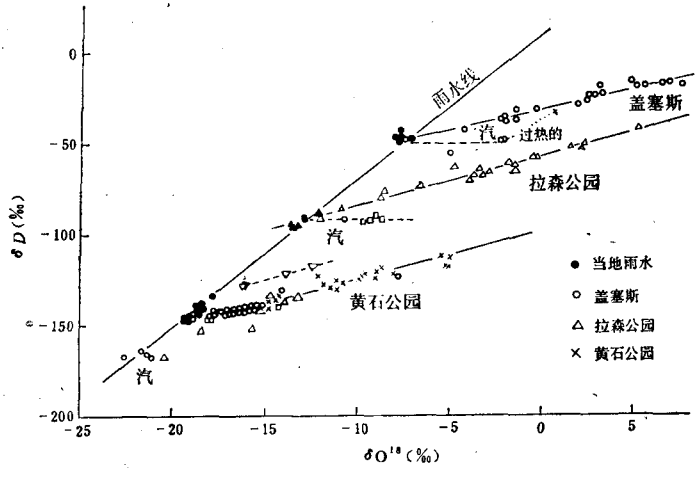


图 Ⅳ—8　在酸性热泉中观测到的同位素组成与中性水及河水的比较

水（详见第十章）。

第四节　同生地层水（卤水）

在一段时间里，很多人把油田卤水看成是同生水，或者说地层中原来捕集的海水。但现在的研究表明地层水是比较复杂的。克莱顿等的研究证明：在北美大陆中部，地下雨水是这种卤水的主要成分（图Ⅳ—9）。与地下热水一样，这种卤水通过与围岩的交换，δO^{18}发生显著变化，而 δD 变化很小。

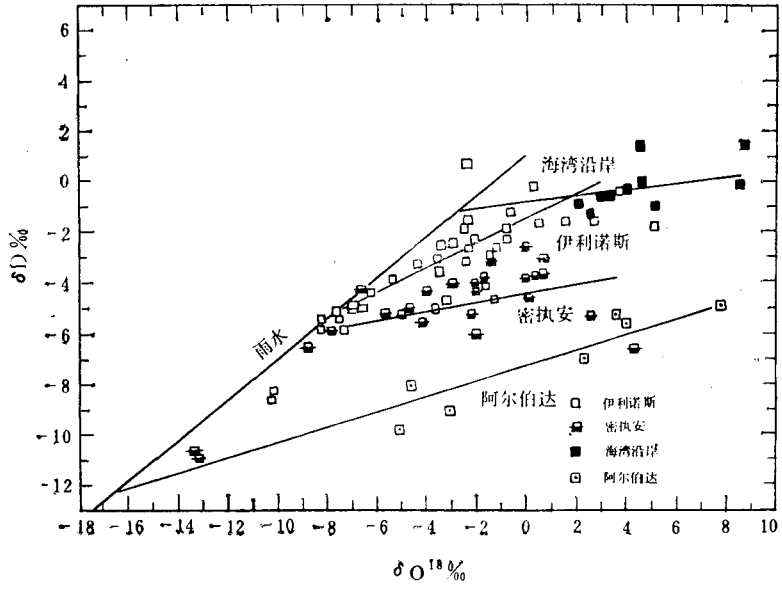


图 Ⅳ—9　某些油田卤水同位素组成

（据克莱顿，1966）

布列兹干诺夫（1968）对俄罗斯陆台的许多油田卤水也得出类似的结果。这说明大多数地层水是来自当地雨水，它们或者溶解地层中的蒸发岩或者因页岩的过滤而使盐类增高。

但是这并不排除在地层中可能有同生水的存在。弗吕斯切和哥德贝格（1977）证明：在以色列南部海岸平原的深钻孔中的卤水即为海相泻湖成因的。鉴于来源的多样性，采用“地层水”或“变化了的同生水”等词更为合适。

地层水的 δD 和 δO^{18} 值及盐类变化范围很大，但在单个沉积盆地中水的组成往往有其特定的值。而且和地表雨水一样，δO^{18} 与 δD 有随纬度升高而降低的趋势。例如海湾沿岸层间水的 δO^{18} 和 δD 值显然较阿尔伯达盆地水高（图Ⅳ—9）。在一个盆地内，最高的 δO^{18} 值往往出现在温度与盐度最高处（与围岩 O^{18} 交换更强）。

这种地层水可能是深部未变质岩层中最普遍的孔隙水。有时它们可成为重要的成矿溶液。例如，海尔和弗里德曼（1963）就指出：在密西西比铅锌矿矿石中，矿物液体包裹体的同位素组成和盐度就与附近的地层水基本一致。

第五节　变　质　水

以上的水都可以取到同位素分析样品。但有些重要的水只能用间接方法获得其同位素数据。变质孔隙水就是这样。除了测量某些矿物的液体包裹体外，必须通过计算，得出在变质温度下与岩石共存的水的同位素组成。

如果知道确切的变质温度，计算出的结果应当比较可靠；因为区域变质时间一般较长，矿物与水达到同位素平衡的可能性较大。

图Ⅳ—10表示了变质水的 δD—δO^{18} 计算范围。其 δD 值变化很小，而 δO^{18} 变化较大（+5—+25‰）。原因很简单，变质水的氧同位素组成受原岩影响很大，而沉积岩及火成岩的原始 δO^{18} 值变化很大。相反由于岩石中氢含量低，因而对变质水的 δD 值影响较小。

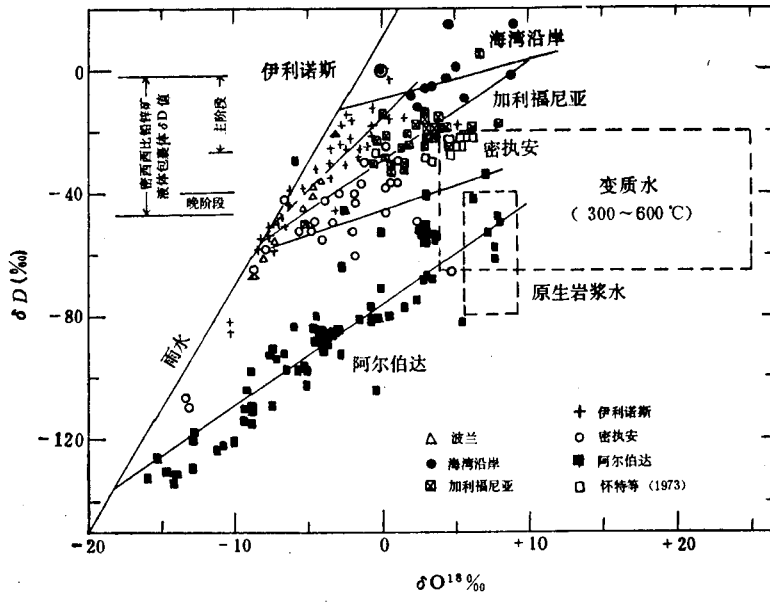


图 Ⅳ—10 岩浆水、变质水、雨水以及某些地区的同生地层水和密西西比铅锌矿区液体包裹体的 δD—δO^{18} 关系图

第六节 岩 浆 水

岩浆是一种高温的硅酸盐熔浆。在高达数千巴的压力下，硅酸盐熔浆可含有相当数量的水。有时水的重量可达岩浆的5%，克分子浓度约为30%。

这些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。显然在这个定义中没有包含水的最初来源。与变质水一样，我们不能取得岩浆水的样品。即使活火山的水汽样品，也往往代表不了岩浆水的组成。我们只能从岩浆矿物的液体包裹体测定来推断，或根据各种火成岩矿物的同位素组成来计算岩浆水的 δO^{18} 值及 δD 值。

因为岩浆温度限于700—1100℃，且火成岩的组成往往比较

单一，所以计算出的“正常”岩浆水的同位素组成范围较变质水狭窄得多。泰勒将岩浆水的范围确定为δO^{18}由7.0—9.5‰，δD值由－50——80‰。这个范围也表示于图Ⅳ—10。

但应当指出，已发现有氧同位素组成异常的岩浆。如冰岛的新鲜火山岩流δO^{18}值低到＋2，而意大利罗马北边的某些更新世火山岩δO^{18}值高到＋13。这种岩浆中的水的δO^{18}值应在正常范围之外。

对岩浆水δD值则更加不能肯定。科库巴等（1961）曾发现玄武岩中液体包裹体的水的δD值为－33——60‰，但大量的深成黑云母（和角闪石）的δD值低到－170。不过大多数分析结果仍在泰勒定义的δD范围内或相差不远。如克雷格和纳普顿(1976)分析了太平洋及大西洋的海岭玄武岩，得出δD值由－84——75‰。黑田和铃木等（1977）分析了日本几个超铁镁质岩石中橄榄石的包裹体水，得出δD值为－85‰左右。

第五章　大气与生物中的氢氧同位素组成

第一节　大　　气

大气圈中含有20%的 O_2，0.03%的CO_2，0.1—2.8%的水蒸汽及0.00005%的氢。

（1）大气圈中O_2的 δO^{18}_{SMOW}值约为+23‰，并且相当恒定，在海拔高度30公里的范围之内，测出 O_2的 δO^{18}波动不超过0.5‰（多尔等1954）。在0℃时溶于海水中的 O_2 的 δO^{18}值比大气中的高1‰（克鲁普尼克和克雷格，1972）。

根据尤里（1947）的计算，氧气与水之间的同位素交换平衡常数近于1。由此可知，大气圈中的 O_2与水圈中的氧未能达到平衡。这种现象叫做多尔效应。

氧同位素研究证明，光合作用时，氧取自水而不是取自 CO_2。

$$6CO_2 + 6H_2O^* \underset{\text{呼吸}}{\overset{\text{光合}}{\rightleftharpoons}} C_6H_{12}O_6^* + 6O_2 \qquad (V-1)$$

大气氧主要由 CO_2 经光合作用而产生，这种作用能够在三、四千年内使大气氧更换一次。

拉宾诺维奇（1945）指出：植物和动物呼吸时优先消耗O^{16}，使大气中 O^{18}含量增高。在稳定状态下，这种作用所消耗的氧，必然与光合作用释往大气的氧有相同的同位素组成。莱恩与多尔（1956）的研究证明了这一点。

如果这种解释是正确的，那么由于地球历史上光合作用速度的变化，从寒武纪到现代，大气氧的绝对含量和 O^{18} 含量可能会有一些波动（韦尔特，1970）。

（2）大气中CO_2相对于SMOW的δO^{18}值为+41‰，属氧同位素组成最重的化合物。在25℃时，大气CO_2与海水接近于同位素平衡。

基林（1961）曾观测到大气CO_2有1‰的氧同位素变化；但是这里未对N_2O含量作出修正，因此不能确定真正的变化如何。史蒂文斯等（1972）还报导过大气中CO的氧同位素组成的有规律的季节性变化。

（3）比奇曼测定过大气氢的同位素组成。按SMOW标准，其δD值为−200—+25‰，与雨水的氢同位素组成十分相似。比奇曼认为：他们得到的是大气自由氢与局部生成的工业氢的混合物的数据。由此可以肯定：大气氢与大气圈中的水蒸汽并不象哈特克指出的那样处于热力学平衡状态。

水蒸汽同位素组成在雨水一节已有说明。

第二节　生物圈

一、生物圈的氢同位素数据甚少。博克霍文等研究过有机物中氘与氢的自然丰度。他们未发现有机物的$\frac{D}{H}$比与外界水之间有任何关系。但索波洛夫斯基等（1967）的研究表明：植物含氘比外界水少。史密斯提出：水氢与全植物氢的分馏系数为1.008—1.085之间，平均1.055。全植物与油脂的氢分馏系数为1.060—1.141，平均1.092。西格尔等试图弄清有机质$\frac{D}{H}$比值与大气降水的关系。他们观测到三种不同的分馏效应：1）氢由水转入活植物的有机质中时，氘减少百分之几；2）植物变成煤时，氘浓度降低；3）煤和石油产生的甲烷中，氘进一步减少。

爱泼斯坦等（1976）证明，在植物纤维素中与C键合的氢是不能交换的，它的$\frac{D}{H}$比与植物结合的水的$\frac{D}{H}$比有系统的关系。这

种关系基本上不因植物种类而变。因为雨水$\frac{D}{H}$变化反映气候的变化，特别是降水区的温度变化，可以通过这条途径来研究古气候变化。

亚普等测定了北美40个树木样品中纤维素的氢的δD值。这些树木经C^{14}测定，年龄在9500—22000年之间。研究结果表明：由未经加工的古代树木样品测到的δD值不能反映植物所结合的水的δD值。但从古代树木中与碳键合的氢的δD值可以推断9500—22000年前在北美降落的雨水的δD值。得到的数据表明：冰期时北美无冰区的雨水的δD值较同一地点之现代雨水δD值约高19‰。他们由此认为：在威斯康辛冰期的晚期高潮期间，海洋温度比现代低，而且海洋与北美无冰区之间的温度梯度比现代小。即是说在这个冰期期间有较暖的冬天和较凉的夏天。

根据阿加西斯和惠特莱西冰堰湖水的δD推算值确定：在威斯康辛晚期高潮期间北美冰席δD值约－100‰。根据这一数值，可算出此时海洋δO^{18}的增加约8‰。

他们还进一步推测：在开始出现冰的地方，向北美冰席供给水汽的气团大约含有原来水汽量的50%，比现在向格陵兰和南极冰席供给水汽的气团含水量大得多。

空气富含水汽，加上夏天较凉，有利于冰席的保存和扩展。

他们还得出：北美地区冰期到间冰期的转变很快，时间约2000—3000年。但在整个北美地区不是同时过渡的。爱泼斯坦等人在这方面的研究为氢同位素的应用开辟了一条新的途径。

二、对有机质的氧同位素测定很少，但对生物的钙质壳层做了大量的氧同位素分析。尤里（1947）很早就提出可以利用碳酸钙与海水之间的氧同位素分配测定古海水的温度。

爱泼斯坦等（1953）通过实验得出：在已知温度下，鲍鱼类海洋生物是在化学平衡条件下生长钙质壳层的。他得出一个经验关系，经克雷格（1965）稍加修改为：

$$t℃ = 16.9 - 4.2(\delta C - \delta w) + 0.13(\delta C - \delta w)^2 \qquad (V—2)$$

其中 δC 为碳酸盐壳层与100%磷酸在25℃反应生成之 CO_2 的 δO^{18} 值，δw 为在25℃时与海水平衡之 CO_2 的 δO^{18} 值。根据这个公式可由化石壳层的 δO^{18} 确定海水的温度。

在利用化石壳层作古温度测定方面有三个要考虑的问题：

第一、古海水的 O^{18} 含量问题。在海水一节中已指出：在寒武纪以后的地质历史中，海水的同位素组成相当稳定，变化范围很小，只是冰期例外。不过还要考虑“古盐度”的影响。在海水一节曾讲到：海水的 δO^{18} 值随盐度的增高而升高。爱泼斯坦估计：在测定间冰期温度时，盐度每变化 35‰，将带来 1℃的误差。

第二、碳酸盐沉淀的代谢效应。已知有些生物，如软体动物和腕足类，是在与海水同位素平衡的条件下沉淀方解石或霰石的。相反，另一些生物，如棘皮动物、海星、蛇尾纲

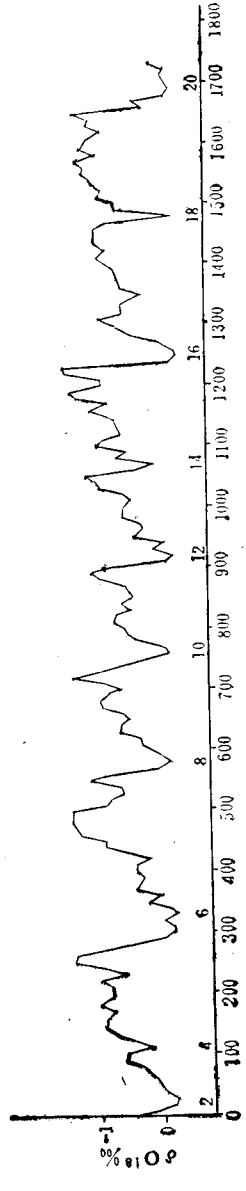


图 V—1 加勒比海深海岩心中有孔虫化石氧同位素组成的变化
（据伊米里亚尼，1978）

和海百合沉淀的碳酸盐与环境氧同位素不平衡。

因此在利用碳酸贝壳作氧同位素温度计时必须弄清分泌壳层的生物的生态特性。如果用现在仍生存的种属作温度计，必须确定它们生存的深度不随时间而变。艾克勒提到过两个鹦鹉螺标本的早期壳层与隔壁的 O^{18}/O^{16} 比值变化，发现部分变化是因生活条件的变化引起的。在一定发育阶段，鹦鹉螺由较暖的水中迁到较冷的水中生活。朗吉雷里还观察到：右旋有孔虫与左旋有孔虫的 O^{18}/O^{16} 值也有差别。也许在某个温度范围内，某种有孔虫优先生长。另外，有些生物只在一定温度下生长壳层。爱泼斯坦指出：大多数种属不是在全年生长骨骸。如斧足类主要在温暖条件下生长壳层；有些种属，如腹足类，在冬天与夏天都生长壳层。

考虑到这些情况，在利用化石壳层作温度计时，应采用那些与环境平衡的，生存温度变化小的那些种属。现在常用有孔虫及软体动物的壳层。

第三、化石壳层中原始氧同位素组成的保存问题。在成岩作用中，随着埋藏的加深，压力与温度都升高，可能使化石与间隙水同位素交换。但通过研究知道，至少可以肯定从中生代晚期到新生代，霰石和方解石壳层可保持原始氧同位素组成，只要它未被溶解或重结晶。

由上所述，利用碳酸盐化石的 δO^{18} 值测量古温度，进而研究古气候的演变是可行的。这方面特别值得一提的是伊米里亚尼（1955，1958，1966，1978）等的工作。他测定了加勒比海和大西洋赤道附近的深海岩心中的浮游有孔虫化石，在大约相当于425,000年的岩心中观测到八次同位素波动，最后一次距今约18万年。他认为这些波动反映了冰期与间冰期的交替。他的研究结果如图Ⅴ—1所示。沙克尔顿（1967，1968，1969）认为：海水同位素组成在冰期—间冰期之间的变化近于1.0—1.4‰。在伊米里亚尼观测到的总同位素变化中，三分之一由温度变化引起，三分之二属海水组成之变化。

利用化石壳层氧同位素组成的变化还可以对更新世以来的地

层作对比，甚至确定地质年代顺序。

沙克尔顿等（1976）研究了巴巴多斯晚更新世珊瑚阶地的软体动物化石的氧同位素组成，且与伊米里亚尼在加勒比海岩心所得结果作了对比（图Ⅴ—2）。他们结合 Th^{230} 年龄测定，确定了巴巴多斯Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ阶地的年龄分别为8.2万年，10.5万年和12.5万年。

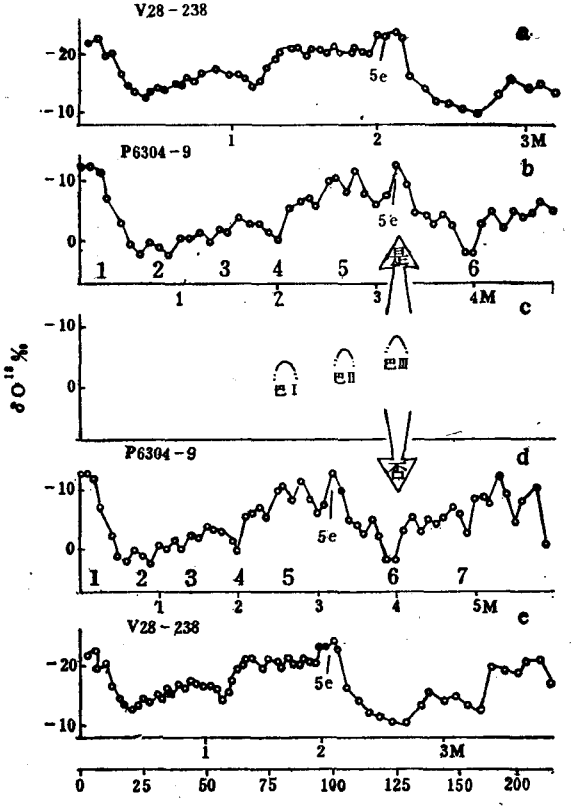


图 Ⅴ—2 巴巴多斯珊瑚阶地软体动物化石氧同位素变化与加勒比海有孔虫化石氧同位素组成之对比

（据沙克尔顿，1976）

第六章　氢氧同位素在岩石和矿石研究方面的应用

岩石和矿石是岩石圈的基本构成单元，它是地质学和地球化学研究的主要对象。因此弄清岩石和矿石的形成和变化历史也是氢氧同位素研究的最重要的课题。

矿石实际上是特殊种类的岩石。从成因的角度来看，矿石与岩石并无本质的区别。因此我们将它们一并加以讨论，不过对涉及矿石的地方，略予强调。

氢氧同位素在岩石和矿石研究方面的应用是多方面的，但综括起来最重要的是：1)查明成矿、成岩地质作用的方式；2)弄清成岩成矿地质作用的物理化学条件(特别是温度)；3)了解岩石与矿石中物质组分的来源。

第一节　同位素地质温度测定

（1）岩石和矿石的形成温度是成因研究的一个重要问题。现在有许多测定岩石、矿石形成温度的方法，如液体包裹体测温，矿物共生及矿物标型特征测温，微量元素分配测温等等。同位素地质温度计是近年来发展起来的一种测温法，但由于它有自己的独特优越性而受到极大的重视。

在第三章中已经讲到：当同位素交换反应达到平衡时，共存化合物之间的同位素分馏与温度有密切的关系。根据理论计算和实验研究，人们已经弄清了许多矿物与水以及矿物与矿物之间的氢氧同位素分馏与温度的关系或校准曲线。如果我们能测出两种以上达到平衡的矿物的同位素组成，根据已有的关系式或校准曲线即可得出它们的平衡温度。这种方法叫做同位素地质测温。

在岩石和矿石形成过程中，同位素交换反应非常普遍，因而氢氧同位素地质温度测量应用很广，特别是氧同位素地质温度计应用更为广泛。

（2）现在使用的同位素测温法有两种：外部测温法和内部测温法。外部测温法是只测定一种固相的同位素组成，对另一相（常为液相）不作测定，而采用某一假定值。前面谈到的用海相碳酸盐化石氧同位素组成测定海水古温度即是用这种方法。因为无法直接测定古海水的同位素组成，而是根据某些理由，假定它与现代海水相同。所谓内部测温法即是直接测定共生的两种化合物的同位素组成，以确定温度。

第三章表Ⅲ—12列出了一些矿物—矿物之间的氧同位素分馏的温度关系式。下面我们举例来说明氧同位素温度的计算方法。例如，我们在一个火成岩体中，测出石英的δO^{18}值为+12‰，共生的磁铁矿δO^{18}值为+6‰。由表Ⅲ—12中查得石英—磁铁矿的关系式为

$$\Delta O^{18}_{石英-磁铁矿} = 1000\ln\alpha_{石英-磁铁矿}$$
$$= 5.57\times10^{6}T^{-2}$$

又知
$$\Delta O^{18}_{石英-磁铁矿} = 1000\ln\alpha_{石英-磁铁矿}$$
$$= \frac{1000\ln(\delta O^{18}_{石英}+1000)}{(\delta O^{18}_{磁铁矿}+1000)}$$

当分馏不大时

$$\Delta O^{18}_{石英-磁铁矿} \approx \delta O^{18}_{石英} - \delta O^{18}_{磁铁矿}$$
$$= +12‰ - +6‰$$
$$= +6‰$$

所以
$$T^2 = 5.57\times\frac{10^6}{6}$$
$$\doteq 0.93\times10^6$$
$$T \doteq 965^\circ K = 692℃$$

（3）使用同位素地质温度计的前提是共生矿物在地质作用中要达到同位素平衡，且在以后能保持其同位素组成不变。因此

判断同位素平衡有没有达到非常重要。化学平衡往往是同位素平衡的先决条件，因此在选取测温矿物对时，首先要确定它们确为共生矿物，而且在形成后不曾受后期地质事件的干扰。

另外由矿物本身的同位素组成也能确定平衡不平衡。克莱顿首先提出：由三个共生矿物可得出两个独立的同位素温度，如果这两个温度之差在实验误差范围内，则可认为三个矿物之间达到了同位素平衡。推而广之，如果有n个矿物共生，则通过同位素测量可得出（n－1）个独立的温度；若这（n－1）个温度彼此吻合，则可认为它们之间保持着同位素平衡。

下面来谈一谈用于测定同位素温度的矿物对的选择问题。施瓦茨（1970）曾对适于作为同位素地质温度计的矿物对提出下列标准：

（一）它们应是丰富的，并常常共生；

（二）它们应在较大的温度和压力范围内稳定；

（三）它们的化学成分变化有一定范围限制，因为同位素分馏与化学成分的变化有关；

对于好的矿物对还应加上两个条件

（四）它们之间的分馏比较大，因为在同样的同位素测量精度下，较大的分馏能给出较为精确的同位素温度；

（五）矿物对较为经常地达到和保持着同位素平衡。

很多人对于最后一点做过研究。例如吉勒提用离子探针测定研究了长石中氧的扩散。他们得出结论：长石中氧扩散交换没有一个截止的温度；而且在低温下长石的氧同位素交换甚至比阳离子交换还要快。因此用包含长石的矿物对作温度计时应当比较注意，特别是在形成后有大量水溶液与之作用的情况下。这个结论与地质事实是一致的，许多花岗岩类岩石中的长石因与水溶液交换而改变了其原始同位素组成，从而破坏了平衡。相反，石英、橄榄石和石榴石等在相当高的温度下即已停止了氧同位素交换。

戴尼斯（1977）最近对火成岩和变质岩中的三矿物组合内氧同位素的分配作了比较全面的讨论。他收集了大约400个火成岩

及变质岩的共生矿物氧同位素数据，以三种共生矿物为一组，将数据投到$\Delta O^{18}-\Delta O^{18}$关系图上。对每组的三个矿物可以作出三个$\Delta O^{18}-\Delta O^{18}$关系图。假定矿物A含$O^{18}$最富，矿物B中等，矿物C含$O^{18}$最贫，即可得出$\Delta O^{18}_{A-B}-\Delta O^{18}_{A-C}$，$\Delta O^{18}_{A-B}-\Delta O^{18}_{B-C}$，$\Delta O^{18}_{B-C}-\Delta O^{18}_{A-C}$三个图，这三个图之间有内在的联系。将各组岩石中得到的这三种矿物的数据投到这种图上之后，可以用统计方法求得其最小二乘拟合关系线，并算出其斜率和相关系数。将这种关系与实验室研究测定的关系比较，或根据相关系数（代表数据分散情况）即可知道这三种矿物在各种岩石中保持同位素平衡的情况。图Ⅵ—1以石英、长石、磁铁矿三矿物为例表示这种作图法，同时表示出根据实验室校准预测的关系（据戴尼斯，1977，图3）。由于样品长石中的钙长石含量由0—25%（只有一个样品的An＝40%），故分别给出了An＝20和An＝0的分馏曲线。在$\Delta O^{18}_{石英-磁铁矿}-\Delta O^{18}_{长石-磁铁矿}$图（图Ⅵ—1A）中，分析数据落在近似于平衡关系的宽的带内，较大的分散表明样品接近于平衡而未完全达到同位素平衡。火山岩矿物共生中观测到的分馏最小；而某些侵入岩的分馏出乎意料地大，但其氧同位素分馏大致服从预期的趋势，表明矿物之间通过再调整达到了同位素平衡。在图Ⅵ—1B和图Ⅵ—1C中，同样的关系被表现得不那样清楚。图Ⅵ—1A与图Ⅵ—1B和图Ⅵ—1C的差别反映出$\Delta O^{18}_{长石-磁铁矿}$与$\Delta O^{18}_{石英-长石}$有不同的温度关系。$\Delta O^{18}_{长石-磁铁矿}$在温度变化时变化很大，因此即使是近似达到同位素平衡也将与$\Delta O^{18}_{石英-磁铁矿}$密切相关；相反$\Delta O^{18}_{石英-长石}$在温度变化时变化很小，只要与同位素平衡有相当小的偏差，即会破坏预期的关系。从这里也可以看出，分馏较大的矿物对作为同位素温度计较为有利。由图上表示的数据说明，石英、磁铁矿、长石三矿物组合对于同位素再调整反映很灵敏，只有较少的岩石才能在三种矿物之间保持同位素平衡状态。

根据在$\Delta O^{18}-\Delta O^{18}$图上，对各种岩石三矿物组氧同位素分配数据的统计分析，戴尼斯认为：在石英—磁铁矿—斜长石，石英—方解石—磁铁矿，石英—白云母—磁铁矿等组合中，三矿物

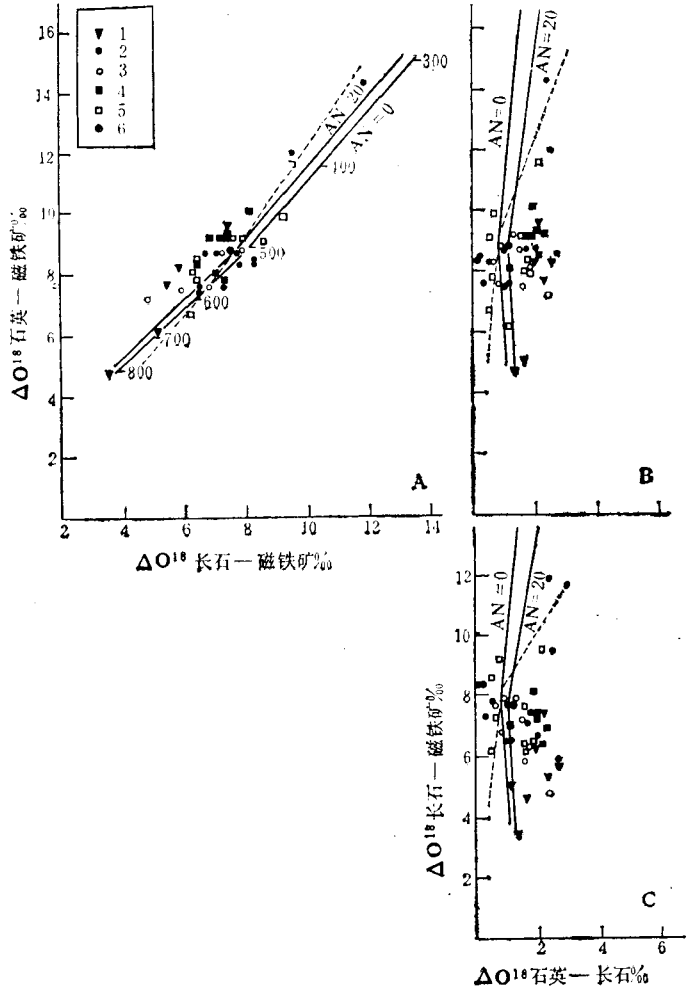


图 Ⅵ—1　石英、长石与磁铁矿间的 O^{18} 分馏

据戴尼斯（1977）图 3

1—火山斜长石；2—侵入岩斜长石；3—侵入岩钾长石；4—变质岩斜长石；5—变质岩钾长石；6—热液斜长石

之间不常保持同位素平衡，只有少部分与校准曲线一致。而斜长石—辉石—钛铁矿，斜长石—辉石—磁铁矿，斜长石—辉石—橄榄石，石英—角闪石—石榴石，辉石—钛铁矿—磁铁矿等组合在三矿物之间似乎容易达到同位素平衡。这些认识对我们选定用作同位素温度计的矿物组合是有参考意义的。不过还要考虑实验误差对于数据的影响。此外在实际应用时还要密切联系地质条件和矿物学的研究。

（4）最后强调指出，与其它地质温度计相比，同位素温度计的突出优点是不受压力变化的影响，因为同位素置换对分子和晶体体积影响很小。根据这种特点，与其它受压力影响的测温方法对比也可估计矿物形成压力。

第二节　参与岩石、矿石形成的溶液中水的来源

（1）在岩石圈和水圈中进行的地质作用，总是有水溶液的参与。在地壳深部的岩浆作用中，有岩浆水参与；在变质作用中有变质溶液的参与；在热液成矿作用中，水是重要的介质。在风化淋滤和沉积作用中，水更是起着重大的作用。弄清参与成岩、成矿作用的水的来源和性质，对于了解成岩、成矿作用过程的性质和条件有着重要的意义。

以前实际测定参与成岩、成矿作用的溶液来源的办法是不多的。研究层面结构可以了解沉积作用中的水动力学情况，研究某些特征矿物可以了解溶液的盐度，液体包裹体研究可以了解原始溶液的化学组成。但是不同来源的水可以通过与环境的相互作用得到相接近的化学成分，因此难以区别。只有同位素方法出现之后，才有可能对这个问题作出较为准确的判断。

（2）在第四章中对各种水的氢氧同位素组成变化特点作了叙述。现在的问题是如何确定一种成岩成矿作用中溶液的同位素组成。

（一）了解成岩成矿溶液氢氧同位素组成的直接办法是测量岩石和矿物中液体包裹体水的同位素组成。在测量液体包裹体的氧同位素组成时，要考虑到：包裹的液体往往与矿物或岩石发生后期同位素交换，从而偏离其原始同位素组成。在含氧矿物中特别如此。即使是不含氧矿物，如闪锌矿等等之中，也有次生包裹体存在的问题。相反氢同位素组成的变化小得多，这是因为岩石与矿物中含氢的克原子数比水小得多，交换作用对液体包裹体的氢同位素组成影响很小。所以说，液体包裹体的氢同位素组成较之氧同位素组成更能说明原始溶液的性质。

（二）了解成岩成矿溶液氢氧同位素组成的另一条途径是由岩石和矿物的氢氧同位素组成计算溶液的氢氧同位素组成。这时需要得到水与岩石、矿物平衡的温度。温度可用液体包裹体测温及其它矿物学方法求得，也可以由同位素地质温度测定求得。知道了某种矿物的氢氧同位素组成及与水同位素平衡的温度，就可以根据同位素分馏的温度关系曲线计算水的组成。一般公式为

$$1000\ln\left[\frac{(\delta O^{18}_{矿物}+1000)}{(\delta O^{18}_{水}+1000)}\right]=A\cdot T^{-2}+B$$

$$1000\ln\left[\frac{(\delta D_{矿物}+1000)}{(\delta D_{水}+1000)}\right]=A\cdot T^{-2}+B$$

A与B随不同矿物而不同，可从表Ⅲ—10，表Ⅲ—11查出。

求出了原始水溶液氢氧同位素组成，就能够判断出它的来源，以及某些变化过程。

第三节　判别成岩成矿地质作用的方式

究竟是什么地质作用造成了某种岩石和矿石，这往往是岩石、矿石成因研究中首先碰到的问题。上面关于形成温度及溶液中水的来源的研究为确定成矿作用的方式提供了重要的依据。但是它们都是对达到同位素平衡的交换作用而言的。对于不少地质作用来说，并没有达到同位素平衡，或者基本上受动力学因素的支配。

因此从大的方面来区分成岩成矿地质作用，首先要研究平衡不平衡的问题。

在第三章中谈到了自然界比较重要的氢氧同位素分馏作用。但对成岩成矿而言，有些作用并不具有重要意义。如气体分子运动时的动力分馏、蒸发凝聚过程中的瑞利分馏等，只在大气圈与水圈之间有明显的作用。在成岩成矿过程中起重要作用的只有平衡交换反应，扩散作用中的动力效应，有机质氧化和硫酸盐还原时的动力效应以及低温下交换速度过慢而引起的同位素不平衡。

在岩浆作用中，一般是同位素交换起主导作用，且往往达到了同位素平衡。在热液作用中，也常常达到了同位素平衡。在海水及淡水的化学沉淀中，往往也是同位素交换平衡起支配作用，但由于温度低，碎屑组分与自生组分之间往往不能形成同位素平衡。在火山与地下水淋滤作用中，扩散作用有明显影响。在成岩作用过程中往往有不完全的交代，而造成某些不平衡现象。在变质作用中，同位素交换平衡占主导地位，但由于不完全平衡或者“退化作用”会导致同位素温度在同一变质带内的波动。

研究岩石和矿床中氢氧同位素组成在时间上的变化，能帮助了解各种作用在岩石及矿石形成不同阶段的作用，以了解成岩成矿地质作用的方式和过程。

除此之外，利用氢氧同位素研究还能探讨结晶分馏、退化交换，热液蚀变的水/岩石比、区分原岩性质等等问题。在具体叙述岩石与矿石的氢氧同位素组成时再分别作出说明。

第四节　岩石和矿石氢氧同位素研究的采样问题

在对岩石和矿石进行氢氧同位素研究时，样品的采集并没有固定的格式。随着研究的对象和目的不同应有区别地对待。不过要强调指出的是，研究的目的必须清楚，必须与野外地质研究和矿物、地球化学的研究密切配合。每一块标本的地质部位必须清

楚，分析的岩石所在的相带或层位或在生成顺序上的位置必须查清，应照顾到一定的空间分布。对于作为温度计的矿物对，必须判定它们是共生的。只有这样才能通过不太多的分析得到比较多的准确的资料。如果脱离了其它方面的配合，单靠大量取样，据统计分析往往得不到良好的效果，有时还会导出错误的结论。

在样品量方面也要随研究对象的不同而不同。对一般岩石矿物，要求能提取的氢和氧在0.1克左右，最低也得有 10 毫克。对于分析液体包裹体的样品，要求水的量不少于几微克。单矿物样品的纯度一般要求在98%以上。样品要磨细到＜0.1毫米。

第七章　火成岩及有关矿石的氢、氧同位素组成

火成岩占地壳体积的95%，因此对火成岩的研究是地质学的一个重要领域，它与地壳及地幔的形成与演化，构造运动的历史演变等都有密切的关系。另外许多矿产直接产在火成岩之中或与火成活动有密切关系。因此，对于火成岩及其有关矿石的氢、氧同位素研究也得到了人们的重视，取得的数据和研究成果是很丰富的。

泰勒在1968年曾对世界各地的443个火成岩样品作过氧同位素分析。这一工作基本确定了火成岩氧同位素组成的轮廓。近十年来在这方面又增加了许多新的资料，在许多问题上更加深入了，但是总的特征并没有变化。因此我们以泰勒（1968）的论述为基础来加以叙述，并增添一些新的内容。

第一节　各类火成岩的氢氧同位素组成

图Ⅶ—1表示各类火成岩的氧同位素组成变化范围。

1．超铁镁质岩石

泰勒分析过超铁镁质岩石氧同位素组成。在16个橄榄岩、辉岩和纯橄榄岩的样品中，有13个落在 δO^{18} 值为5.4—5.8的范围内，另外3个样品的 δO^{18} 值为6.0、6.4、6.6。一个角闪岩 δO^{18} 值为7.0。只有一个强烈蛇纹石化的纯橄岩 δO^{18} 值为2.6，这可能是蛇纹石化时雨水的影响所致。

8个超铁镁质岩石中的辉石样品，其 δO^{18} 值由5.4—6.4‰，这个值与球粒陨石中9个辉石样品的 δO^{18} 值（5.4—6.3‰）一致。这种情况表明了陨石与地球深部物质的相似性。

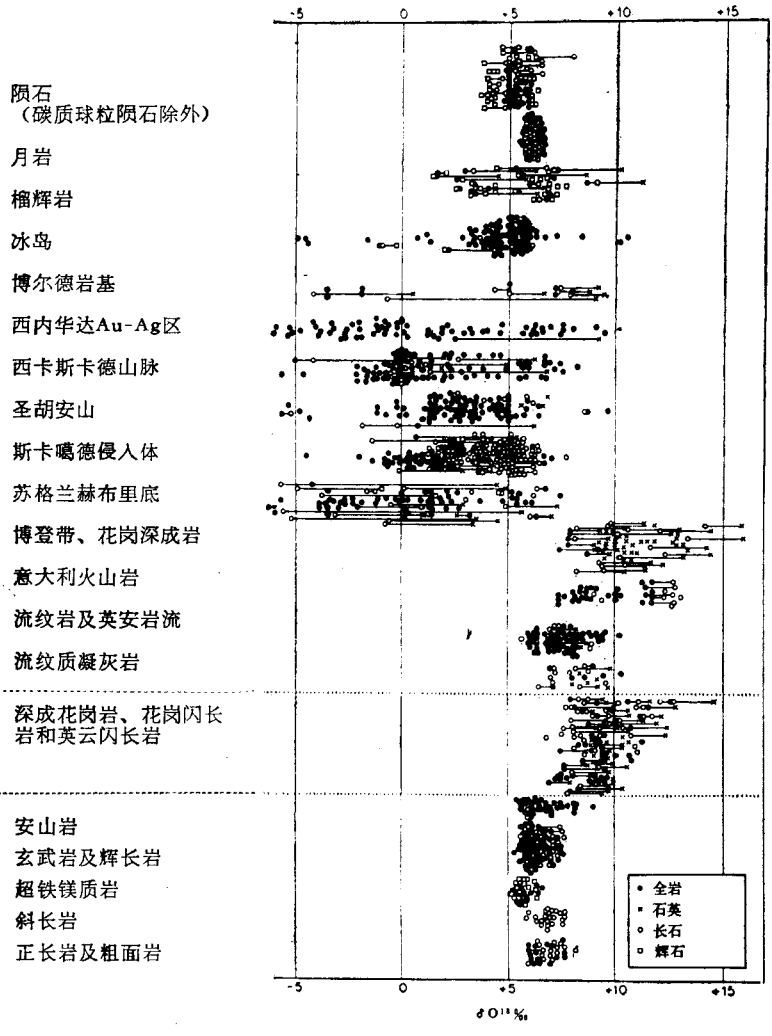


图 Ⅶ—1　世界各地各种火成岩中石英、长石、辉石和全岩的 δO^{18} 值图

据泰勒，1968

皮诺斯认为：各种超铁镁质岩石中某些橄榄石δO^{18}值有微小变化，是因为它们来自地幔的不同深度。若是如此，则地幔在氧同位素组成上有分带现象。

对于超铁镁质岩石的氢同位素组成也有一些分析。谢泼德等（1970）测得超铁镁质岩石中角闪石的δD值为－60——90‰之间。而黑田等（1977）测出日本三个超铁镁质岩石中，橄榄石的玻璃包体δD值分别为－85±10‰，－90±5‰，－91±1‰。

2．镁铁质岩石

这里包括玄武岩、辉长岩及斜长岩等

泰勒（1968）收集的32个玄武岩全岩样品和15个辉绿岩、辉长岩样品的δO^{18}值，在＋5.5—7.4‰之间。这里没有包括斯卡嘎德侵入体的边缘辉长岩及铁橄榄石铁辉长岩，马斯科克斯侵入体上部辉长岩分异体及苏格兰第三纪火成岩区的某些辉绿岩及辉长岩。因为这些岩石有其特殊情况。

7个玄武岩中的斜长石样品，17个辉长岩中的斜长石样品和23个斜长岩中斜长石样品的δO^{18}值，在5.6—7.6‰之间。

由此看来，所有正常的铁镁质火成岩的δO^{18}值的变化范围很狭窄，利用同位素对它们很难加以区别。

玄武岩中斜长石的平均δO^{18}值为＋6.2，辉长岩中斜长石的平均δO^{18}值为＋7.1，斜长岩中斜长石的平均δO^{18}值为＋6.8。泰勒认为这种差别可能是实在的，反映深成岩比玄武岩的分馏大一些。另外，结晶后的交换作用可能在斜长石及其共生矿物间出现，而在玄武岩的斑晶和基质之间不大出现。

除掉4个O^{18}特富的大西洋中部海岭的玄武岩外，28个玄武岩全岩平均δO^{18}值为＋6.1。辉长岩全岩平均δO^{18}值为＋6.7。看来，辉长岩的平均值比玄武岩的高0.5‰。这种现象也许是采样地点不同所造成的，因为辉长岩均采自大陆，而有18个玄武岩样品采取海岛或海底。此外，大陆玄武岩与海洋玄武岩相比，平均δO^{18}也高0.3‰。因此认为大陆上的铁镁质火成岩比海洋铁镁质岩石δO^{18}值高0.3—0.5‰。泰勒（1968）认为这种差别可能反映

了大陆铁镁质岩石为大陆壳的富 O^{18} 花岗岩或变沉积岩所污染。

碱橄玄武岩与拉斑玄武岩之间的 O^{18} 含量没有显著差别。除去上述的 4 个 δO^{18} 值异常的样品（已部分蚀变）外，4 个太平洋的拉斑玄武岩与 2 个大西洋拉斑玄武岩 δO^{18} 值在 5.5—5.9‰之间，而 7 个碱橄玄武岩 δO^{18} 值为 5.6—6.2‰。这 13 个样品平均 δO^{18} 值为 +5.9‰，泰勒（1968）认为这个值是未污染的原始玄武岩浆最可能的 δO^{18} 值。这个值比超铁镁质岩石只稍高一点，表明铁镁质岩石与超铁镁质岩石有着共同的来源(可能为上地幔?)。

铁镁质岩石中的氢同位素组成与超铁镁质岩石稍有不同。黑田等（1977）测定了日本和德国某些碱性玄武岩包体中的角闪石和金云母的 δD 值，在 −23.1—−36.4‰之间。而克雷格与勒普顿（1976）测得太平洋及大西洋海岭玄武岩的 δD 值为 −84—−75‰。黑田等认为岩浆上升过程中的脱水作用能使岩浆本身的 δD 值升高。

3. 安山岩、粗面岩及正长岩类

这些岩石的氧同位素组成（图Ⅶ—1）与玄武岩无法区分。15 个陆相和海相安山岩之 δO^{18} 值在5.4—7.5‰之间，平均为6.2‰。4 个海相安山岩的 δO^{18} 值由5.6—6.1‰。3 个海洋粗面岩的 δO^{18} 值分别为6.0、6.3 和 6.3。另外两个粗面岩的碱性长石的 δO^{18} 值为6.3和6.4。4 个正长岩全岩的 δO^{18} 值由5.9—6.2。而其它10个正长岩中钾长石 δO^{18} 值为 6.5—7.6。如果假定正长岩中长石—全岩分馏约0.6‰，则 14 个正长岩的全岩平均 δO^{18} 值为 +6.3‰。

泰勒（1968）认为这些岩石与玄武岩类在氧同位素组成上的一致性，表明它们之间有某种关系。也许这些岩石是如鲍文(1928)所提出的那样由母体玄武岩浆经结晶分异而形成。

4. 碳酸盐岩

贝尔彻等研究过碳酸盐岩的氧同位素组成。

预计与火成岩平衡的碳酸盐岩的 δO^{18} 值应在 +6—+10‰之间。大多数碳酸盐岩的确落在此范围内。但也有些数据在此范围之外，这可能是风化或蚀变的影响。

加里克曾发现奥尔多伊尼呵迪里碳酸盐岩的5个样品的磁铁矿δO^{18}值很单一（−1.0——1.3‰），但与其共生的碳酸盐的组成变化很大（+10—+26‰），这是不平衡的证据，磁铁矿显然较方解石难以改变同位素组成。奥凯的两个磁铁矿样品，马格奈特的一个磁铁矿样品，潘达山的一个磁铁矿样品和帕拉波雷一个磁铁矿样品，δO^{18}值在 +0.7—+1.4‰之间。在马格奈特粗粒新鲜样品中$\Delta O^{18}_{方解石-磁铁矿}$为 6.5‰。

泰勒等（1967）指出：与拉彻西碳酸盐岩伴生的硅酸盐矿物的δO^{18}类似其它火成岩。透长石的δO^{18}值为7.0—7.4，黝方石为5.6—5.8，辉石为5.8—6.2，黑云母为5.3—6.0。

不过有些变质的大理岩δO^{18}值也类似于碳酸盐岩。

黑田等分析过日本两处碳酸盐岩中金云母的δD值。8个样品的δD值由−41.4——69.8‰，平均−53.6‰。而且δD值与含水量有负相关，这可能与脱水时δD值增高有关。

5．花岗岩类岩石

所谓花岗岩类岩石包括石英二长岩，花岗闪长岩、石英闪长岩、钙碱性花岗岩、碱性花岗岩和花岗伟晶岩等深成岩及英安岩、流纹英安岩、石英粗安岩、流纹岩、黑曜岩、熔结凝灰岩、玻斑岩及珍珠岩等火山岩。

长期来对于花岗岩类岩石的成因问题一直在进行争论。鲍文（1928）曾把花岗岩类作为玄武岩浆分异过程中的产物。后来人们对他的包罗万象的玄武岩浆分异模式提出怀疑，先后提出了多元岩浆说、花岗岩化说和地壳重熔说。为检验这些不同的观点，从各方面作了大量研究。在氢氧同位素方面也做了许多工作。

与超铁镁质、铁镁质岩石和中性岩类不同，花岗岩类岩石氧同位素组成变化很大，全岩δO^{18}值可由−6.3—+17.0。

泰勒（1968）将花岗岩类岩石按δO^{18}值分为五组：

①最高组：$\delta O^{18} \geqslant 10.3$

②高组：δO^{18}由7.8—10.2

③中组：δO^{18}由7.0—7.7

④低组：δO^{18}由5.5—6.9

⑤最低组：$\delta O^{18} \leqslant 5.4$

图Ⅶ—2表示各组所含花岗岩类岩石的丰度。由图可以看出：

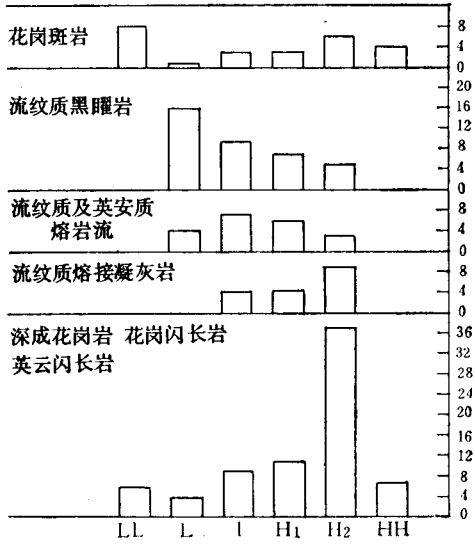


图 Ⅶ—2 花岗岩类岩石的氧同位素组成频率分布图

（据泰勒，1968，图9）

LL—最低组（$\delta O^{18}<5.5$），L—低组（δO^{18}由5.5—6.9），I—中组（δO^{18}由7.0—7.7），H_1—高组1（δO^{18}由7.8—8.3），H_2—高组2（δO^{18}由8.4—10.2），HH—最高组（$\delta O^{18}>10.2$）

一、在低组中几乎没有深成花岗岩。仅有的4个样品代表华盛顿州塔托西的花岗闪长岩，马塞诸州昆西的花岗岩，维蒙特和阿斯卡特尼的花岗岩及斯凯的花岗岩。它们都是小侵入体。而这一组的δO^{18}范围正是超铁镁质及铁镁质岩石的δO^{18}值范围。这说明大的深成花岗岩体在氧同位素组成上与铁镁质、超铁镁质岩石不存在密切的联系。

二、在高组中岩石大多为大型深成花岗岩体的样品。这些岩体在前寒武纪基底杂岩中或古生代中生代造山带中构成岩基，往

往含有斜长石与碱性长石。它们可能在深处P_{H_2O}很大的情况下形成。许多火山灰—流凝灰岩也属于这一组。这种特点可作为花岗岩由硅铝质地壳部分熔融而形成的证据。

三、最高组的花岗岩很少。泰勒（1968）指出这些多属晚阶段分异物或片麻状花岗岩。奥尼尔（1977）认为$\delta O^{18}>10.0$的花岗岩多半由沉积岩变化而来（见后）。

四、最低组的岩石数目也较少，且全属花岗斑岩及浅成花岗岩。现已有充分证据表明这些岩石与地下循环的雨水进行了同位素交换。

在研究花岗岩的氧同位素组成的同时，对于其氢同位素也进行了大量测定。泰勒（1977）归纳说：大多数正常δO^{18}值的花岗岩（δO^{18}值由7.0—10.0）的δD值多在-50——-85的范围内。δO^{18}值异常低的花岗岩往往有低的δD值（可低至-200）。奥尼尔等（1977）研究过澳大利亚东南部的一些花岗岩，发觉在$\delta O^{18}>10$的花岗岩与$\delta O^{18}<10$的花岗岩之间δD值并没有明显差别。但在不同时代形成的花岗岩之间δD有差别。这可能表明氢同位素组成受原岩性质影响较少而受雨水同位素组成变化的影响较大。

所有这些情况表明，花岗岩的成因较其它火成岩要多样化，且形成过程也比较复杂。

第二节　火成岩氢、氧同位素变化的某些影响因素

上面我们对各类火成岩的氢氧同位素组成范围作了简单的说明，下面我们进一步探讨火成岩氢氧同位素演变的某些时空关系，以及造成这些变化的原因。

1．平衡与温度

首先我们来看一看火成岩中达到氧同位素平衡的情况，研究一下同位素温度方面的问题。图Ⅶ—3、图Ⅶ—4和图Ⅶ—5表示

某些深成岩与火山岩中的共生矿物的氧同位素分馏。从这三个图上可以看出，各种火成岩的氧同位素分馏数据在 ΔO^{18}—ΔO^{18} 图上呈现出一定的线性关系。另外，根据大量数据的统计，火成岩中共生矿物（不论在火山岩及深成岩中）对 O^{18} 的富集总是依照固定的顺序：即从石英—长石—白云母—黑云母—磁铁矿或从长石—辉石—角闪石—钛铁矿—磁铁矿，O^{18} 含量逐渐降低。这些结果有力地表明在火成岩的矿物组合中接近于氧同位素平衡。但也可以看出：并非在所有的岩石中都完全达到了同位素平衡，因为数据点相对于相关直线有一定的分散。

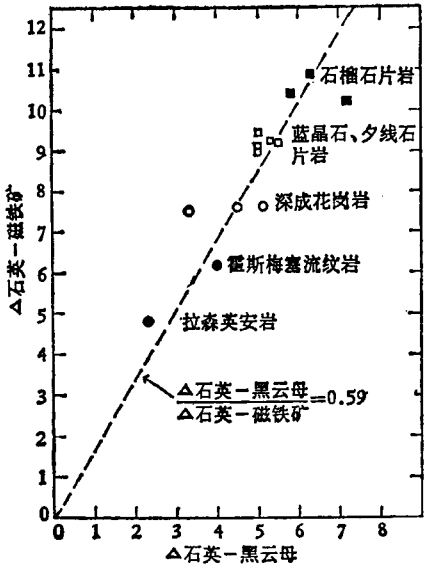


图 Ⅶ—3　火成岩与变质岩中，石英-黑云母-磁铁矿组合的石英-磁铁矿与石英-黑云母Δ值间的关系。$\Delta_{A-B} = \delta O^{18}_A - \delta O^{18}_B$

数据摘自泰勒和爱泼斯坦（1962a），加里克和爱泼斯坦（1967）及泰勒（1968a）（摘自泰勒，1968a）

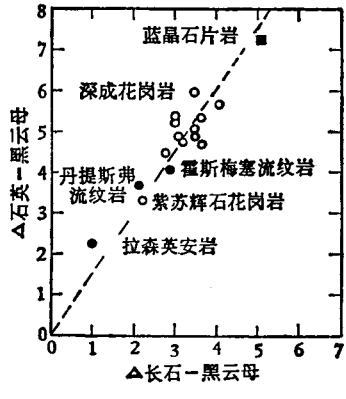


图 Ⅶ—4　泰勒等（1963）研究的火成岩和一个蓝晶石片岩中，石英-长石-黑云母组合的石英-黑云母和长石-黑云母Δ值的关系。$\Delta_{A-B} = \delta O^{18}_A - \delta O^{18}_B$

根据火成岩中共生矿物氧同位素分馏可以计算火成岩的形成温度。表Ⅶ—1表明某些火成岩的氧同位素温度。由表可以看出不同矿物对算出的氧同位素温度比较一致，而且从地质和矿物学角度来看也是合理的。

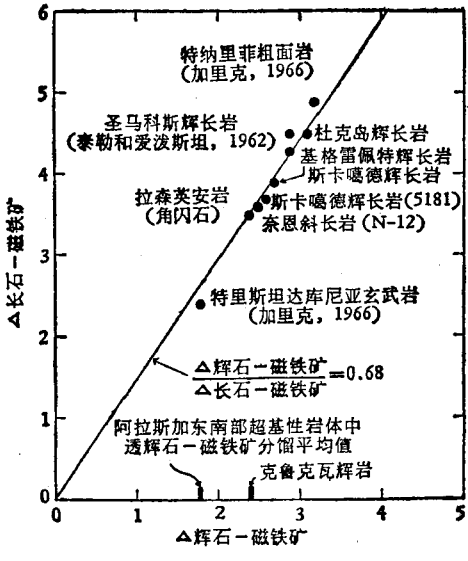


图 Ⅶ—5 火成岩中长石-辉石-磁铁矿组合的长石-磁铁矿和辉石-磁铁矿Δ值的关系。

$$\Delta_{A-B} = \delta O^{18}_{A} - \delta O^{18}_{B}$$

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）

从图Ⅶ—3—Ⅶ—5及表Ⅶ—1还可以看出深成岩的氧同位素分馏总是比同类型火山岩大。这表明火山岩的同位素平衡"冻结"温度比相应深成岩高。

2．部分结晶

伴随着岩浆分异作用，氧同位素组成会发生变化，在岩浆结晶过程中矿物晶出的顺序会影响熔融相的氧同位素组成。例如磁铁矿（低O^{18}矿物）先结晶能使熔浆的O^{18}变富，而石英（高O^{18}矿

泰勒和爱泼斯坦（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”　　表 Ⅶ—1

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Ⅰ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	
拉克斯特琼斜长岩	1050			
圣乔斯云英闪长岩	650	665		670
伍德森山花岗闪长岩	610	670		595
鲁比多克斯淡花岗岩	615	665		895
拉森英安岩	990	1040		1305
霍斯梅塞流纹岩	750	805		745
流纹中酸凝灰岩，新西兰陶波	860			

物）先结晶能使熔浆 O^{18} 变贫。在许多火成岩杂岩体中都可以看到这种现象。图Ⅶ—6 表示出格陵兰的斯卡噶德侵入体和加拿大西北边区的马斯科克斯侵入体的整个分异序列的 δO^{18} 值变化。

马斯科克斯岩体在加拿大西北边区的铜矿河区，露头长度约75英里。岩体的南部呈岩墙状；而北部在横剖面上呈漏斗状，厚约6000—6500英尺。北部岩石呈现出超铁镁质岩石、辉长岩及花岗斑岩的分层。虽然有些旋迴性重叠的现象，但由下往上有一种一般的层序：即由纯橄榄岩经由橄榄单斜辉石岩到橄榄岩、二辉岩及斜方辉石岩变到辉长岩。往上辉长岩渐富含花岗斑岩夹层，且最上部有一层花岗斑岩，形成侵入体的顶部。与此同时，岩石的 δO^{18} 值由下往上渐次增高。这个例子很清楚地表明：随着铁镁成分的优先晶出，岩浆的氧同位素组成逐渐向 δO^{18} 增高的方向演化。在萨特贝里岩体、杜鲁斯岩体都见到上部花岗斑岩比下部的

苏长岩或辉长岩含 O^{18} 更富。

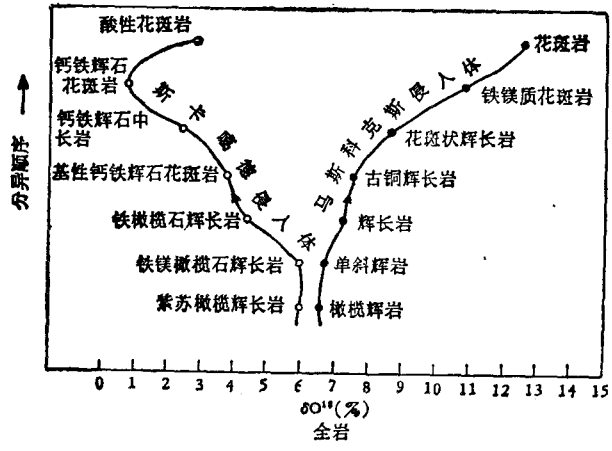


图 Ⅶ—6　格陵兰岛斯卡嘎德侵入体和加拿大西北边区的马斯科克斯侵入体整个分异序列的δO^{18}值对比

（据泰勒，1968a）

斯卡嘎德岩体呈现出方向相反的演化，其晚期分异物的δO^{18}值小于辉长岩主体。原来将这种现象解释为，结晶晚期与贫 O^{18} 雨水发生了同位素交换。但是泰勒（1968）指出斯卡嘎德岩体没有角闪石和黑云母，表示岩浆很“干”，矿物学的证据不利于雨水进入岩体内部的说法。并且晚期分异物中未出现Fe^{2+}的氧化。他认为这种现象主要仍是结晶分异造成的，在这过程中固结的晶体δO^{18}值比共存硅酸盐熔浆 O^{18}约高1‰。

3．部分熔融

现在大部分花岗岩，特别是大的花岗岩基是由硅铝质地壳熔融的说法得到很多资料的证明。氧同位素数据也支持这种说法。前面提到的花岗岩的δO^{18}值与铁镁质超铁镁质岩石不同，大多集中于 8—10‰之间，即说明了这一点。但是原岩熔融形成花岗岩浆的过程显然不是在封闭系统中进行的，因为若是那样，花岗岩的氧同位素组成变化范围要大得多。花岗岩浆的形成过程可能如

泰勒和谢（1972）所提出的那样，包含着与深部的（上地幔）物质通过某种气—液相进行大规模同位素交换（如花岗岩化假说所主张的那样）。另外，也可能包含着部分熔融作用。奥尼尔(1977)指出：由火成岩熔融形成花岗岩浆时，难熔残余物主要为钙质斜长石、辉石和韭闪石，可能还有黑云母和磁铁矿。由于这些残余物δO^{18}近似或低于其原岩全岩，产生的熔浆可能比原岩δO^{18}值稍高。这就是大部分花岗岩δO^{18}值比铁镁质岩石高的原因，但由这种岩浆结晶成的花岗岩δO^{18}值一般不会高于10。相反，沉积岩部分熔融时，难熔残余物富于石英、堇青石、石榴石、矽线石等矿物。由于石英一般是岩石中最富O^{18}的矿物，因此形成的岩浆δO^{18}往往相当于或低于原岩。但沉积岩原始氧同位素组成一般较重，因此由沉积岩部分熔融形成的岩浆仍较由火成岩原岩形成的富O^{18}。

4．同化作用

深成岩对沉积岩围岩的同化作用在氧同位素组成上也得到反映。经常见到侵入于富O^{18}的围岩中的深成岩边缘富含O^{18}，可以认为是这些岩石同化了沉积围岩。泰勒（1968）还指出大陆辉长岩的O^{18}/O^{16}比值稍高于海洋玄武岩，这是大陆辉长岩浆同化了硅铝质地壳的结果。

5．与雨水的交换作用

近年来由于泰勒等人的深入研究已查明许多火成岩，特别是花岗岩，与雨水有大规模的氢、氧同位素交换作用。由于雨水δO^{18}值一般较低，这种交换作用的结果往往产生贫O^{18}的岩浆岩。因为雨水的δD值一般低于原生岩浆水，这种岩石的δD值也往往降低。现在详细研究过的例子有苏格兰内赫布里底的斯凯、莫尔和阿德纳马钱第三纪火山中心，冰岛的斯卡噶德侵入体，美国内华达州科莫斯托克博尔德岩基和科罗拉多州之圣胡安火山岩区。所有这些地区都有以下共同特点：1)这些侵入体常为伴有喷发角砾的次火山环状杂岩体，其周围往往为裂隙发育、渗透性良好、利于地下水流通的围岩。2)岩体中的长石一般较其它共生矿物更

贫于O^{18}，且常常呈'云雾状'或'混浊状'。3)原生火成矿物常部份蚀变为纤闪石、绿泥石、钛铁氧化物或绿帘石；局部地方蚀变完全而只留下原生火成矿物的假像。4)普遍出现云雾状长石与石英之间的花斑状（显微花岗状）交生。5)在岩体中局部出现晶洞，在岩体及围岩中常出现石英、钾长石、绿帘石、绿泥石脉。

现在以苏格兰内赫布里底的斯凯岛第三纪火山岩中心为例。图Ⅶ—7表示斯凯岛部分地区地质图。图上表示出红山花岗岩及比它老的早第三纪火山岩的所有分析样品。按照分析数据画出了全岩δO^{18}值的等值线。可以看出，在斯凯火山岩中心地区，岩石

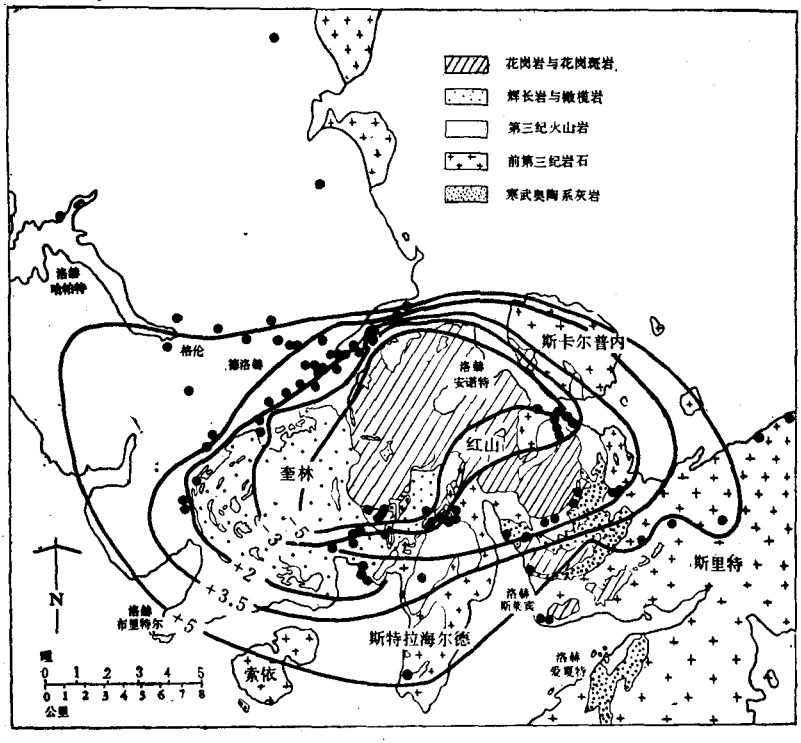


图 Ⅶ—7 斯凯岛部分地区地质略图。表示出取样位置及所有玄武岩、集块岩、凝灰岩及前红山的玄武岩岩墙全岩δO^{18}值等值线

δO^{18} 值呈现有规律的变化，即朝着深成杂岩体之中心 δO^{18} 值降低。在+5等值线以外的样品基本有“正常的” δO^{18} 值，而在-5等值线以内的样品 O^{18} 至少低10‰。

在图Ⅶ—8表示出红山花岗岩 δO^{18} 数据与侵入顺序的关系。但应指出：侵入顺序只是在西红山花岗岩经过测定，在东红山花岗岩只是由野外填图确定。图上的数据按侵入顺序中的主要地质间断分组。虽然数据相当分散，但年龄的间断似乎与 δO^{18} 数据之剧烈变化有关。特别在西红山的马斯科浅成花岗岩与东红山的格拉斯平米霍浅成花岗岩之间的最大地质间断上出现石英 δO^{18} 趋势的急剧变化。石英和长石的所有样品的 δO^{18} 值均低于“正常”花岗岩值，且 $\Delta O^{18}_{石英-长石}$ 总是大于正常花岗岩的近于平衡的1.0—1.5‰之值。

所有这些特点都一致表明：在花岗岩固化之后发生了与热的地下雨水的交换作用。这种作用不仅使花岗岩中 δO^{18} 值变低（其中长石变化尤著），而且使火山岩围岩 δO^{18} 值也显著降低。

氢同位素组成也发生相应变化。斯凯岩体的含羟基矿物的 δD 值也大大低于“正常值”。但与 δO^{18} 值变化不同的是，在整个杂岩体中一定矿物的 δD 值十分稳定。像其它地区一样，绢云母含D比含羟基矿物富。绢云母的 δD 值为-104——107，绿泥石为-122——132，角闪石由-119——128。根据表Ⅲ—9所列白云母—水和角闪石—水平衡时 $\frac{D}{H}$ 的分馏系数，可估计出斯凯的始新世热雨水的 $\delta D \approx -85$。由此按克雷格雨水方程可算出这时雨水的 δO^{18} 值为 ≈ -12‰。由于雨水—岩石交换能使地下热水 δO^{18} 朝正的方向变化，这个值只能代表始新世时斯凯地下热水的 δO^{18} 最低值。

在适当的情况下，我们可以计算参与交换的水/岩石比值。根据物质平衡可得出

$$W\delta_{水}^{原始} + R\delta_{岩石}^{原始} = W\delta_{水}^{末} + R\delta_{岩}^{末} \qquad (Ⅶ—1)$$

W为水量，R为岩石量，均以总系统中水或岩石含氧原子百分数表示。如果在交换终了水与岩石同位素平衡，则 $\Delta_{水-岩} = \delta_{岩}^{末} - \delta_{水}^{末}$ 只

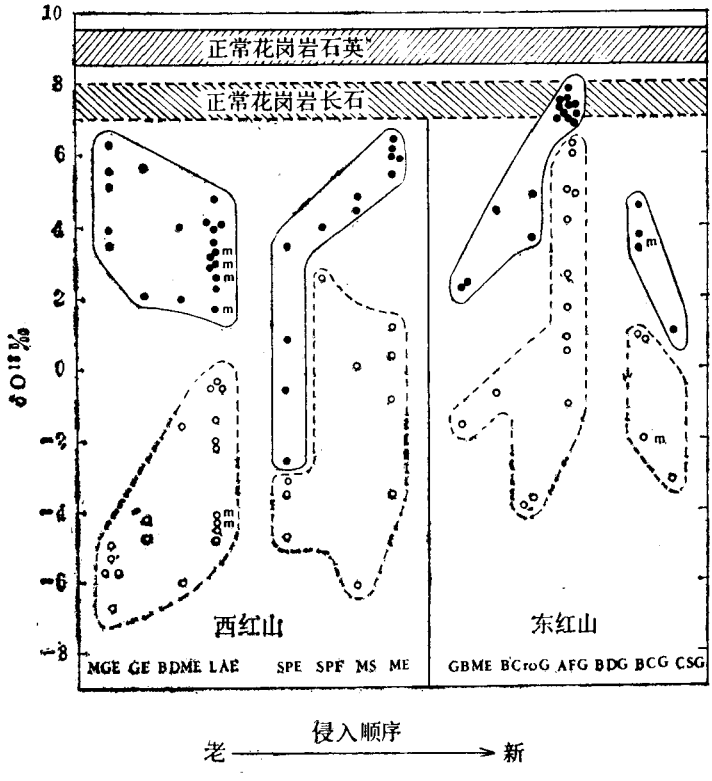


图 Ⅶ—8 红山花岗岩δO^{18}数据与侵入顺序之间的关系。小圆点代表石英，小圆圈代表长石，M表示晶洞矿物

MGE：毛尔纳卡米奇浅成花岗岩；BDME：贝恩德格莫尔浅成花岗岩；SPE：南部斑状浅成花岗岩；MS：花岗辉长混杂岩套；GBME：格拉斯贝恩莫尔浅成花岗岩；AFG：奥尔特菲尔纳花岗岩；BCG：贝恩安卡里奇花岗斑岩；GE：格拉美克浅成花岗岩；LAE：洛克爱洛特浅成花岗岩；SPF：南部斑状霏细岩；ME：马斯科浅成花岗岩；$BC_{ro}G$：贝恩纳克洛花岗岩；BDG：贝恩安杜巴奇花岗岩；CSG：克里格斯特拉莫斯花岗岩

据泰勒（1977）图5

取决于平衡温度。此时

$$\frac{W}{R}=\frac{\delta_{岩}^{末}-\delta_{岩}^{原始}}{\delta_{水}^{原始}-(\delta_{岩}^{末}-\Delta)} \qquad (Ⅶ—2)$$

可以由蚀变矿物$\frac{D}{H}$比值算出水的初始δD值，再按克雷格方程算出$\delta_{水}^{原始}$值；$\delta_{岩}^{末}$可以直接测出；$\delta_{岩}^{原始}$值可取正常岩石值，或依据蚀变区外同类岩石的分析结果得出。

最后指出，与水发生大规模交换的岩石还有海岭的玄武岩。不过这里起作用的是海水而非雨水。

6．低δO^{18}和低δD岩浆

在第四章曾经指出：正常的岩浆水δO^{18}值在+7.0—+9.5‰之间，δD 值在−50——80‰ 之间。但是在自然界确实存在着低δO^{18}和δD的岩浆。真正贫 O^{18} 的岩浆存在的证据首先发现于科罗拉多州石山环状杂岩体内部的闪长岩中(福里斯特和泰勒1972)。麦伦巴奇等 (1974) 对冰岛的一些年青玄武岩熔岩流和美国西部的流纹质熔接凝灰岩，泰勒 (1974) 对印度洋中的赛克列斯岛花岗岩提供了存在低 O^{18}岩浆的清楚的证据。

泰勒 (1968，1974a、1974b) 讨论了产生贫O^{18}岩浆的机理。他提出最可能的机理有：1)正常岩浆与热液蚀变前的围岩进行氧同位素交换，使岩浆O^{18}变贫。2)岩浆室顶板热液蚀变的贫 O^{18}围岩的部分熔融。

按道理，低D岩浆在自然界出现的可能性应比低 O^{18} 岩浆更大。因为岩浆中以水的方式溶解的氢的数量比氧的数量少得多，加进少量的雨水就能显著改变岩浆的δD值。

如果局部地区雨水含D足够低，则低O^{18}的岩浆应有低的 δD 值，这时就出现低δD岩浆。但也要看到，有些地表雨水的 δD 值可以比“正常”深源火成岩值还高，这时可以出现 δO^{18} 低而 δD 正常之岩浆。若是海水参入岩浆还可以出现低 δO^{18} 而高 δD的岩浆。

综上所述，在有利的条件下，对火成岩的氢、氧同位素组成

加以详细研究，可以探讨岩浆形成的机理，物质的来源，岩浆结晶过程、同化混染作用及与地下雨水的交换等等问题。对于所谓正岩浆矿床，它们的形成条件与火成岩是完全一致的，只不过是岩浆岩中富含一定矿物组合或某些元素的相带。因此这一类的矿床δO^{18}、δD 变化与岩浆岩是一致的，在这里不另加叙述。

第八章　沉积岩的氢氧同位素组成

沉积物是在水和空气中经过搬运和沉积的各种岩浆岩、沉积岩、变质岩风化产物及残余物。按照形成方式和同位素组成特点可将沉积物分为三类：碎屑沉积物、化学风化产物及化学沉淀（包括生物化学沉淀）产物。下面按这三类对沉积物的氢、氧同位素组成分别叙述。但是自然界的沉积岩有许多并非单由一种产物构成，而往往为两种或三种物质的混合物。因此对岩石中的物质组成与同位素组成的关系也要作些了解。最后还要对某些沉积矿产的氢氧同位素组成加以说明。

第一节　各类沉积物的氢氧同位素组成

1．碎屑沉积物

碎屑沉积物为火成岩、变质岩及沉积岩的风化残余物。最常见的碎屑沉积物为长石、石英及岩屑。此外为一些重矿物。

根据现在的研究结果，碎屑矿物在它们搬运及沉积过程中不改变其原始同位素组成。例如萨文等曾分析过带有自生长石边缘的长石核心的氧同位素组成，发现其 δO^{18} 值为 8.5‰，与正常火成矿物相同，而自生长石边的 δO^{18} 值为 +18.8‰，二者相差达 10‰。碎屑石英保持其原始同位素组成之能力更强。

利用碎屑矿物保持原始 δO^{18} 值的性质可以探讨其母岩。如雷克斯（1969）发现：夏威夷的土壤，太平洋沉积物及对流层尘埃中，石英的 δO^{18} 值极为一致。这表明这些石英是风成的，来源于大陆。

2．化学风化产物

化学风化产物主要为各种粘土矿物，还有一些三水铝石及铁

某些粘土矿物的氢氧同位素组成　　表 Ⅷ—1

（据萨文及爱泼斯坦　1970）

样　品	δO^{18}(‰)	平均偏差	测量次数	δD(‰)	平均偏差	测量次数
a．高岭石						
	+21.2	0.3	2	−57	2	10
	+22.4	0.3	3	−51	0	2
	+23.1	0.1	2	−56	—	1
	+18.7	0.6	2	−73	1	2
	+19.4	—	1	−71	—	1
	+19.0	0.0	2	−72	1	2
	+19.3	0.2	3	−79	3	3
b．埃洛石						
	+22.0	0.4	2	−60	—	1
c．地开石						
	+15.6	0.6	2	−37	—	1
	+15.3	—	1	−36	—	1
d．蒙脱石（班脱岩）						
	+28.5	0.2	2	−54	2	2
	+19.1	0.4	7	−79	3	3
	+19.0	0.4	4	−41	1	3
	+17.6	0.2	5	−99	4	11
	+15.9	0.4	3	−126	—	1
	+26.0	0.0	2	−68	10	4
e．蒙脱石（绿脱石）						
	+13.2	—	1	−109	—	1
f．蒙脱石（海洋岩心）						
	+26.1	0.0	2	−78	8	2
	+28.5	1.0		−68	—	1
g．伊利石						
	+20.5	0.5	2	−51	2	2
h．海绿石（海洋沉积岩）						
	+26.3	0.5	5	−74	2	4
	+21.8	0.0	2	−90	1	3
	+23.8	—	1	−85	—	1
i．海绿石（岩石中）						
	+20.3	0.0	2	−18	5	3
	+23.0	0.5	3	−80	2	3
	+23.0	0.1	2	−86	2	3
	+22.5	0.3	3	−85	1	2
	+14.6	0.3	2	−63	3	3
	+13.7	0.4	3	−62	8	4
	+18.5	0.5	4	−41	2	2
	+17.0	0.2	2	−54	—	1
	+16.4	0.1	2	−64	—	1

铝氢氧化物。

表Ⅷ—1 列出某些粘土样品的氢氧同位素数据。图 Ⅷ—1 和 Ⅷ—2 分别将粘土矿物的 δD 和 δO^{18} 范围与火成及变质矿物加以对照。可以看出粘土矿物的 δO^{18} 值一般从 +13—+28‰，比火成

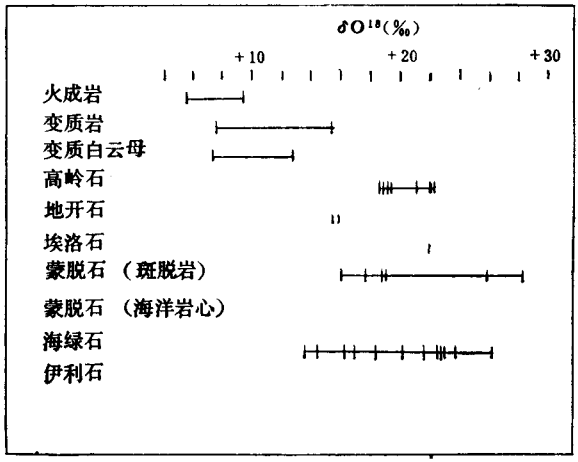


图 Ⅷ—1 某些粘土样品的 δO^{18} 值与火成岩变质岩 δO^{18} 值之对比

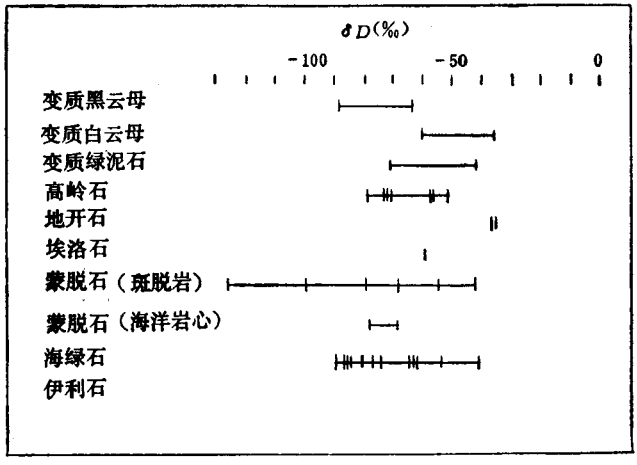


图 Ⅷ—2 某些粘土样品的 δD 值

及变质岩矿物的 δO^{18} 要高，δD 范围由 −35——125‰，比火成及变质矿物变化大，但基本重叠。

一、图Ⅷ—3 表示出一些高岭石族矿物 δO^{18} 值与 δD 值之关系。所有高岭石和埃洛石数据都落在一条直线上，而地开石的数据点则偏离直线。我们将这条直线叫做高岭石线。积累的大量数据表明：反映高岭石 δD 与 δO^{18} 值关系的高岭石线与前面第四章中指出的雨水线近于平行。这说明高岭石形成时是在很恒定的温度下与雨水同位素平衡的。

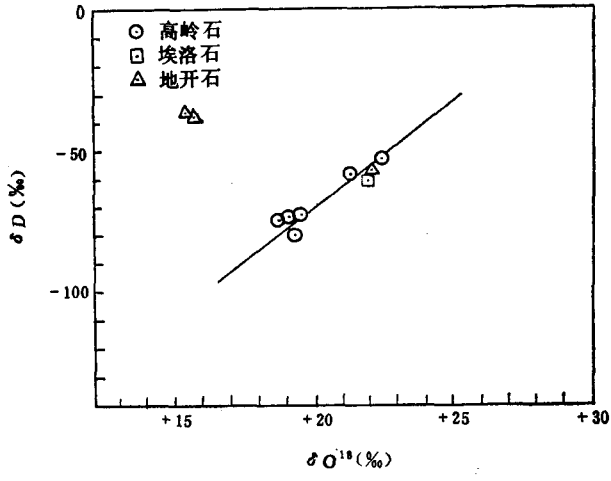


图 Ⅷ—3　某些高岭石 δD 和 δO^{18} 值之间的关系

根据高岭石矿物的 δO^{18} 值和 δD 值，和与之交换的雨水的 δO^{18} 和 δD 值（由其它方式估计），可以得出高岭石—水之间的同位素分馏系数。萨文算出，在沉积温度下 $\alpha^{氧}_{高岭石-水}$ 为 1.027，$\alpha^{氢}_{高岭石-水}$ 为 0.97。

反过来，测出了浅成古高岭石氢氧同位素组成，也可如第四章指出的那样求得古代雨水同位素组成。

二、图Ⅷ—4 表示某些蒙脱石 δD 与 δO^{18} 的关系。萨文根据四个最富 O^{18} 的蒙脱石样品计算了与海水平衡的平均同位素分馏

系数，得出$\alpha_{蒙脱石-水}^{氢}$为1.0273，$\alpha_{蒙脱石-水}^{氢}$为0.938。按这些分馏系数算出δD与δO^{18}关系之直线方程为

$$\delta D = 7.3\delta O^{18} - 260 \qquad (Ⅷ—1)$$

图Ⅷ—4的直线也表示这种关系。

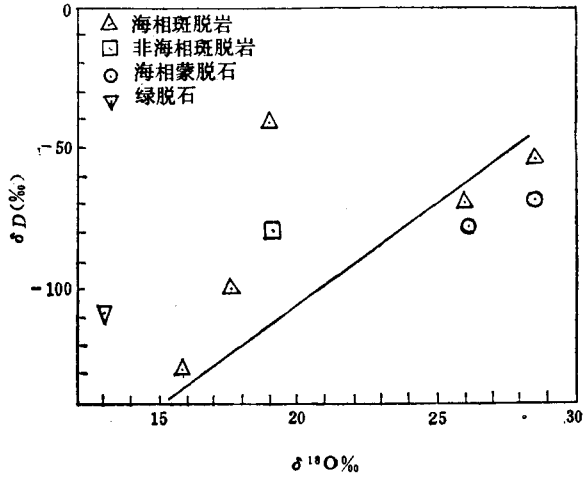


图 Ⅷ—4　某些蒙脱石δD—δO^{18}的关系

三、图Ⅷ—5表示某些海绿石δD与δO^{18}之关系。数据明显分为两组：一组富含O^{18}，一组含O^{18}较贫。富O^{18}的一组为晚白垩纪或以后形成的海绿石，其埋藏深度始终不大。而贫O^{18}的一组为澳大利亚前寒武纪的海绿石，曾经埋藏很深。其δO^{18}值较低，可能表明形成后O^{18}交换作用的影响。δD与δO^{18}之关系近于

$$\delta D = 7.2\delta O^{18} - 250 \qquad (Ⅷ—2)$$

相应的分馏系数为$\alpha_{海绿石-水}^{氢}=1.0263$，$\alpha_{海绿石-水}^{氢}=0.926$。

另外对于伊利石及土壤中三水铝石及富含铁铝氢氧化物的土壤也有一些测定结果。有一个伊利石δO^{18}值为+20.5，δD值为−51。土壤的δO^{18}值多在+15—+25‰之间。

总之，化学风化产物的氢、氧同位素组成主要受以下因素支配：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。母岩同位素组成对化学风化产物组成影响不大，因为其数量较参与反应的水少得多。

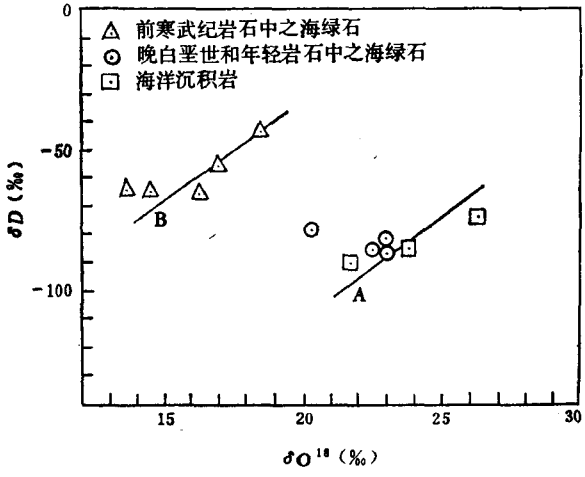


图 Ⅷ—5　某些海绿石 δD—δO^{18} 的关系

此外，粘土矿物形成后与水之间的同位素交换在沉积温度下很慢。因此，在中新生代沉积的粘土矿物的组成能够反映形成条件。

3．化学沉淀物

化学沉淀物主要是碳酸盐、二氧化硅、磷酸盐和硫酸盐。

一、海相形成的二氧化硅，如硅藻土、蛋白石和燧石的 δO^{18} 值很高，一般为 20—30‰，最高达 34‰。这是因为海水本身 δO^{18} 值近于零，而 SiO_2 与水在低温下分馏系数又很大。

德吉斯发现燧石的 δO^{18} 值具有明显的时间上的变化趋势．老的燧石 δO^{18} 值较低，他们认为：这表明燧石与贫 O^{18} 之地下水交换程度逐渐增高（图Ⅷ—6）。

佩里（1967）在前寒武纪的燧石中观测到 δO^{18} 值也有类似时间变化。但他们认为，这反映了海水同位素组成的变化。这种古老燧石含 O^{18} 较新的燧石低的现象已为许多事实进一步证实。如

奥斯特瓦里克（1976）在格陵兰岛艾萨的前寒武纪条带状铁矿层中测得层纹状燧石 δO^{18} 值由 +16.1—+20.3‰。贝克测得澳大利亚哈默斯利铁矿中燧石 δO^{18} 值为 20—21.5‰之间。

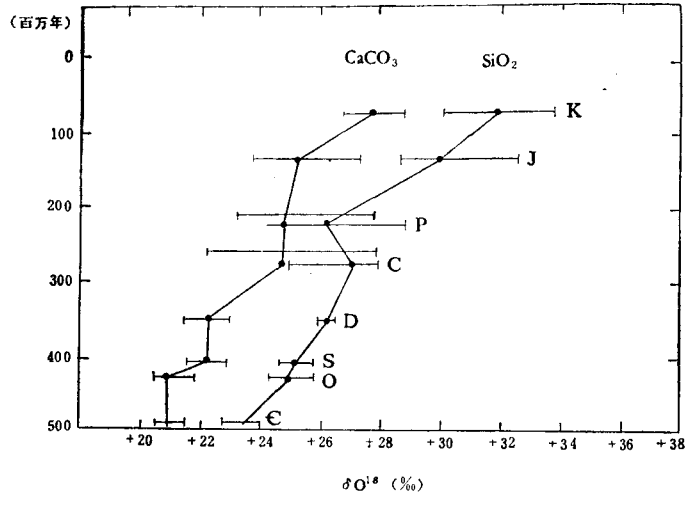


图 Ⅷ—6　海水碳酸盐和燧石中 δO^{18} 值与地质年代的关系

（德吉斯与爱泼斯坦，1962）

但是对于 δO^{18} 变化趋势究竟说明什么问题，看法仍不一致。贝克指出：佩里的看法（燧石 δO^{18} 值变化反映海水 δO^{18} 值的变化）有两个条件。一是燧石由水中形成的条件不变，二是形成后燧石保持其同位素组成不变。贝克认为这两个前提都是不存在的。因为劳斯发现：始新世中期深海燧石因形成温度不同，δO^{18} 值范围达 n‰，这就对第一个前提提出了怀疑。此外，贝克等发现哈默斯利层中的燧石形成后肯定与其它矿物发生了交换。因此，不能将深海燧石 δO^{18} 值随时代的变化简单归结为海水同位素组成的变化。泰勒（1977）也认为最好将前寒武纪燧石 δO^{18} 值低的现象解释为古海水温度较高或后期的变质交换作用的结果。

克洛德尼等对深海燧石同位素组成作了详细的研究。他们研

究了时间间隔达 1.5 亿年的深海钻孔剖面中之燧石，测定了其同位素组成，发现深海燧石有显著的时间变化（图Ⅷ—7）。他们的研究表明：燧石是在成岩作用中由蛋白石经白陶土转化而成。它发生在一定深度和温度范围内，其氧同位素组成取决于形成时液相的同位素组成及温度。燧石在形成后有较强的抵抗同位素交换的能力，这表现在同一时代而不同埋藏深度的燧石 δO^{18} 值相近。

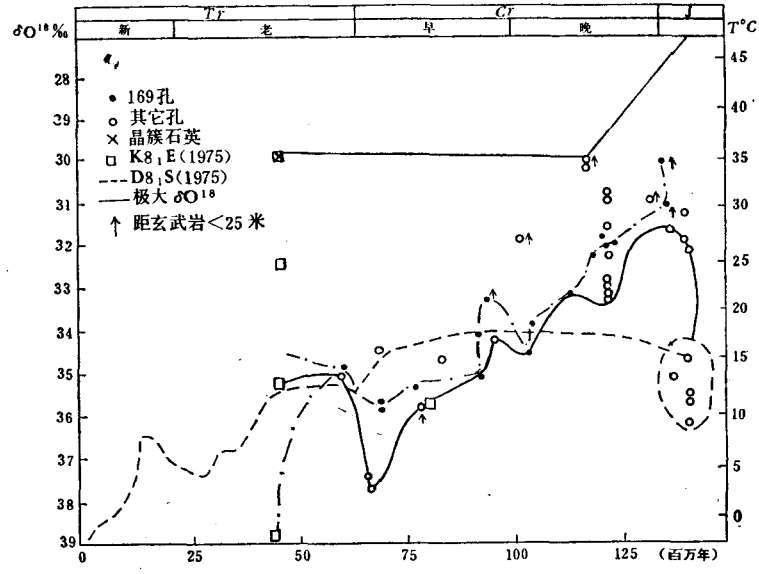


图 Ⅷ—7　深海燧石 δO^{18} 值的时间变化。也表示出据劳斯和爱泼斯坦（1975）计算得出的燧石形成温度

（据克洛德尼，1976，图 3）

根据其它各方面的证据，在最近 1.5 亿年时间内，海水 δO^{18} 值变化不会很大（<1—2‰），所以在燧石中观察到的达 6—7‰的 δO^{18} 值变化，在很大程度上应归于成岩时温度的不同。因此根据燧石的 δO^{18} 值变化可了解海底温度变化的历史。这里要注意的是，它反映的温度并不是真正的海底温度，而是成岩区间的温度。另外由于从沉积到成岩需要一段时间，它反映的温度有一段

时间上的延滞。克洛德尼认为在 1.5 亿年深海岩心中燧石 δO^{18} 值逐渐加大的现象反映海底有逐步变冷的趋势。这些趋势与从有孔虫化石 δO^{18} 值测定得出的趋势是相对应的。

克洛德尼还分析了燧石中水的 δD 值。他们对各燧石样品得到的 δD 与 δO^{18} 的关系表示于图Ⅷ—8。可以看出燧石 δD 值全落在 −78——95‰范围内，与 δO^{18} 的变化没有关系。这也表明 δD 与温度关系很小，也许是燧石水与海水分馏很小之故。

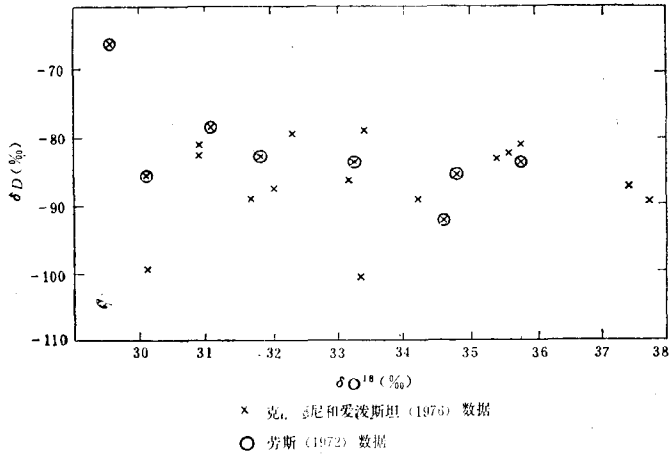


图 Ⅷ—8　深海燧石的 δD—δO^{18} 关系图

（据克洛德尼及爱泼斯坦 1976）

利用深海燧石的 δO^{18} 值变化可以探讨海底温度变化历史，由于它形成后抵抗交换的能力比碳酸盐化石强，它反映的时间范围可以更大一些。但其精度较碳酸盐古温度计为低。燧石与水的氧同位素分馏关系为

$$1000\ln\alpha_{水}^{石英}=3.09\times\frac{10^6}{T^2}-3.29 \qquad (Ⅷ—3)$$

二、碳酸盐

沉积碳酸盐中研究得最多的是石灰岩，其次为白云岩。菱铁

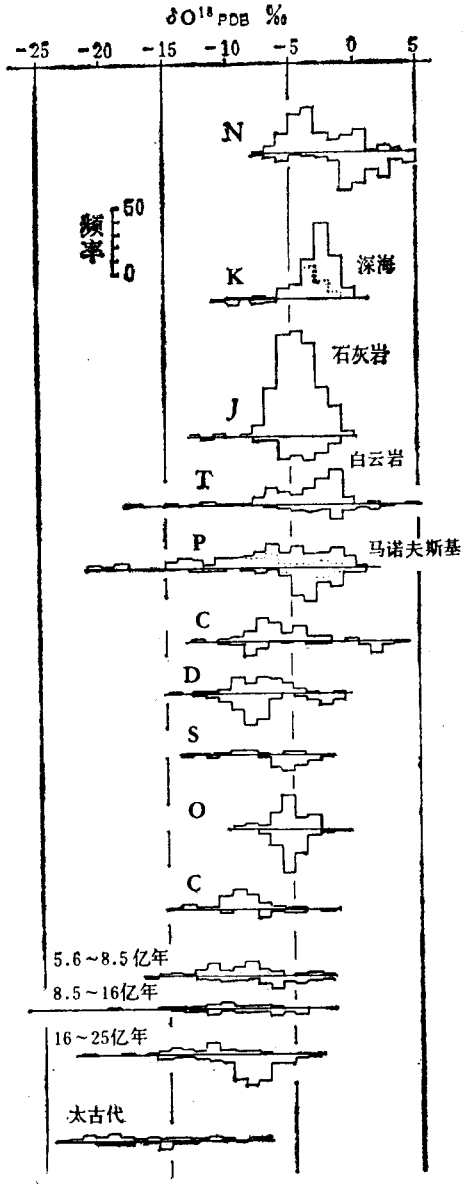


图 Ⅷ—9　各时代海相碳酸盐 δO^{18} 值柱状图

（据韦译和霍夫斯，1976，图 4）

矿、菱锰矿的数据很少。

碳酸盐氧同位素组成是与“古温度”问题密切相关的。在第五章生物同位素一节已对碳酸盐化石古温度计加以说明，此处不再重复。

下面只谈一谈各类碳酸盐中 δO^{18} 的分布情况。

石灰岩：海相石灰岩 δO^{18} 值可由 10‰变化到 30‰。但在每一地质时期（纪）内氧同位素变化范围小得多，一般只有 n ‰。德吉斯等指出海相灰岩的 δO^{18} 值随时间变老而逐渐降低（图Ⅷ—9）。这种变化包含着海水同位素组成的微小变化，但更为重要的是反映成岩后与孔隙溶液进行 O^{18} 再平衡的影响。

淡水相碳酸盐岩的 δO^{18} 值一般较海相碳酸盐低，变化范围也较大；原因是淡水同位素组成一般比海水轻，且变化大。基斯和韦伯用图表示出其 δO^{18} 值与地质年代的关系（见图Ⅷ—10），由图

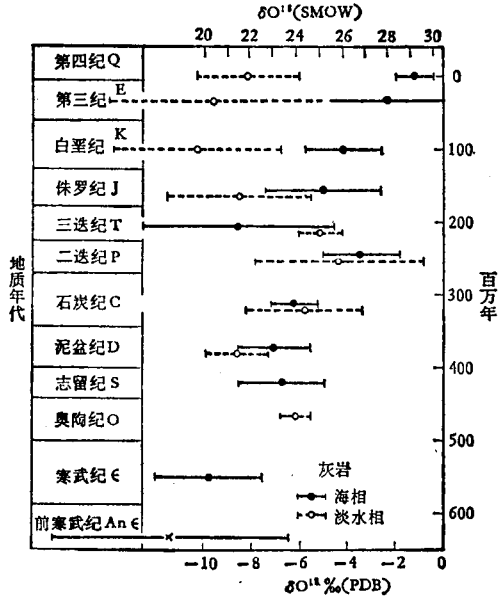


图 Ⅷ—10　淡水相灰岩 δO^{18} 值与地质年代的关系

可看出没有明显的规律性。

淡水石灰岩氧同位素组成也可作为环境的标志。

淡水中含有较多的有机生成的 CO_2，其 O^{18} 含量一般较海水 CO_2 低，且 δC^{13} 也变化较大，所以原则上可将海水、半咸水环境与淡水相环境加以区别。

作为区分侏罗纪及以后形成的海相灰岩与淡水相灰岩的标准，基思和韦伯提出下列方程：

$$Z=a(\delta C^{13}+50)+b(\delta O^{18}+50) \qquad (Ⅷ—4)$$

其中 $a=2.048$，$b=0.498$。$Z>120$ 时为海相，$Z<120$ 时为淡水相。

对于洞穴沉淀的方解石的 δO^{18} 值也作了一些研究。享迪（1971）认为：洞穴沉淀方解石的 δO^{18} 值取决于地下水溶解灰岩及沉淀方解石的方式。

① 如果 HCO_3^- 与 CO_2 保持同位素平衡，则沉淀的方解石应与水同位素平衡，这时 δO^{18} 值随气温而变化。当 CO_2 从水中缓慢逸出时属这种情况。

② 如果 CO_2 逸出很快，在 HCO_3^- 与 $CO_{2水溶}$ 之间会发生动力分馏，沉淀的方解石富于 O^{18}。

③ 发生水的蒸发，沉淀的方解石富含 O^{18}。后两种情况下，洞穴沉淀物不反映古气温。

对于白云石的自然样品也做过很多研究。其氧同位素组成要么比共生方解石稍重，或者与其相等。也有白云石低于共生方解石的情况（鲍希，1972）。但是根据高温下分馏实验结果外推；在低温下白云石 δO^{18} 应比共生方解石高 5.0—7.0‰。

对于预计值与观测结果之间的矛盾有着不同的解释。弗里德曼认为：白云石与方解石在常温下的氧同位素分馏可能小于5—7‰。弗里茨认为：开始沉淀的是处于介稳状态的原白云石。原白云石—水的分馏小于白云石—水分馏。后来再由原白云石转变为白云石。但更可能白云石不是与方解石共沉淀的，而是交代碳酸钙而生成。这时白云石 δO^{18} 值取决于成岩作用中的白云石化溶液。

三、硫酸盐

（1）现代海水硫酸盐 δO^{18} 值为 +9.7‰左右，相当稳定，因之近代海相蒸发岩硫酸盐 δO^{18} 值也在此值附近。这个值较之与海水平衡的硫酸盐的值相差甚远。由外推得出：在 4℃时溶解于海水中并与之平衡的硫酸根 δO^{18} 值应为 +37（劳埃德，1967）。因此硫酸盐与海水之间的氧同位素是不平衡的。劳埃德认为：这是硫酸盐还原时，更换速度比交换速度更快之故。他根据实验估计：在 4℃、pH 值为 8.2 的条件下，要使硫酸盐的一半氧原子与水交换需要五万年。

罗斯勒（1968）指出：古代蒸发岩硫酸盐氧同位素组成不恒定。但至今还未能确定其变化特征。

（2）非海水硫酸盐 δO^{18} 值变化很大，在图Ⅷ—11 中表示出某些环境的水中的硫酸盐 δO^{18} 变化及与水 δO^{18} 值的关系。可以肯定在各种地下水及内陆湖泊所沉淀的硫酸盐 δO^{18} 值会有很大的变化。

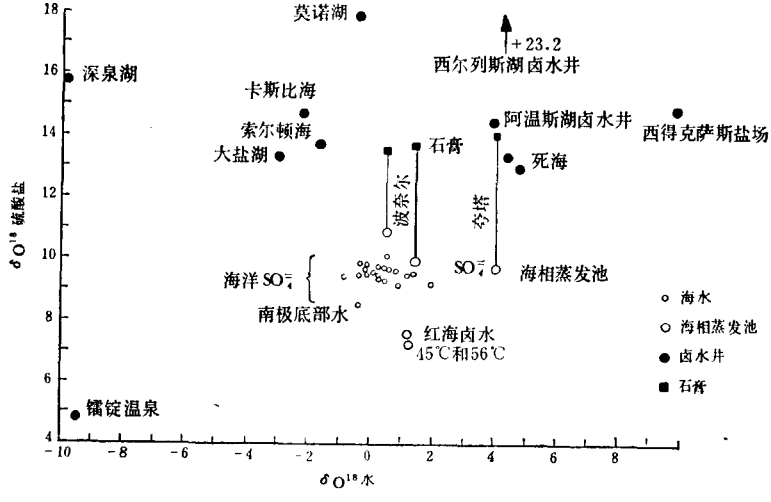


图 Ⅷ—11　硫酸盐氧同位素组成与所在水的组成之关系

据朗吉雷里和克雷格（1967）

第二节　沉积岩的同位素组成

有些沉积岩基本上由一种沉积物组成。如蒸发岩、燧石条带或燧石层和纯的碳酸盐岩基本上由化学沉淀产物构成；粘土岩基本由化学风化产物构成。但有些岩石则是二种乃至三种沉积物的混合物。如碎屑岩除了含有碎屑沉积物外一般含有自生矿物（化学沉淀物）。有些粘结较差的碎屑岩，往往是碎屑矿物与粘土矿物的混合物。有些碳酸盐岩（如泥灰岩）往往夹杂有碎屑矿物及粘土矿物。有的岩石还含有火山碎屑。这些岩石的过渡类型基本上是连续演变的，种类非常繁多。因此不可能对各种岩石细类的氢氧同位素组成分别加以描述。

对于各种基本上由一类沉积物组成的岩石，可以看作这类沉积物的简单集合体。这种沉积物的同位素组成相当于岩石的同位素组成。对于两类或三类沉积物混合组成的岩石，则必须弄清各类组分的定量分布。在测定每类沉积物的氢氧同位素组成的基础上，根据各自所占百分比来计算全岩的同位素组成。

相反，测定了全岩同位素组成和其中一类沉积物同位素组成和其相对含量也可以算出另一类沉积物的同位素组成。例如萨文测定了具有自生长石边缘和碎屑长石核心的长石矿物全 δO^{18} 值为 $+13.7‰$，长石核心 δO^{18} 值为 $+8.5‰$，据估计自生长石与碎屑长石约各占 50%。由此算出自生长石 δO^{18} 值为 $+18.8‰$。

另外，测定了全岩同位素组成，以及碎屑部分及非碎屑部分 δO^{18} 值，也可算出各部分的相对含量。

对于沉积岩的氢氧同位素组成还有许多问题值得进一步探讨，特别是形成后与溶液之间的交换问题。

第三节　某些沉积铁矿床的氧同位素组成

1. 澳大利亚哈默斯利铁矿

有关沉积矿产氧同位素研究的材料目前所见甚少。这里仅就哈默斯利铁矿的氧同位素作一简单介绍。

澳大利亚西部哈默斯利山区的前寒武纪沉积铁矿床，是世界有名的富铁矿产地。研究表明，它可能是“揭露最好、蚀变最弱、氧化最少、经受的构造变动最小的前寒武纪铁矿层”。哈默斯利铁矿层是布鲁斯山超群的一部分。布鲁斯山超群的沉积物为产状平缓的基本连续的火山岩和沉积岩。根据同位素年代测定大约形成于22亿年前，而在17亿年前受过一次不太强烈的热地质作用。铁矿层几乎全部产在布鲁斯山超群中部——哈默斯利群中。最厚的铁矿层为布罗克曼铁矿组。布罗克曼铁矿组又分为两个铁矿层和两个板岩段。其底部的铁矿层谓之戴里斯乔治亚段，该层是各方面研究工作的主要对象。贝克对该层的碳和氧同位素组成作了详细的研究。

戴里斯乔治段具有特殊的细微层理结构，且可以划分为不同级别的几类条带。

微条带

在燧石中条带出现的厚度极薄（1mm左右）的有规律重复的纹层对。纹层之划分是根据燧石中含铁矿物含量的变化作出的。一个富铁纹层和一个贫铁纹层交替构成一个微条带。一个微条带代表一年的沉积。

中条带

厚约0.5—15cm之不同颜色的层，其内部成分与结构变化和相邻条带之差别相比较可以忽略，这样的层谓之中条带。它可由磁铁矿、微条带燧石、碳酸盐等构成。中条带可以反映不同的致密过程或原始沉积的差别。

大条带

在戴里斯乔治段中分出三十三个部分，反映岩性不同的地层单位。其厚度由0.5—1.5米之间，称之为大条带。BIF0—BIF16为条带状铁矿层；S_1—S_{16}条带由板岩及燧石—菱铁矿构成。板岩中含有火成碎屑残余物。大条带显然反映周期为数万年的沉积

条件的突然变化。

贝克采样分析时，以中条带作为采样单位，因为它是从横向能准确搞清关系的最小地层单位，且中条带之间彼此有明显的化学差别。分析的样品包括磁铁矿、石英、铁白云石、菱铁矿、赤铁矿、钠闪石、滑石和方解石。

图Ⅷ—12 表示在戴里斯乔治段各大条带主要矿物的 δO^{18} 分布。由图可以看出：石英和铁白云石 δO^{18} 值变化很小，石英的

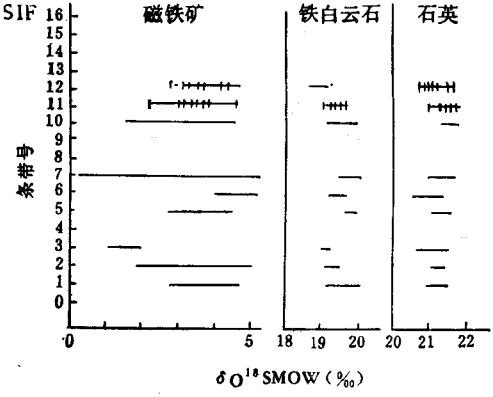


图 Ⅷ—12 戴里斯乔治段各大条带中磁铁矿、铁白云石及石英的 δO^{18} 值分布

δO^{18} 值在 +20—22‰之间，铁白云石 δO^{18} 值在 18—20‰之间。相反，磁铁矿 δO^{18} 值可以由 0 — +5‰。

图Ⅷ—13 表示各大条带的 $\Delta_{石英-铁白云石}$ 和 $\Delta_{石英-磁铁矿}$ 值。与图Ⅷ—12 相应，$\Delta_{石英-铁白云石}$ 变化范围很窄，只在 BIF11 及 BIF—12 条带稍宽。$\Delta_{石英-磁铁矿}$ 变化范围却大得多，甚至在相互靠近的中条带之间变化也很大。有时垂直距离仅一厘米，$\Delta_{石英-磁铁矿}$ 就由16.08‰变到 20.69‰。$\Delta_{石英-磁铁矿}$ 极小值为 16‰。

根据石英、铁白云石 δO^{18} 值变化小的情况，估计铁矿形成后，石英与碳酸盐彼此曾达到或接近同位素平衡。由于现在没有铁白云石—水分馏曲线，尚不能由 $\Delta_{石英-铁白云石}$ 计算平衡温度。根

据磁铁矿 δO^{18} 值和 $\Delta_{石英-磁铁矿}$ 值变化很大，认为磁铁矿与石英的平衡温度是变化的。由 $\Delta_{石英-磁铁矿}$ 极小值算出最高温度为 280℃，据极大值算出最低温度为 180℃。

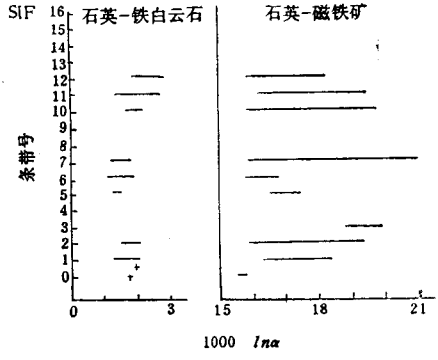


图 Ⅷ—13 戴里斯乔治段各大条带 $\Delta_{石英-铁白云石}$ 及 $\Delta_{石英-磁铁矿}$ 的变化情况

表Ⅷ—2 列出某些样品中石英及菱铁矿 δO^{18} 值和 $\Delta_{石英-菱铁矿}$ 值。其变化也很小。根据 $\Delta_{石英-菱铁矿}$ 的大小，可以算出其平衡温度为270—370℃之间。变化范围大是因为这两个矿物的分馏系数变化较小，小的误差即有大的影响之故。

表Ⅷ—3 表示粗粒赤铁矿在中条带中的氧同位素组成。贝克假定赤铁矿的同位素特性与磁铁矿相同，得出石英—赤铁矿温度为 160℃。

另外还测定了钠闪石及滑石的 δO^{18} 值，但它们没有明显的关

共生的石英和菱铁矿的 δO^{18} 值和 $\Delta_{石英-菱铁矿}$ 值　表 Ⅷ—2

样　品	$\delta O^{18}_{石英}$	$\delta O^{18}_{菱铁矿}$	$\Delta_{石英-菱铁矿}$
13316 CA1	+21.32	+20.58	+0.74
13316 CB1	+21.30	+20.12	+1.18
13317 CA1	+20.70	+20.74	−0.04
13317 CB1	+20.65	+20.55	+0.10
13322 HC	+21.68	+21.20	+0.48
13322 FM1	+21.40	+20.83	+0.57
13327 WC2	+21.50	+20.68	+0.82
13328 WC2	+21.64	+20.66	+0.98

样品位置及情况见贝克(1971)。

含粗粒赤铁矿中条带的矿物氧同位素组成　表 Ⅷ—3

样　品	$\delta O^{18}_{石英}$	$\delta O^{18}_{磁铁矿}$	$\delta O^{18}_{赤铁矿}$	$\delta O^{18}_{菱铁矿}$
13314 H_1	+20.70	……	−1.87	……
13318 FM_1	+21.48	+4.75	−2.19	+19.89
13319 FM_1	+21.38	+4.62	−1.92	+20.03
13329 FM_1	+21.05	+4.67	−2.0	+19.61

样品位置及描述见贝克(1971)。

系，在此略去。

为了对照，对戴里斯乔治段以外的威特隆白云岩也作了方解石、石英和白云石 δO^{18} 值测定。其结果见表Ⅷ—4。根据石英—方解石和白云石—方解石分馏得出的温度各为 180—290℃和 220—290℃。

威特隆白云岩中共生矿物的氧同位素组成　表 Ⅷ—4

样　品	$\delta O^{18}_{石英}$	$\delta O^{18}_{白云石}$	$\delta O^{18}_{方解石}$
威　特　隆　白　云　岩			
RB-22A	+17.35	……	+14.74
RB-23A	+17.42	……	+15.80
RB-23B	……	+16.37	+14.88
13354 碳酸盐	+22.61	……	+19.22
13354 燧石	+24.10	……	+19.72
13355 顶	……	+18.99	+17.35
13355 底	……	+18.94	+17.49
13357 碳酸盐	+21.70	……	+18.71
13357 燧石	+20.61	……	+17.28
13359 燧石	+21.53	……	+19.47
达　克　克　里　克　白　云　岩			
RB-10	+20.10	+18.22	……
RB-11	+21.79	+20.44	+18.20

样品位置及描述见贝克(1971)。

根据所有这些测定结果得出的结论是：

1）戴里斯乔治段在温度达270—310℃的深度下埋藏了足够长的时间，以至在石英和铁白云石、菱铁矿之间产生了显著的同位素交换，且达到了平衡。

2）计算出石英、铁白云石、菱铁矿同位素平衡时的间隙溶液 δO^{18} 值为+13‰。现在地表能达到这样高的 δO^{18} 值的水是很少的，也没有理由认为在前寒武纪中期的水 δO^{18} 能这样高。因此，铁矿层最后的平衡大概是发生在深处的基本封闭的系统中，水与岩石之比很低。

3）这种同位素平衡只出现在数厘米的距离内，这由中条带之间石英和铁白云石 δO^{18} 值的变化可证明。由于原始沉积物在大范围内化学均一性，在较远距离上出现同位素一致性。

4）粗粒赤铁矿大约在140℃下，由针铁矿生成，以后保持其同位素组成。

5）在混合的中条带中，由180—300℃经各种作用形成的磁铁矿，能够保持其形成时的同位素组成。同样在燧石磁铁矿条带中由赤铁矿与菱铁矿反应，在280—300℃下形成的磁铁矿也能保持其形成时的同位素组成。但也有可能在140—180℃时，经菱铁矿—赤铁矿反应之外的作用形成磁铁矿，然后在280℃下与燧石部分或完全同位素平衡。

6）根据威特隆白云岩中燧石的最高 δO^{18} 值为+24‰，按常温下的石英—水分馏，算出当时海水 δO^{18} 值下限为−10——11‰。假使成岩时燧石与水的同位素平衡停止在60℃，则算出水的 δO^{18} 值为−3.5‰。因此认为当时海水 δO^{18} 值很可能在−3.5——11‰之间。

2．其它铁矿床

佩里等研究过美国明尼苏达州北部比瓦比克含铁建造的氧同位素组成作过研究。在不受侵入体影响的含铁地层中，观测到石英 δO^{18} 值由+19—+23.5‰，碳酸盐 δO^{18} 值则变化较大，由+12—+20‰。他们认为这反映石英能比较好地保持其原始氧同

位素组成，而碳酸盐受沉积后的交换作用影响情况较长，因而变化范围较大。这类含矿岩石中磁铁矿 δO^{18} 值在 -6.2——$-2.0‰$ 之间。

表Ⅷ—5 列出了某些石英—磁铁矿的氧同位素分馏资料。从岩心 5，岩心 7 得出的 $\Delta O^{18}_{石英-磁铁矿}$ 约为 $+24‰$，由此估计出平衡温度约 150℃。从岩心 2 得出的 $\Delta O^{18}_{石英-磁铁矿}$ 为 25—26‰，由此估计的平衡温度为 110℃。这一结果与哈默斯利铁矿区的石英—赤铁矿结果相近。

比瓦比克含铁建造的石英—磁铁矿氧同位素分馏　表 Ⅷ—5

样　品　号	石英之 δO^{18}	磁铁矿之 δO^{18}	$\Delta_{石英-磁铁矿}$
岩心 2			
2-1714	18.0±0.17	−6.2	24.0
2-2140-2145	19.4±0.31	−5.9±0.23	25.1
2-2167	19.4±0.03	−7.5±0.68	26.7
岩心 5			
5-632	19.6±0.16	−2.0±0.07	21.4
5-735-760	19.8±0.27	−4.6±0.57	24.2
岩心 7			
7-924	20.4±0.07	−4.0±0.34	24.2
7-1175-1180	20.8	−3.0±0.66	23.6
7-1200-1205	21.0	−2.7±0.48	23.4
7-1294	20.5±0.03	−3.6±0.34	23.8
7-1302	19.4	−3.5±0.30	22.7

第九章　变质岩氢氧同位素组成

变质岩是矿物成份或结构发生了变化的沉积岩及火成岩。在变质作用时，岩石基本上保持固态，很少或不出现硅酸盐熔浆。变质作用中的主要因素是温度、压力、孔隙溶液的数量和成分以及原岩成分和结构。

变质作用的温度一般在沉积温度到岩石熔融的温度之间，但个别情况下也可以超过岩浆温度（变粒岩相）。

在变质作用中，水和二氧化碳的存在起着重要的作用。

变质作用中压力是一个重要因素，包括岩石静压力，特别是定向压力。

原岩组分对变质产物和变质作用进行的过程有关键性的影响。

变质作用基本上分为两类：一种是区域变质作用，它发生在面积达数千平方公里的区域规模上。一种是接触变质作用，发生在靠近侵入岩的受热岩石中。

变质岩研究的主要课题是：

1）区分变质作用的方式。

2）确定变质作用的条件：温度和压力以及溶液的性质及活动情况。

3）确定变质作用的时代及与构造运动的关系。

4）划分变质相带并弄清其时间、空间演变。

5）恢复原岩的特点。

除压力及时代问题外，这些课题也是氢氧同位素研究所要探讨的问题。

下面我们对接触变质岩和区域变质岩氢氧同位素组成分别加以叙述。

第一节　接触变质和接触交代岩石的氢氧同位素组成

当岩浆侵入到沉积岩或低级区域变质岩中时，由于岩浆与围岩之间存在着温度和化学成分的差别，导致围岩和岩浆岩发生变质作用。由于这种作用发生在接触带附近，因而叫做接触变质作用。鉴于火成岩与沉积岩或低级区域变质岩 O^{18} 含量很不相同，当两类岩石接触时必定发生同位素交换，使岩石的同位素组成发生变化。根据这种变化可以估计接触变质作用中侵入岩与围岩同位素交换的程度和可能的机理。

接触带的变质作用分两种不同的情况：一种是围岩的矿物和结构发生变化，但除了 H_2O和 CO_2含量外，其它化学成分基本不变，这是狭义的接触变质作用。另一种是侵入体与围岩之间有化学成分的交换，岩石的矿物和化学成分均发生变化，是为接触交代作用。下面我们分别这两种情况加以叙述。

1．狭义的接触变质作用

当侵入体侵入泥质围岩时，往往发生狭义的接触变质作用。图Ⅸ—1表示一个侵入接触带的典型 δO^{18}剖面（谢和泰勒1969）。由图可以看出，仅在离侵入岩接触带一英尺距离内发生小规模同位素交换，而这个侵入体之直径约 1.5 英里。

谢等研究过各种浅成—中深花岗岩接触带的氧同位素组成。他们发现：在各种情况下，交换带均限于接触带的几英尺范围内。交换带的宽度与侵入体的大小、温度、加热时间以及有无含氧液体有密切关系。图Ⅸ—2表示谢和泰勒（1969a）所研究的某些接触带。其中侵入体与围岩的氧同位素交换百分数是离接触带距离的函数。无论在侵入体一侧还是在围岩一侧，交换带的同位素梯度均很陡峭（每英尺变化 3‰）且变化范围很小，这表明，这种小规模的同位素交换基本上是在固态条件下进行的，主要的作用是受扩散作用支配的重结晶。由此得出结论，在花岗岩浆结晶时，

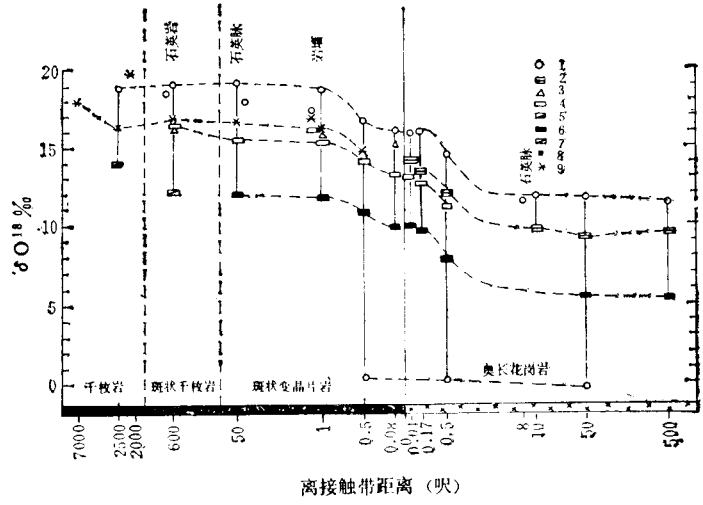


图 Ⅸ—1　内华达州圣塔罗斯山脉索托斯岩株接触变质带，样品 δO^{18} 值与离接触带距离的关系

（据谢 1973）

1—石英；2—长石；3—红柱石；4—白云母；5—灰色云母；6—黑云母；7—绿泥石；8—磁铁矿；9—全岩

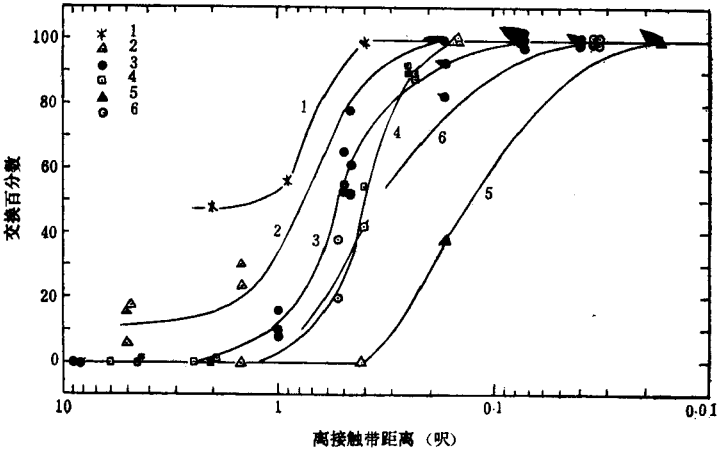


图 Ⅸ—2　侵入体与围岩氧同位交换百分数与离接触带距离的关系

（据谢1973，图 3）

1—圣塔罗斯剖面；2—索托斯Ⅱ号剖面；3—索托斯Ⅰ号剖面；4—伯奇湾剖面；5—圣塔罗斯岩墙；6—卡里布剖面

岩浆中的水似乎不曾大量往变质带运动。

不过在捕虏体中，在岩株顶部带以及围岩伸进侵入体之处，交换作用的程度却大得多。这可能是富含水汽的挥发分由侵入体向上运动进入围岩而引起的。

谢根据氧同位素分馏估计：深成花岗岩与围岩的接触温度为525—625℃，与热流计算，矿物共生及熔融实验估计的温度一致。

他们还观察到：大多数花岗质深成岩边缘部分δO^{18}值比中心部分的“正常”火成岩高。有时这个带可达数百英尺。这种同位素效应不伴有任何重大的化学和矿物学变化，因此不能单用围岩同化来加以解释。主要原因可能是：在侵入岩与沉积岩围岩之间，通过富含O^{18}的变质水的向内迁移，进行了交换。

另外在火成岩一章已指出：在许多浅成花岗岩与火山岩区，常见到与热的地下雨水的大规模交换，使侵入体和围岩均贫于O^{18}。如斯卡噶德、赫布里底及圣胡安等地。

当深成侵入岩与钙质围岩接触时，火成岩边缘的δO^{18}值也要增加。如内华达州奥斯古德山花岗闪长岩与碳酸盐岩层接触，其边缘相δO^{18}值就比中心部分高2‰。但碳酸盐围岩在脱碳酸盐过程中失去富O^{18}的CO_2，因而使钙质泥质岩石热变质形成的钙硅酸盐角页岩的δO^{18}值比原岩低。

泰勒等人研究过接触变质作用中氢同位素变化。他们发现：接触变质岩δD值往往比侵入岩低。这表明接触变质带与侵入体有某种相互作用。此外δD值还与样品的地理位置有关，表明当地雨水参与了同位素交换。谢还发现泥质岩石的δD值在横切变质带方向上没有明显变化，从而认为在变质脱水时没有明显的氢同位素分馏。

2．接触交代作用

当花岗岩体与碳酸盐接触时，由于化学成分截然不同，在围岩热变质的同时发生大规模的化学反应。这种化学反应基本上在围岩呈固态的情况下进行，通过交代作用形成一套复杂的钙或镁

的铝硅酸盐岩石。这种接触交代岩石与铁、铜、钨、金等许多矿床的形成有关，因而值得加以特别注意。

B．泰勒对于美国内华达州奥斯古德山交代的Ca—Fe—Al—Si矽卡岩的氢氧同位素组成进行了深入的研究。

奥斯古德山侵入岩为一个花岗闪长岩株，它在晚白垩世侵入到古生代地层中，估计侵入深度为5—7公里。围岩发生接触变质作用，在钙质岩石中以硅灰石、镁橄榄石和透辉石为特征；在泥质岩石中以红柱石和堇青石为特征。

矽卡岩一般出现在岩株与大理岩的不规则接触带上，成板状或不规则状。根据地质和矿物学研究，矽卡岩形成分为三个阶段：

第Ⅰ阶段：在靠近花岗闪长岩一侧形成厚度可达6米的石榴石、辉石、磷灰石、白钨矿和黄铁矿的块状内带。在靠近大理岩一侧形成厚数厘米的硅灰石和透辉石外带。这一阶段以硅灰石带外缘的脱碳酸盐为特征。

第Ⅱ阶段：辉石和石榴石矽卡岩为石英、角闪石、斜长石、绿帘石、磁铁矿和方解石交代。石英交代花岗闪长岩和石榴石—辉石矽卡岩，在接触带形成厚达1米的富石英带并充填矽卡岩和花岗闪长岩的裂隙。是为水化阶段。

第Ⅲ阶段：方解石与微量黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿在间隙中结晶，充填石榴石和辉石晶体的孔隙。是为碳酸盐化阶段。

泰勒对火成岩中各种硅酸盐矿物，大理岩，钙硅酸盐角页岩以及各阶段矽卡岩矿物和液体包裹体作了200多个同位素分析。他们发现：

1）在花岗闪长岩中心带和边缘带，全岩和矿物δO^{18}值都落在正常花岗岩类的范围内（全岩δO^{18}值+10.0‰—11.7‰），没有雨水交换的证据。但在离与碳酸盐岩石接触带1.5米的范围之内，花岗闪长岩δO^{18}值比中心约高2‰（见图Ⅸ—3）。这表明了与围岩反应的影响。

根据石英—黑云母、石英—角闪石、石英—磁铁矿及石英—辉石矿物对，算出的花岗闪长岩固化温度由500—730℃。由石英

辉石分馏所算出的温度与花岗闪长岩合成实验温度（705℃）相一致。有些温度计算值较低，可能反映退化交换之影响。

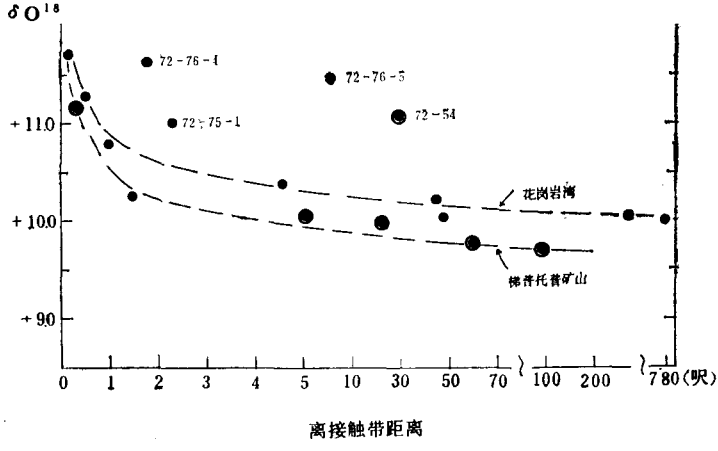


图 Ⅸ—3 花岗岩全岩δO^{18}值与离接触带距离之关系
（据泰勒和奥尼尔 1977，图 3）

花岗闪长岩中，黑云母及角闪石 δD 值由－75——95‰。

根据计算，岩浆水 δO^{18}值由＋10.3—＋11.9，δD 值由－48—－73‰，表明雨水的影响很小。

2）钙质围岩在受热变质成为钙硅酸盐角岩时，因为脱碳酸盐作用丢失一部分富 O^{18} 的 CO_2。结果使钙硅酸盐角岩的 δO^{18} 值比大理岩低。大理岩 δO^{18}值为＋20左右；而硅酸盐角岩中方解石 δO^{18} 值为＋16—＋18‰，硅酸盐矿物 δO^{18} 值由＋7.2—＋13.2。但角岩δO^{18}值仍比矽卡岩矿物高。在这类角岩中，辉石之 δO^{18}值（10.6—＋13.4）低于伴生之石榴石，表明接近于同位素平衡。

3）矽卡岩第Ⅰ阶段所形成的钙铁铝硅酸盐矿物 δO^{18}值低于角页岩中的同类矿物。硅灰石 δO^{18} 值由＋10.3—＋11.2（平均10.8）。钙铝榴石 δO^{18}值在＋8.4左右，钙铁榴石 δO^{18}值由＋6—＋7‰。第一阶段矽卡岩中的液体包裹体 δD 值为－90——97‰。

由计算得出此阶段溶液 δO^{18} 值为 +9.1—+11.4，基本与花岗闪长岩的水相同，而稍低于与硅钙质角页岩平衡的水。

在交代石榴石中出现的钙铝和钙铁榴石分带，而且各带的 δO^{18} 值不同。这反映了表面平衡的局限性，同时表明了矽卡岩形成过程中化学参数的迅速变化。

由第Ⅰ阶段伴生矿物（石英—石榴石和石英—辉石）氧同位素分馏计算的温度偏低，这可能是由于采用的矿物对并非共生的，生成阶段各不相同。

4）第Ⅱ阶段所形成的石英 δO^{18} 值由 +13—+15‰。角闪石 δO^{18} 值由 +8.5—+9.5。由石英—角闪石氧同位素分馏算出第Ⅱ阶段的温度为 480—550℃。这个温度与在 1—2 千巴压力下，用 QFM（石英、铁橄榄石、磁铁矿）缓冲时，成分大致相同的角闪石的稳定上限相一致；也与同样压力下用 HM(赤铁矿—磁铁矿)缓冲时钙铁榴石稳定下限一致。

矽卡岩第Ⅱ阶段的角闪石 δD 值由 −75——150‰，石英的液体包裹体 δD 值由 −76——107。由此确定第Ⅱ阶段的溶液 δD 值在 −60——104 之间，比火成岩低 20‰。这表明在第Ⅱ阶段，有相当数量地下雨水加入了交代溶液。取 $\delta D = -45$ 为此处原生岩浆水的下限，取液体包裹体的最低 δD 值（−107）代表雨水可估计液体中雨水的相对含量。

5）第Ⅲ阶段生成的方解石 δO^{18} 值接近 +12.9±0.5。假定形成温度在 300—500℃之间，与这种方解石同位素平衡的水的 δO^{18} 值应为 +7.9—+11.6。第Ⅲ阶段石英之液体包裹体的 δD 值为 −75——107‰，这也说明雨水在交代溶液中占主要地位。

6）根据以上叙述可以看出从岩浆阶段到交代作用的第Ⅲ阶段，溶液中水的同位素组成变化，如图Ⅸ—4 所示。可以看出雨水的作用越来越显著。这在 δD 值上表现比较清楚。δO^{18} 值上表现不明显，反映了岩石 δO^{18} 的缓冲作用。

7）在交代溶液中除了有水外，尚有 CO_2。CO_2 主要是由碳酸盐岩脱碳酸盐作用所产生的。这种 CO_2 富含 O^{18}，它加入溶液可

使溶液的δO^{18}值增高。如果知道水与CO_2的原始δO^{18}值，假定它们处在封闭系统中，则可以利用已有平衡分馏曲线计算出每个温度下水的δO^{18}值。相反，如果由矿物的氧同位素组成能确定溶液中水的δO^{18}值及温度，则可确定溶液中CO_2的克分子分数。

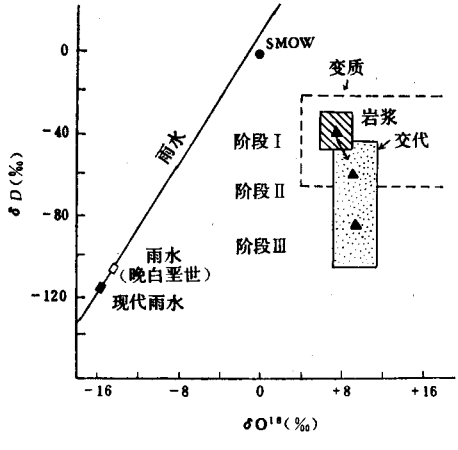


图 Ⅸ—4 形成交代矽卡岩的溶液的同位素组成变化

(据B.泰勒和奥尼尔 1977)。

假定在400—600℃时与钙硅酸盐岩石中残余方解石平衡的CO_2的δO^{18}值为+22.0‰，根据各阶段交代溶液中水的δO^{18}值可以算出X_{CO_2}(CO_2克分子分数)。据此得出变质钙硅酸盐岩石（角页岩）中钙铝榴石形成时温度为600℃，溶液的CO_2克分子分数$X_{CO_2}\leqslant 0.15$。相反，交代矽卡岩的钙铝榴石形成时溶液的CO_2克分子分数$X_{CO_2}\leqslant 0.035$。富钙铁榴石矽卡岩中，石榴石晶出的溶液含CO_2更低($X_{CO_2}\leqslant 0.01$)。

第二节 区域变质岩石和矿床的氢氧同位素组成

区域变质作用是在温度、压力、应力等不同程度增大时所发生的变质作用。区域变质岩既可由岩浆岩变来，也可由沉积岩变来。区域变质岩的δD值范围与岩浆岩相似，而δO^{18}范围部分与岩浆岩重叠，部分与沉积岩重叠。

区域变质泥质岩石δO^{18}值有显著的特点，即随着变质程度的

增高而降低。如图Ⅸ—5就表示出这种关系，由绿泥石带经黑云母带……直到矽线石带，全岩 δO^{18} 值逐渐降低。谢若宁认为(1973)：这意味着区域变质期间泥质岩石与某些氧同位素组成很轻的外部贮存库有氧同位素交换，这个贮存库可能是巨大的深源岩体。在最高级的区域变质中，变沉积岩 δO^{18} 值接近于火成岩的 δO^{18} 值

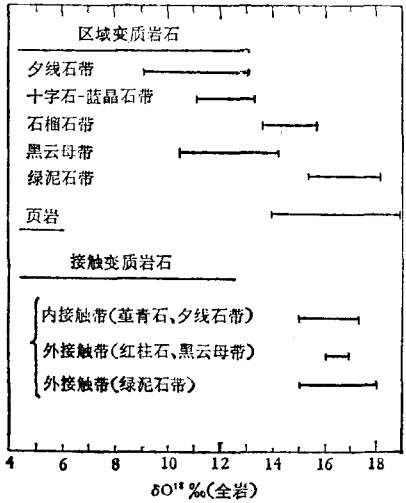


图 Ⅸ—5 区域变质作用和接触变质作用中，泥质岩石的 O^{18}/O^{16} 比值与变质程度的关系

(据谢和泰勒，1969a)

1. 区域变质作用中同位素平衡与温度的关系

对于变质岩中共生矿物的同位素分馏所作的研究表明，它们往往达到了同位素平衡。因此克莱顿指出：可以用氧同位素分馏作变质岩地质温度计，以后很多人在这方面做了工作。一般认为用石英—磁铁矿对所测定的同位素温度最可靠。但深入的研究表明：用同位素温度计测定变质岩温度时存在一系列问题。其中主要的是：①除温度外的其它因素的变化也可影响矿物间的分馏（如化学成分变化、氧的速度、P_{H_2O} 等）。②有些矿物对在达到最高温度之后，随着温度逐渐降低而重新平衡，直到某一较低温度。③有些矿物经变质后，在后期的新的变质事件中可以重新平衡。因此在一个变质带内得出的矿物对 ΔO^{18} 值可以有一定的范围的分散。

假若矿物对 ΔO^{18} 值的分散系由退化交换引起，可以取最小 ΔO^{18} 值代表最高温度。对于比较适于纪录变质温度的矿物组合，

在第六章中已作过讨论。

有人对变质岩中同位素平衡所能达到的规模作过研究。安德逊（1967）发现在退化变质岩石中，有时在几英寸到几英尺的距离内即可测出同位素不平衡。谢泼德也测出维蒙特大理岩中氧的平衡交换系统在垂直残余层理的方向上小于几英寸相反，泰勒等证明：在维蒙特的林科尔恩矩形区，硬绿泥石—蓝晶石带在数百英尺范围内达到了同位素平衡，各处成分不同的岩石中石英的δO^{18}值均相同。在纽约州的阿迪伦达克山，在1200平方英里的范围内达到了氧同位素均一化。

2．用变质岩 δO^{18} 值区分原岩种类的研究

变质岩的原岩可以是沉积岩，也可以是火成岩，两者的原始同位素组成差别甚大。根据变质岩在某种程度上要保存原岩同位素组成的看法，自然想到用δO^{18}值来区分正变质岩和副变质岩。沃格尔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}值较高。他们认为前者是玄武岩在高温下与“轻”的雨水反应形成的，后者由白云质泥岩变质而来。

朗斯塔夫曾研究过苏必利尔某些地方的太古代碎屑变沉积岩、长英质变火山岩及片麻岩的δO^{18}值，以检验用δO^{18}值指示太古代片麻岩原岩特点的可能性。图Ⅸ—6表示他们所得正片麻岩

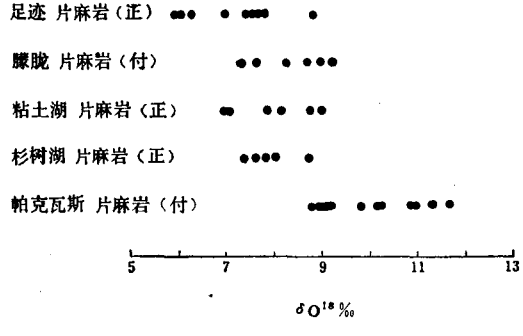


图 Ⅸ—6 某些太古代正片麻岩和副片麻岩全岩 δO^{18} 范围

（据朗斯塔夫及施瓦茨 1977，图4）

和副片麻岩δO^{18}结果。由图可见，正片麻岩全岩δO^{18}值与副片麻岩δO^{18}值没有明显的区别。只有变质程度稍低的帕克瓦斯副片麻岩（中—高角闪岩相）δO^{18}值稍高，而较高级的变质岩区，付片麻岩δO^{18}值降低到与正片麻岩相同。但是这里有一种特殊情况，即该区太古代碎屑变沉积岩含有相当比例的未蚀变火山岩碎片，其全岩δO^{18}值从8.0—13.3‰，平均δO^{18}值为10.6‰比年轻的硬砂岩低得多。该地区变火山岩δO^{18}值为7.3—13.0‰与变沉积岩相差不远。原岩同位素组成相近可能成为形成的片麻岩δO^{18}值重叠的重要因素。如果副片麻岩由泥质岩石变来，差别也许会明显一些。

3．利用氢氧同位素组成对变质溶液的性质和数量的研究

这里以美国南达科他州霍莫斯托克金矿区为例。霍姆斯托克金矿是北美最大的金矿。矿石呈近于整合的交代体产于高度变形的前寒武系霍莫斯托克组的膨胀带中。金在镁菱铁矿或铁镁闪石片岩的绿泥石化区与毒砂，磁铁矿及石英伴生。根据硫同位素研究证明硫化物δS^{34}与地层有密切关系，表明来源于地层。此外硫的δS^{34}值与构造部位有关：在褶皱轴部，硫化物含量高而δS^{34}值低。相反，在翼部δS^{34}值高而硫化物少，反映了变质作用使硫迁移时的动力分馏。拉伊等(1974)对这个变质矿区的石英和碳酸盐的δO^{18}值作了研究。他们发现前寒武纪地层中，生成时间早于第三纪流纹岩墙的石英基质和脉石英的δO^{18}值明显受围岩控制。在霍莫斯托克组镁菱铁矿岩石中，石英的δO^{18}值$>$13.8‰。在穷人组的铁白云石层中，石英脉δO^{18}值$>$14.1‰，在爱里森组，石英的δO^{18}值近于13.5‰。前寒武系地层中石英脉的δO^{18}值也有类似变化。在霍莫斯托克组镁菱铁矿区间δO^{18}值由14.5—17.6‰，在镁铁闪石区间为11.8—12.7‰。在爱里森组中，石英脉及石英岩δO^{18}值为13.6—14.4‰。泥质岩石中石英脉在石榴石带为12.5—12.7‰，在黑云母带为15.6‰。

围岩碳酸盐与生成时间早于第三纪流纹岩墙之脉碳酸盐，其δO^{18}值也有明显地层关系。围岩中碳酸盐δO^{18}值增高，脉碳酸盐

之 δO^{18} 值也相应升高。

相反，第三纪岩脉中石英和碳酸盐 δO^{18} 值表现出与地层无关。

石英的 δO^{18} 值恒定在 12.4—12.8‰范围内，而碳酸盐 δO^{18} 值由 15.7—18.7‰。

这表明比流纹岩脉生成早的石英和碳酸盐脉是变质作用产物，而且在变质作用中地层之间未达到同位素均一化。

对霍莫斯托克矿山围岩中两个含羟基矿物作了 δD 值测定：镁铁闪石 δD 为 −75.6‰，而绿泥石 δD 值为 −78.0‰。

此外对液体包裹体中水的 δD 值也进行了研究。前寒武纪石英脉中包裹体水的 δD 值为 −112——56‰。第三纪矿物的液体包裹体水 δD 值为 −53——75‰，范围较前者小得多。

前寒武纪石英、方解石的 δO^{18} 值与围岩的关系以及石英中液体包裹体 δD 值之广泛变化表明：变质孔隙溶液数量不大，且不能长距离流通。其化学和同位素组成受局部环境的有力缓冲。

4．乌克兰前寒武纪变质铁矿石的氧同位素研究

图Ⅸ—7 表示克里沃罗格含铁岩石及富矿石中矿石矿物氧同位素组成分布情况。结果表明富铁矿石中 δO^{18} 值范围很宽，有许多样品高度富集 O^{18}（δO^{18} 达 +24‰），这种情况很难用岩浆期后热液矿化来解释，而符合于变质—风化成矿的观点。因为变质—风化允许富铁矿中 δO^{18} 急剧波动。

鲁戈瓦娅（1976）对沉积变质矿石、交代矿石的氧同位素组成特点作了区别。图Ⅸ—8 表示一般沉积变质矿石和交代矿石与围岩 δO^{18} 值。

在沉积变质矿石中，磁铁矿的 δO^{18} 值与矿物共生有密切关系。δO^{18} 增高的顺序为：赤铁矿和磁铁矿矿石、硅酸盐—磁铁矿矿石、磁铁矿矿石和碳酸盐磁铁矿矿石。在围岩中，磁铁矿也有类似变化。而且沉积变质矿石中磁铁矿 δO^{18} 值接近于围岩中的磁铁矿的氧同位素组成。这证明了矿石与围岩在物质来源上的联系和成岩成矿作用的同时性。矿石与围岩中磁铁矿的 δO^{18} 值的差别可达

+4.4—+6‰，说明在重结晶作用中存在氧同位素分馏。

在交代矿石中，磁铁矿的δO^{18}值与矿物成分无关，且矿石与围岩有迥然不同的同位素组成。铁镁交代作用是主要的成矿作用，其结果是形成硅酸盐—磁铁矿矿石、磁铁矿矿石和铁云母—磁铁矿矿石。在克里沃罗格，这类矿石的磁铁矿具有相近的氧同位素组成。其δO^{18}由10—14‰，平均+13.6‰。这表明有大量δO^{18}值稳定的溶液参与作用，且成矿热力学条件相近。

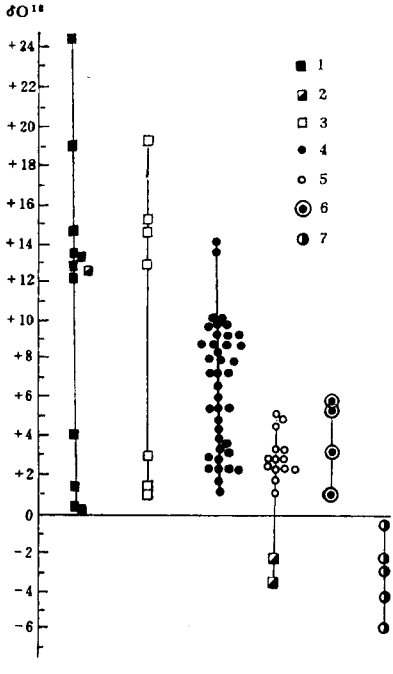


图 Ⅸ—7 克里沃罗格盆地含铁岩石及富矿石中矿石矿物氧同位素组成分布

1—矿石中的磁铁矿；2—矿石与岩石中的铁云母；3—交代矿石中的磁铁矿；4—角岩中的磁铁矿；5—角岩中的赤铁矿；6—氧化岩石中的磁铁矿；7—矿石中的假象赤铁矿

碱质交代作用大大改变了矿石与围岩的矿物成分。由于碱性溶液中含有的物质与含铁岩石的矿物之间反应而进行交代。同时，在含钠溶液中，由于CO_3^{-2}的释放和分解为CO_2及O_2，使溶液的化学性质由氯化物型变为CO_2型。在碱质交代作用形成的岩石与矿石中，磁铁矿δO^{18}值较之未交代的铁质角页岩的磁铁矿高，差值由+5.5—+14.7‰。这表明，碱质交代作用时折出磁铁矿的溶液富含O^{18}。这也表明变质溶液的δO^{18}是可变的，取决于温度和成分。

当温度下降至280—250℃时，开始碳酸盐交代作用，表现为碱性角闪石、石英及部分矿石矿物为碳酸盐交代。碳酸盐化铁矿

石样品 δO^{18} 值范围狭窄，比围岩中的磁铁矿含 O^{18} 少3—4‰。这表明交代溶液含 O^{16} 较富。鲁戈瓦娅（1976）认为溶液 δO^{18} 值的降低不是由于地下雨水的参与，而是由于富含 O^{18} 的碳酸盐的沉淀。但这个结论还有待进一步研究。

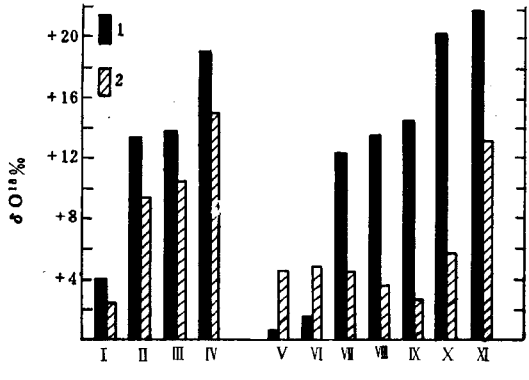


图 IX—8　磁铁矿石与围岩 δO^{18} 值比较

I—IV—沉积变质矿石；I—224 磁铁矿石；II—T—5 碳酸盐—硅酸盐磁铁矿矿石；III—T—1a菱铁矿—磁铁矿矿石；IV—33122含硫酸盐之菱铁矿磁铁矿矿石；V—7578磁铁矿；VI—7587赤铁矿—磁铁矿矿石；VII—ж—26磁铁矿矿石；VIII—1614/138硅酸盐磁铁矿矿石；V—XI—交代矿石；IX—u—12磁铁矿矿石；X—1618/105辉石—磁铁矿矿石；XI—200/26辉石—磁铁矿矿石

1—矿石；2—围岩

第十章　热液矿床的氢氧同位素组成

在林格仑和艾孟斯的矿床成因体系中，热液矿床是指岩浆中的挥发分在岩浆结晶过程中逐步富集而形成的热液，在高于地表温度而低于岩浆温度的条件下，沉淀出矿物质所形成的矿床。他们认为矿物质的逐步沉淀主要是由于温度的逐步降低，因而依据由高温热液到低温热液的次序和离岩浆岩母体的距离提出了热液矿床的系统分类。这种矿床成因观念在一段时间里曾占据统治地位。后来这种包罗一切的简单的岩浆热液温度分带模式受到怀疑。于是斯米尔诺夫提出脉动分带假说，认为矿床分带受成矿溶液多次活动（脉动）的控制，强调构造的影响。他的假说仍是以岩浆热液为基础的。但是随着工作的深入，发现越来越多的热液矿床，特别是所谓低温远成矿床，其附近相当远的距离内并没有岩浆的活动，因此人们对岩浆热液决定一切的说法开始怀疑。史奈德洪提出侧分泌成矿假说，标志着热液成矿理论的重大转折。此后矿源层理论、卤水成矿理论等如雨后春笋纷纷涌现。索尔顿海、红海及其它一些地下热水的相继发现更是在岩浆热液成矿理论的无缝天衣上撕开了许多缺口。

但是，只有当氢氧同位素研究应用于热液矿床之后，才为查明热液来源提供了可靠的证据。通过对各种热液矿床中含氢、氧矿物及液体包裹体的同位素研究，现已知道各种热液矿床的热液可以有不同的来源，甚至一个矿床的成矿热液也可以有两种以上的来源。而且与单一岩浆热液成矿说针锋相对的是，雨水来源的热地下水在大多数热液矿床形成过程中都起着主要的作用。这无疑是氢氧同位素研究的一个重大贡献。

此外，利用氢氧同位素组成还可以研究矿石沉淀的温度和热液演变历史。这对矿床的进一步分类及找矿工作提出了重要的依

据。

下面我们对某些热液矿床的氢氧同位素研究情况作一简单介绍。显然，这里所指的热液只是笼统地说明它们形成时有一定的温度，而水的来源是多种多样的。关于各种来源的水的问题则在水的同位素组成一章（第四章）已有说明。

第一节　斑岩型铜钼矿床

斑岩型铜钼矿床产在中酸性侵入岩体内或围岩中，为细脉浸染状硫化物矿床。一般主侵入期岩石为花岗闪长岩、二长岩和正长闪长岩；晚期形成较酸性的花岗斑岩、花岗闪长斑岩及闪长斑岩。矿床产在这些小侵入体及其外接触带之中。小侵入体多呈岩株状，也有呈岩颈状、岩墙状和岩床状。其围岩可以是不同地质时代的各种岩石，但往往不是钙质岩石。

斑岩铜矿一般具有明显的原生蚀变带，常见的有四类蚀变。由中心向外为：钾蚀变带（钾长石—黑云母—石英，有时有硬石膏），似千枚岩化带（石英--绢云母带），泥岩化带（绢云母—高岭石带），青磐岩化带（绿泥石—绿帘石—碳酸盐）。有些矿床中心部位有石英核的存在。

在斑岩型矿床中，原生硫化物—氧化物矿物组合在时间上和空间上与硅酸盐蚀变有紧密联系。

中心的钾蚀变带，硫化物含量低到中等，黄铁矿平均含量约1%，黄铁矿与黄铜矿含量的比例为3:1，还含有辉铜矿。该带可达可采品位。

内部的似千枚岩化蚀变带含有丰富的黄铁矿。硫化物总含量高达10%以上。黄铁矿与黄铜矿含量比为12.5:1。该带常构成矿体。

中间的泥岩化带，主要为黄铁矿矿化。黄铁矿与黄铜矿比值高，平均达23:1。含斑铜矿、辉钼矿、砷黝铜矿、闪锌矿、方铅矿、硫砷铜矿、辉铜矿和钨锰矿。该带可能达到可采品位，但一

般在矿体之外。

外部的青磐岩化带：含少量高品位的银、金 黄铜矿脉。但总的不构成大矿体。含有斑铜矿、辉钼矿、镜铁矿、菱锰矿、闪锌矿、方铅矿和蔷薇辉石。

根据斑岩铜钼矿床的地质产状、矿物组合和蚀变特点，不少人认为它是由低温岩浆到“常规的”热液条件的一种物理—地球化学连续作用的结果。这种梯度是由侵入体的冷却造成的，而蚀变—矿化带的界面似乎固定不动，而不是呈往上和往外推进的大型包围圈状（J. D. 洛维尔和 J. M. 吉尔伯特 1970），类似于艾孟斯叙述岩钟形成过程时提出的那种连续分异过程。

近年来对于斑岩型矿床做了大量氢氧同位素研究。结果证明这种矿床的形成过程远较上述情况复杂。

图X—1 表示某些斑岩型铜钼矿床的矿物氢氧同位素组成。这里只表示了钾化带中的黑云母，似千枚岩化带中的绢云母及泥化带中的粘土矿物。对于石英、长石和方解石等也有一些数据，

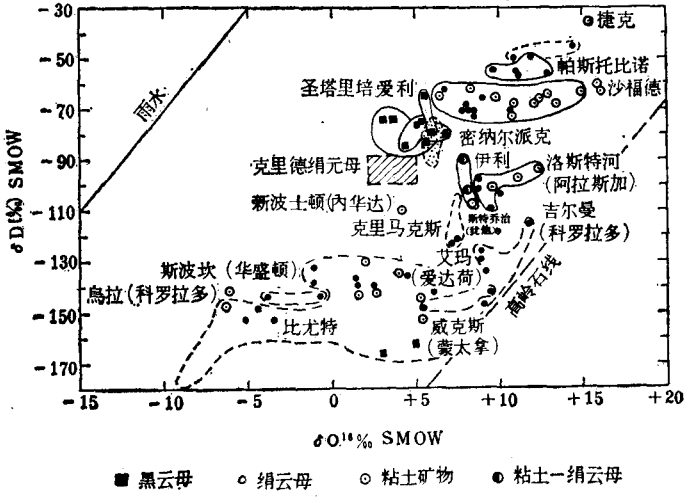


图 X—1 某些斑岩铜钼矿床中各种热液矿物的 δD—δO^{18} 图

据泰勒 1974，图 29

但在图上未表示。

从图X—1可以看出：圣里塔、宾厄姆、伊利和依尔、萨尔瓦多矿床中黑云母的δD值（－60—－90‰）和δO^{18}值(2—7‰)范围相同，而且与正常火成岩中黑云母的δD与δO^{18}范围相同。取其形成温度为650℃，则算出热液的组成在岩浆水范围内。因此，钾长石—黑云母—石英蚀变带形成时的热液可能是岩浆水。比尤特矿床例外，其黑云母同位素组成与雨水接近平衡。谢泼德（1971）认为比尤特的黑云母颗粒细小，易于与雨水交换。

但是绢云母和粘土矿物的δD值则不一样。从亚利桑那州和新墨西哥州（圣里塔、沙福特、科伯克里克等）往北经犹他州、科罗拉多州及内华达州（宾厄姆、伊利及克里马克斯等）到蒙大拿、爱达荷和华盛顿州（比尤特、维克斯、斯波坎、爱马），矿床中深成粘土矿物和绢云母δD值逐渐降低（见图X—1），呈现出与雨水平行的变化。这表明绢云母（似千枚岩蚀变带）及深成粘土矿物（泥化带）的形成与变热的地下雨水有密切的关系。曾有人认为这种现象是后期与雨水交换造成的，但事实否定了这种怀疑。因为圣里塔矿区的深成粘土矿物和绢云母δD值极为均一，而且，克里马克斯矿床中粒度相差很远的绢云母δD值很相近，这都是后期交换作用难以解释的现象。

对圣里塔、比尤特等矿床中的石英也做了δO^{18}测定，结果表示于图X—2。由图可以看出在石英—钾长石—黑云母组合及石英—钾长石脉中，石英的δO^{18}值与火成岩石英相近。谢泼德等（1971）认为其中的石英是蚀变后残余的火成石英。在绢云母—石英组合中，石英的δO^{18}值变化较大，且往往比火成石英δO^{18}值高。其中包括有两种石英。一种是残留的火成石英斑晶，一种是绢云母化时折出的石英，其δO^{18}值偏高。在脉石英中δO^{18}值变化较大，δO^{18}偏向较低一侧，表明雨水的作用占优势。

根据黑云母、绢云母、粘土矿物及石英δO^{18}值的变化情况，可以肯定斑岩矿床中成矿热液是混合成因的。在钾化蚀变的中心带以岩浆热液占主导地位，但从似千枚岩蚀变带往外雨水占绝对

优势。

泰勒提出了斑岩矿床形成时的热液活动模式（图X--3），强调了两种热液的混和作用。他认为：在岩浆结晶的晚期，在斑岩

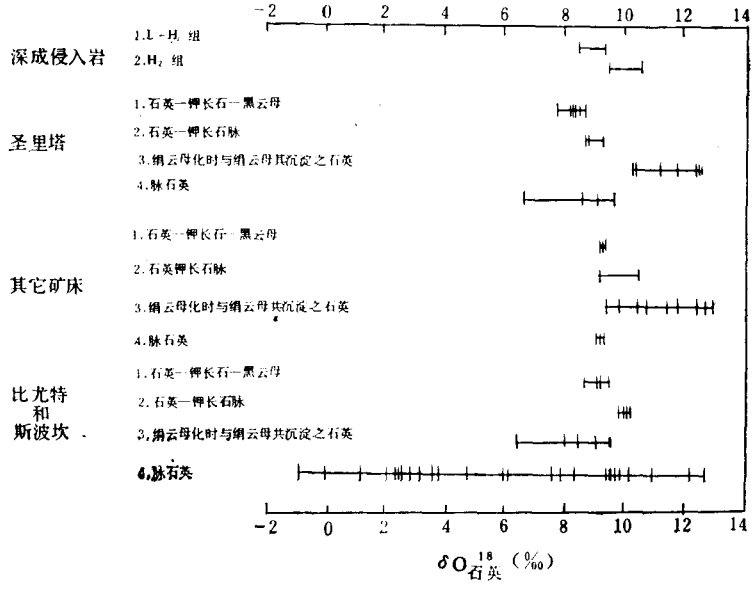


图 X—2 圣里塔、比尤特等矿床各种组合中石英的 δO^{18} 范围。也表示出深成侵入体中石英的 δO^{18} 值

株顶部形成处在岩石静压力下的岩浆热液。在岩株外面，在可能仅为岩株内压力$\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$的静水压力下，建立起雨水热液对流循环。这些外界水可以是地下雨水或地层卤水。在岩株历史的早期、两种热液系统并存。但随着时间的推移，岩株冷却，外部对流循环系统逐渐内移，可以瓦解内部系统形成的蚀变岩石。因此局部出现泥化或似千枚岩化岩石叠加于钾质蚀变带或新鲜侵入岩之上。

泰勒（1974）还指出：黄铜矿的主要聚集处往往是两种热液

系统的界面。原因可能是在这一界面上，物理化学条件发生急剧变化。

在不同斑岩矿床中，外部热液对流系统的作用各不相同，取决于围岩的渗透性以及含水量。

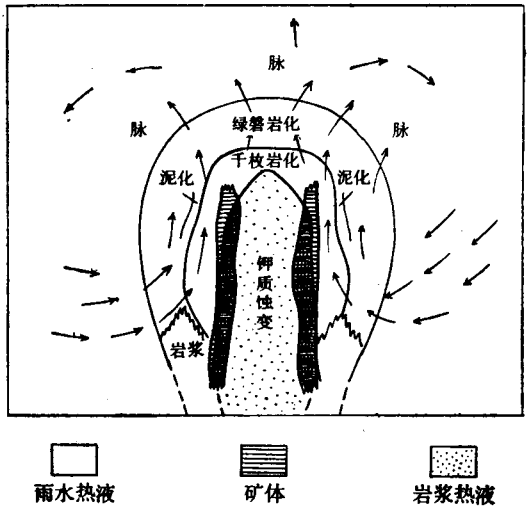


图 X—3 典型斑岩矿床的理想剖面图，表示出岩浆热液和雨水热液的共同作用

（据泰勒 1974，图 30）

对于斑岩矿床的形成温度也利用同位素做了许多研究。表 X—1 列出了一些矿床中各种矿物对的氧同位素分馏数据。可以看出：石英—钾长石对基本上不平衡，因为钾长石易受到退化交换。石英—绢云母对大多也不平衡，其原因是石英为不同成因（残余火成岩石英及绢云母化时生成石英）产物的混和物。石英—黑云母矿物对基本上达到平衡，温度约 650℃。石英—磁铁矿组合完全达到平衡，计算出其平衡温度约 600℃，但总的说来，在斑岩矿床中应用同位素测温比较困难。其原因一是存在广泛的退化交换现象，二是从细粒而紧密的混合物中，难以用物理方法

斑岩铜钼矿床中矿物对的同位素分馏　　表 X—1

（据表 6 —谢泼德）

地　点	样品号	石英-钾长石	石英-黑云母	石英-磁铁矿	石英-绢云母	QS 石英-绢云母	石　英-粘土矿物	钾长石-黑云母	钾长石-粘土矿物
圣里塔	SR1	0.3							
	SR17	0.7	4.5					3.8	
	SR14	0.4	4.3				−5.8	3.9	−6.2
	C 375	1.0	3.5					2.5	
	1745	−0.7	4.0				−9.4	4.7	−8.7
	1862 A		5.2				1.9		
	SR6-1		0.9						
	SR19			7.4					
	1882	−1.1		7.0					
	SR13	0.6							
	SR11				1.0	(2.7)*			
	SR20				1.9	(4.0)			
	C 188				1.7	(6.0)			
	C 326				2.5	(4.6)			
	1762 B				1.4	(2.2)	−5.4		
	1842A				3.1	(4.4)			
	1762 C						−6.2		
	1853						−0.6		
阿　霍	A-1								
宾厄姆	B 3-1	2.7	3.8				0.8	1.1	−1.9
	B 5540	1.2	2.6					1.4	
	B 5		2.7						
	B-1						1.2		
	B-3						1.3		
克里马克斯	C-1-1					4.7			
	C-2-1					2.9			
铜　湾						0.7			
伊　利	E 9				1.3	(3.0)			
	E 11				2.2	(4.3)			
	XD53				1.0	(3.1)			
伊　玛	1-1				1.1				
密纳尔派克	4995				1.3				
圣曼努埃尔	SM-1	−0.2							
斯波坎	W_3-225	5.3							

分离出同位素均一的矿物。

第二节　浅成热液金银矿床的氢氧同位素组成

所谓“浅成热液”是一个惯用的名词，“浅成热液”金银矿床表示在硅质火山岩中以热液石英脉形式出现的贵金属矿床。在石英脉中常常有钾长石、冰长石和方解石。

前面（第七章）曾指出：非常贫 O^{18} 的花岗岩产出于断裂发育、产状平缓、透水性良好的火山岩中。这也就是“浅成热液”金银矿床所产出的地质环境。

怀特等人（1955）曾强调指出：“浅成热液”含银矿床与某些热泉系统（如汽艇泉、黄石公园、新西兰等处）在金属组合与热液蚀变方面有相似之处。因此我们首先介绍一下这些热泉水的同位素资料，然后将有关矿床的数据与它们作一对照。

1．内华达州的汽艇泉

内华达的汽艇泉至少已活动了一百万年，很可能活动了三百万年。在热泉附近产生条带状玉髓、石英和方解石脉，厚达几英尺，脉内出现深红银矿（$Ag_3S_6S_3$）。测量的温度为 172℃，但根据矿物同位素组成算出的过去温度超过 200℃。

对热泉区内热水和冷雨水的同位素组成作了分析，结果表示于图X—4。可以看出热泉水与冷雨水的 δD 值相同，而 δO^{18} 值有约 2.5‰的变化。可以认为热泉水基本来自雨水，而通过在高温下与岩石的交换使 O^{18} 稍稍升高。热液系统中岩浆水之所占分量最多为 11‰，很可能少于 5‰。

2．新西兰的布洛德兰德

布洛德兰德地热系统沉淀出的硅华含有很高的 Ag、As、Sb、Hg 和 Au。而在深部钻孔岩心中含有方铅矿、闪锌矿及少量黄铜矿、黄铁矿及磁黄铁矿。

吉格巴赫（1971）对布洛德兰德的水作了同位素分析。深部

水的 δD 约 -40 而 δO^{18} 为 $-4.5‰$，在图X—4 上与当地的河水的组成（用冷雨水符号表示）作了比较。河水之 δD 值稍低于深部水，吉根巴赫认为由于这些河水样品采集于晚冬时候，其 δD 值可能低于平均雨水。可以肯定布洛德兰德热水来源于雨水。

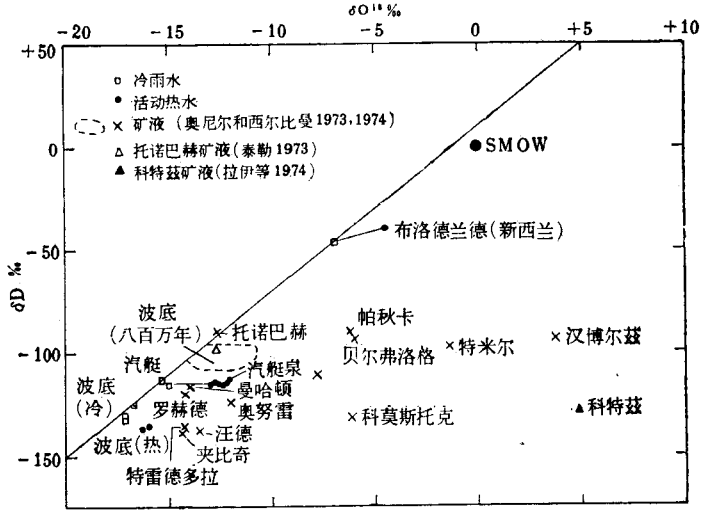


图 X—4　浅成热液金银矿床中水的同位素组成

（据怀特，1974，图 2）

3．内华达的第三纪浅成金银矿床

奥尼尔和西尔比曼(1974)对于22个主要产于内华达州的第三纪浅成热液金银矿床作了系统的氢氧同位素研究（有几个在附近的加州地区和科罗拉多州地区）。表 X—2 表示出液体包裹体 δD 测定值，冰长石及石英 δO^{18} 值和计算出的水的 δO^{18} 值。图X—4 也表示这些矿床的成矿溶液 δD 和 δO^{18} 的数据。

由表可以看出，热液脉石矿物的 δO^{18} 值大多为负值，表明大多数矿床沉淀时同位素组成较轻的地下水起了主要作用。但其中两个地区的冰长石的 δO^{18} 值相当高（表X—2、A组）；另外 9 个矿床中，热液矿物也有比较高的 δO^{18} 值（表X—2、B组）。沉淀这

"浅成热液"金银矿床中热液矿物和液体包裹体的同位素组成

表 X—2

区域	年龄(百万年)	围岩	$\delta D_{包裹体}$	$\delta O^{18}_{冰长石}$	$\delta O^{18*}_{水}$
汉博尔兹	73	页岩、石英岩、石灰岩	−94.6	+11.5	+3.7
特米尔 A	16	千枚岩	−97.0	+6.3	−1.4
贝尔弗洛格	9	硫纹岩	−93.9	+5.2（石英）	−6.0
帕秋卡		安山岩	−90.0	+5.0（石英）	−6.2
科莫斯托克	13	安山岩	−132.5	+3.0（石英）	−6.2
塔拉波萨	10	安山岩	—	+0.9	−6.8
巴克霍恩 B	15	安山岩	—	+0.7	−7.0
吉尔伯特	8	火山灰流、沉积岩	−111.4	−0.1	−7.8
图斯科洛雷	38	流纹岩、安山岩	—	−0.7	−8.4
阿底占底	14	沉积岩	—	−1.6	−9.3
七槽	14	流纹岩、安山岩	—	−2.2	−9.9
奥努雷	10	安山岩	−124.2	−1.0（石英）	−12.0
哥德菲尔德	20	安山岩	—	−1.2（石英）	−12.4
托诺巴赫	19	安山岩	−90.1	−5.1	−12.8
波底	8	安山岩	−97.6	−5.1	−13.5
汪德 C	22	流纹岩	−138.5	−5.8	−13.5
特雷德多拉	15	花岗闪长岩流纹岩	−136.3	−6.6	−14.2
罗赫德	16	流纹岩	−120.3	−3.1石英	−14.2
夹比奇	14	流纹岩	−138.7	−6.9	−14.4
园山	25	流纹岩火山灰流	—	−8.2	−15.6
曼哈顿	16	沉积岩	−116.3	−6.3	−15.9

* 若不知道充填温度时，假定 T = 250℃。T＜250℃时 δO^{18} 变轻

些矿物的热液也应较富于 O^{18}。从逻辑推测有两种原因可以造成热液 δO^{18} 的富集：一是与深源的重同位素水混和，一是与同位素较重的围岩进行交换。但是由 14 个矿床的液体包裹体 δD 值分析得出范围为−90——139，与内华达地区 34 处泉水的 δD 值(−96——134) 相近。这无疑地证明这些矿床的成矿溶液主要为雨水。进一步考虑可将液体包裹体的 δD 值分为四组，如图X—5 所示。其中三个组随纬度的增加而 δD 值降低。四个最南部的矿床 δD 最高，由−90.1——111.4，较北的由−115——124.2，最北的为

−132.5——138.7。在靠西北角的一组 δD 值也较高，可能表明该区成矿时海拔较低。这种 δD 值与地理位置的关系也表示成矿溶液的雨水来源。前面讲到，这些矿区的成矿溶液 δO^{18} 值均比当时当地的雨水增高，这种现象可以解释为同岩石进行氧同位素交换作用的结果。

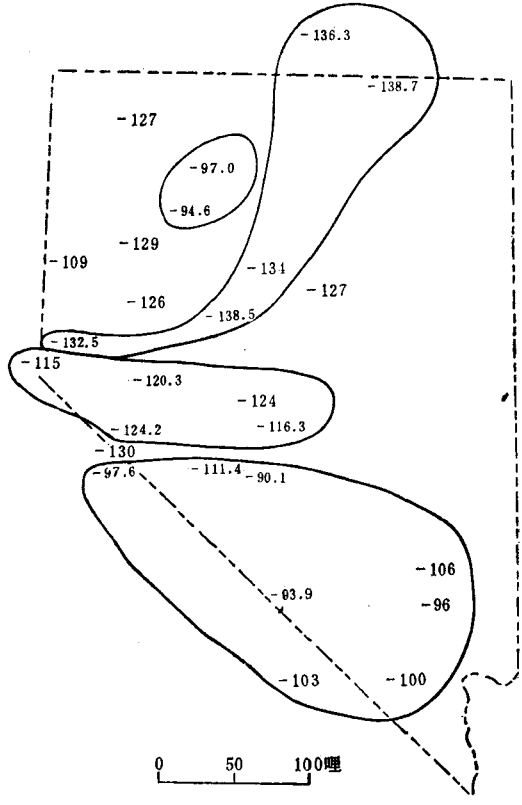


图 X—5　内华达州及其邻近地区某些浅成金银矿床中液体包裹体水的 δD 值按地理位置分组情况

下面将对各矿山的成矿热液作进一步分析。从图X—4可以看出：属于表X—2C组的四个矿床（托诺巴赫、罗赫德、波底

和曼哈顿），热液的同位素组成直接落在雨水线上。这表明这些矿床的成矿热液就是受热的雨水（δD 值与当地雨水相同），而受与岩石交换作用的影响很小（δO^{18} 值未发生显著变化）。这些情况说明：形成矿床时参与作用的地下水数量比岩石数量大得多。表X—2C组的其它几个矿床 δO^{18} 稍有升高，表明矿化前地下水与含矿岩石之间已有交换，但是总水量仍比岩石量大。

表X—2B组矿床的 δO^{18} 值有明显增高，但未达到A组的程度。假定成矿时 $T=250℃$，$\delta O^{18}_{岩石}=+6.0‰$，$\delta O^{18}_{(水)}=-13.5$ 而水/岩石体积比为1，可算出平衡后热液 δO^{18} 值为—7.6‰。如果不平衡则热液 δO^{18} 值低于 $-7.6‰$。取B组矿床热液 δO^{18} 值平均为 -7.8 ± 2（考虑到岩石—水不一定达到完全平衡），可认为这组矿床成矿热液形成时的水/岩比小于1。根据同样道理表X—2中A组矿床成矿溶液（与B组相似），也是由地下雨水与岩石交换形成。惟其作用过程中岩石的影响更大，故矿液的 δO^{18} 更高。

由以上分析可以看出：在浅成热液金银矿床形成时，成矿溶液主要来自雨水。溶液 δO^{18} 值因与围岩交换而变化。变化的程度在各矿区不同，取决于参与交换的水与岩石的相对比例。

有一个值得指出的情况是科莫斯托克路德地区矿物液体包裹体的 δD 值为 $-132.5‰$，比现代雨水 δD（$-115‰$）值高得多。奥尼尔等（1974）认为这表明在第三纪该区海拔比现代高。

第三节　多金属矿床的氢氧同位素组成

多金属矿床指以铜、铅、锌为主的金属硫化物矿床。在艾孟斯的热液矿床分类中，它们被划为中温一类。但现在已经知道多金属矿床是很复杂的，它的成矿溶液的来源、矿石沉淀的温度以及产出的地质环境都有很大的变化。对于多金属矿床的形成有许多假说，在这里不作详细的叙述，也不准备按成因类型作细致的划分。下面依据比较容易接受的方案按照1）含多金属的活动地热系统；2）与火山岩或深成岩密切伴生的矿床；3）与火成岩

关系不密切的矿床；分别加以叙述。

1．活动地热系统

有两个有名的出现含多金属矿化的地热系统，那就是索尔顿海热卤水和红海热卤水。

一、索尔顿海地热卤水

图X—6A表示出索尔顿海地热水的两个样品及4个当地雨水样品的δD—δO^{18}关系。该地雨水偏离了正常雨水线，δO^{18}比预计的要高1.5—2‰，怀特（1974）认为这是在所处的沙漠地区，雨水不平衡蒸发造成的。

克莱顿(1968)认为索尔顿海地热水δD值与当地雨水一致，表明它由雨水而来。地热水δO^{18}较雨水为高，这是与三角州的碎屑沉积物进行氧交换的结果。通过这种交换使得热水的δO^{18}增高了10.5%，而沉积物的δO^{18}降低10%，交换时的水/岩体积比近于1:1。由于从地热井采取的岩心中含有少量重金属硫化物，怀特认为热卤水中所含的重金属组分也是在与沉积物反应过程中提取出来的。

二、红海热卤水

红海热卤水池处于红海中央海沟之中。发现于1964年。现在已知有13个卤水盆地。卤水池中温度高达60℃，但在海底却很稳定，因为它们的盐度很高(−26%)，因而密度很大(−1.14)。由卤水中沉淀的化学沉积物有很高的金属含量。

红海热卤水的δD—δO^{18}关系与正常红海水的δD—δO^{18}值关系也表示于图X—6A。很明显，热卤水的组成恰在海水变化范围的中点。这表明热卤水中水来源于海水。红海海水比大洋水含O^{18}稍高，这是在红海地区蒸发很快造成的。

2．与火山岩及侵入岩有密切空间关系的多金属矿床

一、科罗拉多州克里德矿床

克里德矿床是研究得比较深入的矿床，以前称为“浅成热液”多金属矿床（比斯克等，1973）。图X—6B表示出该地区雨水同位素组成及由矿床中脉石矿物及液体包裹体研究得出的成矿

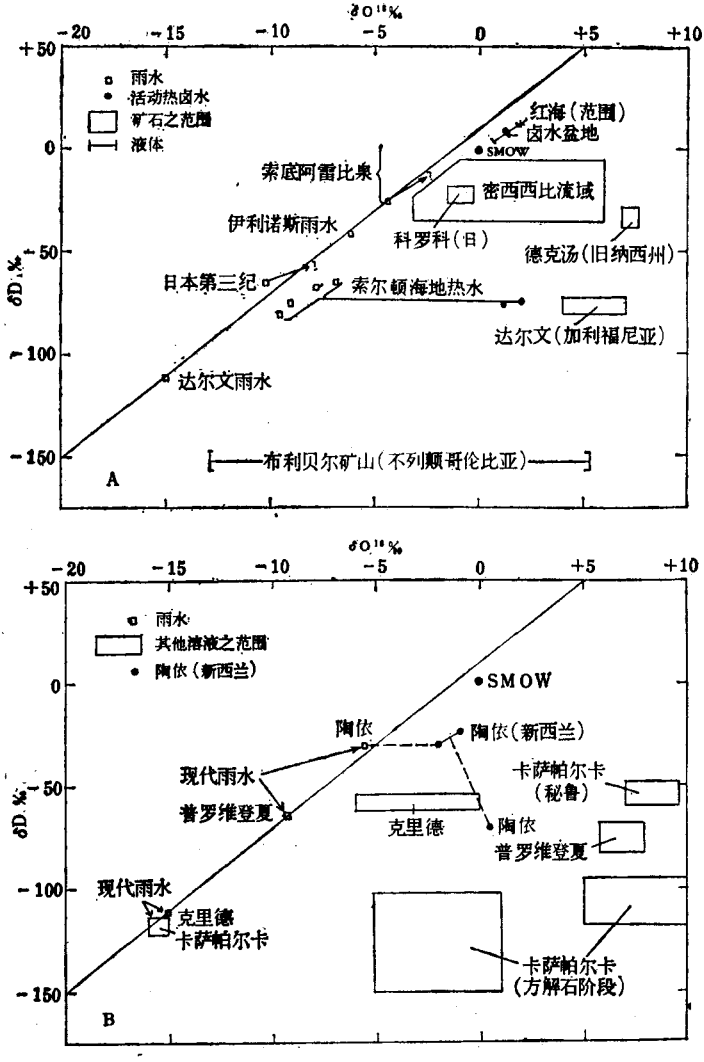


图 X—6 多金属矿床中水的同位素组成

溶液同位素组成。比斯克等认为成矿溶液中水主要为δD近于$-58‰$的雨水，但δO^{18}变化范围至少达6‰，可能反映与火山岩交换O^{18}的程度不同。

二、新西兰陶依矿区

陶依矿山的矿体为裂隙充填的铅、锌、铜、银硫化物脉；矿床产在浅成热液金矿床（豪吕基）附近。在图X—6_B中表示出该矿区现代雨水同位素组成和矿床中矿物液体包裹体同位素组成。当地雨水的δD为$-30.1\pm1.0‰$，$\delta O^{18}=-5.5\pm0.1‰$。脉状方铅矿中的原生液体包裹体的$\delta D=-70\pm1‰$，而由脉石矿物$\delta O^{18}$值算出成矿溶液$\delta O^{18}$值为$0.0\pm1.0$。罗宾逊（1974）认为：$\delta D$值可能表明水是岩浆来源的，而$\delta O^{18}$的变化可以解释为矿液与岩石的平衡的结果。第二阶段闪锌矿与石英中的次生包裹体δD值分别为$-17.2‰$和-35.1。第三阶段石英的原生包裹体δD值为$-24‰$，而δO^{18}为$-1‰$。这表明晚期的热液接近于雨水。

三、墨西哥普罗维登夏矿床

普罗维登夏矿床产在中生代石灰岩中，靠近花岗闪长岩株，矿体呈似筒状，主要由闪锌矿、方铅矿和黄铁矿组成。岩株的年代约四千万年，矿床年龄约三千八百万年。矿体形成分为五个阶段。

闪锌矿、石英、方解石和萤石中液体包裹体形成的温度大多在300—400℃之间，随着时间的推移逐渐下降，晚阶段降至200℃。包裹体的盐度一般在5—20%（按NaCl重量）之间。

拉伊对液体包裹体和热液方解石作了δD和δO^{18}分析。

由液体包裹体直接测定得出矿液δD值为-68——$-83‰$。而热液方解石δO^{18}值在五个阶段中随着时间的推移而加大，而每一阶段内变化很小。这反映热液δO^{18}很稳定。同时方解石δO^{18}值增高反映着平衡温度的降低。计算出液体的δO^{18}值为6.4—7.9‰，而由闪锌矿液体包裹体测得水的δO^{18}为6.2—5.8‰，两者稍有差别。

在图X—6B上也表示了普罗维登夏的当地雨水同位素组成

及成矿溶液同位素组成。普罗维登夏矿液的 δD 和 δO^{18} 值都接近于与正常花岗岩平衡的水。但是雨水 δD 值也与之相近，通过雨水与岩石的交换也能得到普罗维登夏矿液 δO^{18} 值。因此这个矿床成为一个例子，表明当雨水与岩浆水 δD 值相近时，确定热液中水的来源很困难。

四、秘鲁卡萨帕尔卡矿床

该矿床为多金属和银矿床，含有黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、黝铜矿、石英和方解石。液体包裹体和共生矿物研究表明硫化物矿石沉淀温度为 280—370℃，盐度为 4—40%。

同位素数据表明：沉淀硫化物的溶液 δO^{18} 值变化于 3.6—9.6‰之间，δD 变化于 −48——60‰之间。而硫化物沉淀后的溶液及现代雨水 δD 为 −96——151‰，较成矿溶液低50—90‰。拉伊认为主阶段矿液是“深源的”，而雨水在硫化物后的阶段才参与活动。但泰勒(1974)认为加热的地层水也可达到这种矿液组成。怀特（1974）则认为主阶段的特殊性也许是由于气候的急剧变化造成的。他提出：主阶段矿化期间的雨水 δD 值可以比现代雨水高得多。

五、秘鲁帕斯托比诺矿床

这是一个含钨多金属矿床，产在 9.5×10^6 年的石英二长岩株的接触带附近的沉积岩中。它为含矿石英脉组成。液体包裹体研究表明在早期的云英岩阶段盐度和温度均较高。主脉形成阶段和晚期晶簇阶段的矿液温度 290—175℃，盐度 17—2%。

矿液至少含有两种水。一种水 δD 值高到 −29‰，而 δO^{18} 值落在岩浆水范围内，与云英岩有关。朗第斯认为它主要为岩浆水。但泰勒认为：−29‰的 δD 值对岩浆水来说太高，也许是一种“同生”地层水。另一种水 δD 值低于 −90‰，而 δD^{18} 值在 +2—+6‰之间，与矿石沉淀的大部份时间有关，这种水以雨水为主。在矿石沉淀过程中热液 δD 值有两次明显下落，均与黑钨矿的沉淀相偶合。也许这两次变化都是雨水周期性混入的结果。在矿化的最后阶段，雨水占压倒优势，热液 δD 值低于 −110。

六、日本科罗科矿床

科罗科型矿床是在海底或海底附近形成的块状硫化物矿床，与硅质的海相火山岩紧密伴生。硫化物的液体包裹体 δD 值为 -26—$+8‰$，δO^{18} 为 -1.5——$0.3‰$（图X—6A）。根据这些数据，泰勒（1974）认为科罗科矿床的热液主要为演化了的海水。但怀特（1974）认为可能混有某些来自附近陆地的雨水。大本和拉伊（1974）则认为：它可能含有少量岩浆水，但海水与雨水混和或与岩石交换可能性更大。

七、加利福尼亚达尔文矿床

达尔文矿床产在晚古生代碳酸盐岩及粉砂岩中，附近有石英二长岩岩株侵入。侵入体附近的围岩变质为大理岩与钙硅酸盐岩石。铅、锌、银硫化物矿床产在变质岩中。拉伊与海尔（1971）研究得出：矿液 $\delta D = -62$——$-70‰$，而 δO^{18} 值为 $+4$—$+7‰$。这个范围与岩浆水一致。当地现代雨水 δD 值为 $-110‰$，但泰勒（1974）认为该区上白垩纪时被加热的地下雨水也能达到矿液的 δD 和 δO^{18} 值。

3．与火成岩关系不明显的多金属矿床

一、布利贝尔矿床（不列颠哥伦比亚）

该矿床是产在石灰岩中的铅—锌矿床。矿石为粗晶及块状，主要矿物为磁黄铁矿、铁闪锌矿、方铅矿、锰铁橄榄石、石英和方解石。热液矿化作用可分为三期：第Ⅰ期形成锰铁橄榄石；第Ⅱ期形成块状硫化物、石英、碳酸盐矿石；第Ⅲ期：晶洞中发育的晶体。

大本对该矿床的同位素组成及液体包裹体作了详细研究。所分析大多是硫化物、脉石英及碳酸盐矿物中的包裹体。这些矿物都产于晶簇之中，沉淀温度为 320—450℃，形成较晚。研究结果表明成矿溶液的盐度由 10％逐渐降至约 3‰，矿液 δO^{18} 值也随着温度降低由 $+5‰$ 降至 $-13‰$。但在此过程中 δD 几乎恒定为 $-152\pm5‰$。后来得到的硫化物阶段（第Ⅱ阶段）矿液的同位素组成也与第Ⅲ阶段一致。根据 δD 值恒定在 $-152\pm5‰$，可以断定

矿液主要由雨水而来。而 δO^{18} 的变化反映了两种雨水的混和，其中一种雨水在较高温度下通过高 O^{18} 岩石反应而改变了 δO^{18} 值。该矿床成矿溶液的情况见图X—6A。

二、密西西比流域型矿床

对于密西西比流域型铅锌矿床有过大量的研究和评述。矿床的成因一直存在争论，已经提出了不下于十种矿床成因模式。海尔、朗弟斯和扎特曼（1974）对此类矿床的同位素组成作了详细的论述。

这类矿床产在石炭系密西西比石灰岩中，矿体受构造控制，大多为开放空间充填。矿石物质成分相当复杂，但最丰富的矿物是方铅矿、闪锌矿、重晶石、方解石、白云石和隐晶质石英；有的矿区萤石很丰富。矿床与火成岩关系不密切。

大多数矿床中，闪锌矿的液体包裹体温度在 70—135℃之间，成矿后的方解石的温度还要低。液体包裹体为 Na—Ca—Cl 型卤水，在萤石和硫化物阶段水的盐度一般比海水高 5—10 倍，但成矿后方解石和硫酸盐阶段，水稀释到不及海水的三倍。这种变化与密西西比的油田卤水类似。

液体包裹体中卤水的 δD 值为 -5——$-35‰$。根据热液碳酸盐矿物 δO^{18} 值算出晚阶段矿液的 δO^{18} 值在密西西比上游区为 $+0.4$——$1.6‰$，在三州地区为 $-3‰$。海尔（1973）算出南伊利诺斯的狄尔多尔夫矿山沉淀热液石英的液体 δO^{18} 为 $+4\pm2‰$。图X—6A表示了密西西比流域区同位素组成范围。

海尔等（1974）得出结论，主要矿液是加热的油田卤水。

三、田纳西州德克汤矿床

德克汤块状硫化物矿床由磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、赤铁矿及磁铁矿组成，伴有高级变质硅酸盐、碳酸盐矿物。

阿提认为原始矿床是同生的，它后来与围岩一道变质，并受到热液改造。

与距离较远的围岩相比，矿体周围蚀变带的岩石 δO^{18} 约小 $2‰$。蚀变带中含水矿物与围岩中矿物 δD 值相同。黑云母为 -68

——77，绿泥石为－62——69，白云母为－49——54。

计算出矿石带中水的δO^{18}为＋6.8——＋7.6‰，δD－28——－38‰（见图X－6A）。最后影响矿床的溶液可能为变质溶液。

第四节　汞矿床的氢氧同位素组成

（1）加利福尼亚汞矿床

加利福尼亚海岸山脉的热水和矿泉水伴有许多汞矿床，特别是在有弗朗西斯坎组地层的地方。有一些水含盐类较低，同位素组成靠近雨水线，其溶液中的水为雨水。这些包括埃特纳，斯卡洛斯及阿米底泉和科底诺汞矿山（见图X—7）。另一些水含盐度较高，同位素组成不同于雨水，其δO^{18}及δD值均比附近的雨水高得多。如怀特（1973）指出：韦尔伯泉及舍菲拜克汞矿区的盐水大都比各区的局部雨水δD值高25—40‰，δO^{18}值约高13‰(见图X—7)。这种水大多出现在弗朗西斯坎组岩石所在地区；在那里液体压力接近于岩石压力。而且有些泉水出露在山顶或附近，

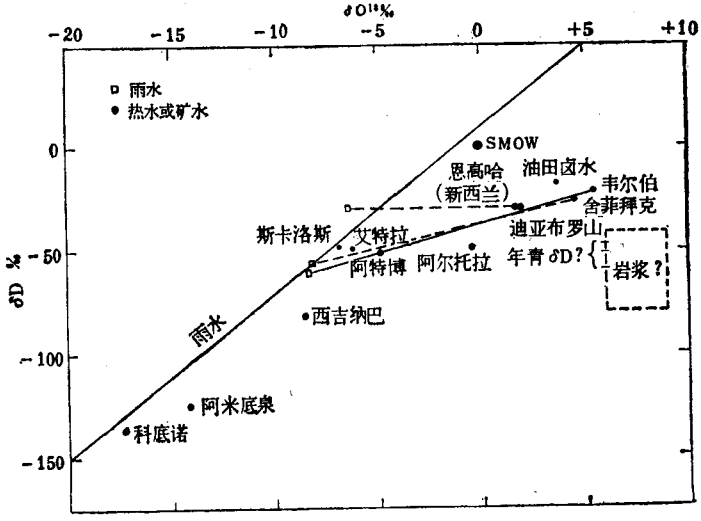


图 X—7　汞矿床有关的热水或矿泉水同位素组成

在正常情况下不能得到静水压力梯度下的雨水的补给。因此这些盐度较高的水不是雨水。

怀特（1974）认为：这种水最好解释为“演化”同生水，因为韦尔伯泉水的化学和同位素组成与加利福尼亚大谷的油田水相似。

（2）内华达汞矿床

怀特（1967）简要地描述了科德罗汞矿床北边的热井水。结果也表示于图X—7，它表明雨水来源的水占很大优势。

（3）新西兰汞矿床

新西兰恩高哈汞矿山热泉的化学成分与舍菲拜克矿山极为相似。但恩高哈水 δD 值与当地雨水几乎相同（图X—7），但 δO^{18} 值约比雨水高 8‰。麦克多纳尔德得出结论：该矿床热水是 δO^{18} 变化了的雨水。但怀特（1974）认为恩高哈的水与舍菲拜克的一样不是雨水，不过其 δD 值与当地雨水相近而已。

第十一章　地球以外物质的氢氧同位素组成

在对各种地球物质的氢氧同位素组成进行了讨论之后，我们再来看一看地球以外的物质。研究这些物质的同位素组成不但是为了了解它们本身，也是为了深入地了解地球。因为现在我们还不能取得地球深处的样品，只能通过与非地球物质的类比来加以探讨。不但如此，将地球及其它天体物质的数据结合起来，还可能为弄清它们之间的关系和追溯行星演化历史提供一些资料。

目前我们能收集到的地球以外物质只有陨石和少量月球岩石样品，但对这些样品已作了许多工作，得到一些宝贵的资料。

第一节　月　　岩

美国的阿波罗登月计划取回来一些月球岩石样品，苏联的月球—20飞船也采回少量标本。爱泼斯坦等对月球岩石的氢氧同位素组成作过分析。表Ⅺ—1列出了某些月球样品氢同位素数据，而表Ⅺ—2列出了月球样品氧同位素数据。

月球样品氢同位素组成　　表 Ⅺ—1

样　　品	H_2		H_2O	
	含量ppm	δD ‰	含量ppm	δD ‰
静海的月壤及角砾岩	46—101	−712——917	150—455	−275——870
风暴洋的月壤及角砾岩		−68——784		−169——313

从静海样品可看出，月球土壤及角砾岩含有较多的氢。它大部份以氢气的形式出现。以水形式出现的要少2—5倍。但是水中

月球样品 δO^{18} 值　　表 XI—2

样品		全岩与基质	易变辉石	斜长石	鳞石英	钙斜辉石	橄榄石	钛铁矿	单斜辉石
静海岩石		+5.7 —+6.3		+6.00 —6.33				+3.80 —+4.55	+5.33 —+5.95
风暴洋岩石	12008.0	5.67					5.05		
	12009.26	5.81					5.20		
	12018.31			5.92		5.63	5.16	4.15	
	12021.28		5.76	5.96		5.58		4.06	
	12038.26			6.19		5.68		4.08	
	12040.27		5.87	5.93		5.61	5.09	4.10	
	12052.53			5.89		5.48		4.00	
	12063.56			5.98		5.64	5.24	4.22	
	12064.25			5.97	7.15	5.54		3.90	
	12013	5.97							
	12034	5.98							
	12033	6.12							
	12035	5.53	6.08				5.35	3.91	5.69
	12064	5.82	6.19		6.73				5.74
	12053	5.90	6.07						5.72
	12021		6.05						5.70
	12002	5.85							
风暴洋月壤		+5.72 —7.34							

的氘含量，较之氢气中氘含量却高得多，有人认为这是地球水汽的沾污。风暴洋样品的 δD 值较静海样品高，有人认为是大量散裂D存在的影响。

月球土壤中高H_2含量及低的 δD 值，表明这些氢主要来自太阳风中H的注入。

月球玄武岩含H_2及 H_2O均少于3×10^{-7}克分子/克，无法作同位素分析。

由表XI—2可以看出：月岩全岩 δO^{18}变化范围极小，由5.67—7.34‰，相差仅1.67‰。这个 δO^{18}范围与地球玄武岩相近，因而认为月球氧同位素组成与地幔物质相近。

此外，单矿物δO^{18}值按钛铁矿—辉石—斜长石—石英的顺序递增，与地球岩石相似，表示经历了同位素平衡交换反应。

各个月球岩石中同类矿物之间和不同矿物之间δO^{18}值都相差不大，表示结晶温度很高。根据各种共生矿物对同位素分馏算出月球岩石的结晶温度为1120—1070℃。

另外，月壤的δO^{18}值较月岩高。这可能是轰击作用使O^{16}优先逸失所引起。

第二节 陨 石

1）陨石按化学成分、矿物成分和结构分类，首先按陨石的含铁量可分为三大类：铁陨石、石—铁陨石和石陨石。

（一）在铁陨石中，根据结构及含镍量分出方陨铁、八面石和富镍角砾斑杂岩。铁陨石主要由金属铁组成，含有5.5—20%的合金镍及少量其它金属。还可能有百分之几的硫化物(陨硫铁)，一些碳化铁（陨碳铁）及石墨。在铁陨石中有时含有硅酸盐矿物包体。在观察到的陨石中铁陨石约占5%。

（二）石—铁陨石：主要分为石铁陨石和中铁陨石。它们的铁镍含量相当高。此类陨石还可按矿物组合划分。

（三）石陨石：数量最大，它基本上可分为两类：球粒陨石和无球粒陨石。球粒陨石含有球粒；球粒呈球形或椭球形，直径一般0.n毫米—n毫米，由与基质相同的硅酸盐矿物组成。无球粒陨石中不含球粒。

球粒陨石又进一步划分为三大组：顽火辉石球粒陨石，普通球粒陨石和碳质球粒陨石。普通球粒陨石又分为H组（富铁），L组（贫铁）及LL组（极贫铁）。碳质球粒陨石又按化学成分进一步分为Ⅲ组、Ⅱ组和Ⅰ组。

无球粒陨石按矿物组成进一步划分为玄武质无球粒陨石、顽火无球粒陨石、紫苏无球粒陨石、橄辉无球粒陨石等等。

2）西尔维曼等分析过几个陨石并得出结论：陨石与地球火

成岩同位素组成的差别不超过千分之几。路透等（1965）对27个球粒陨石和10个地球超铁镁质岩石作了分析。在4个球粒陨石中球粒与基质之间的同位素分馏很小，为0.1—0.5‰。

泰勒（1965）按照单矿物同位素分析资料，将陨石分为三组：

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}为3.7—4.4‰的辉石。

2）高铁球粒陨石和低铁球粒陨石、顽火球粒陨石、顽火无球粒陨石，透辉橄无球粒陨石含有δO^{18}为5.3—6.3‰的辉石。

3）碳质球粒陨石、橄辉无球粒陨石，氧同位素组成变化很大。泰勒认为这三组的每一组内陨石彼此有成因关系，而三组之间的关系不密切。

图Ⅺ—1表示出这三类陨石的同位素组成，同时表示出地球玄武岩及辉长岩δO^{18}值和纯橄榄岩及橄榄岩δO^{18}值范围。可以看出地球铁镁质超铁镁质岩石落在第2组范围内。

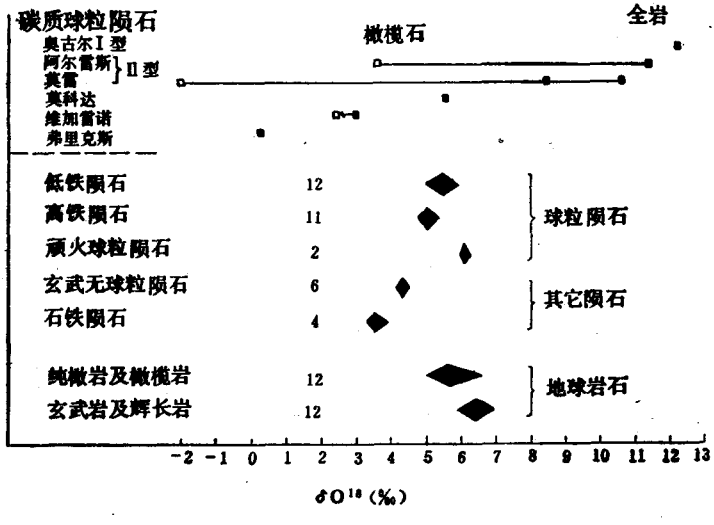


图 Ⅺ—1 陨石的氧同位素组成

据路透等（1965）和泰勒等（1965）

陨石中共生矿物同位素组成之关系与地球岩石一样，表明了同位素平衡交换作用的影响。图Ⅺ—2表示出陨石中共生矿物氧同位素分析结果。各陨石的共生矿物对的ΔO^{18}值彼此相差很小，表示陨石形成温度很高。奥努玛（1972）根据普通球粒陨石共生矿物的同位素分馏，估计热变质时达到的最高温度为950±100℃。

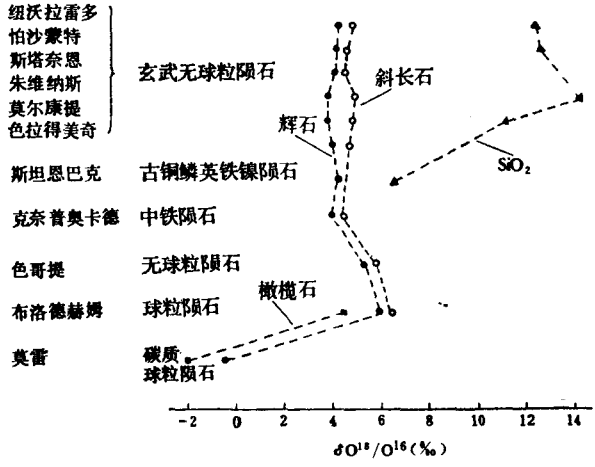


图 Ⅺ—2 陨石中共生矿物的氧同位素分析结果

3）另外有一种玻陨石，由富含SiO_2的玻璃组成（SiO_2平均约75%）。泰勒指出：玻陨石的δO^{18}值一般在8.9—11.8‰之间。产出地点和化学成分各不相同的玻陨石群均表现出δO^{18}值随SiO_2含量降低而系统增加。他们认为这种现象可能表明玻陨石是地球岩石受慧星或大陨石撞击形成的。在强大的冲击作用下，一部份物质转化为蒸汽；由于动力分馏作用O^{16}优先逸失。蒸发损失的SiO_2越多，残余物的δO^{18}值愈高。因此现在许多人称它为熔融石。

第三节 根据δO^{18}与δO^{17}关系的陨石分类

前一节提到泰勒（1965）根据δO^{18}分布情况对陨石的分类。

后来，奥努玛等（1972）进一步研究了陨石氧同位素组成的变化情况，认为需要考虑太阳系星云中CO或水蒸汽与凝聚物质（这些凝聚物质后来形成行星及陨石）间的氧同位素分馏。近来克莱顿、前田等又进一步发现：碳质球粒陨石的同位素组成变化很大，不能单用同位素分馏来解释。他们在这些陨石中找到了少量含O^{16}特别高的包体，因而提出要考虑某种富O^{16}物质的混入。

为了阐明这方面的问题，克莱顿、奥拉玛和前田（1976）采用了研究陨石中δO^{18}—δO^{17}关系的方法。很容易理解：在氧同位素分馏过程中，不仅各分馏物的O^{18}/O^{16}比值会发生变化，其O^{17}/O^{16}比值也必然发生变化。由于产生同位素分馏的根本内在原因是同位素质量的不同；又由于O^{18}和O^{16}之间的相对质量差与O^{17}和O^{16}之间的相对质量差有固定的比例关系；当其它外界条件相同时（在同一分馏过程中），δO^{18}分馏与δO^{17}分馏应有固定的关系。这种关系为

$$\left[\frac{(O^{18}/O^{16})_A}{(O^{18}/O^{16})_B}\right]^{1/2}=\frac{(O^{17}/O^{16})_A}{(O^{17}/O^{16})_B} \qquad (Ⅺ-1)$$

当δO^{18}值变化范围不太大时（约n%），这种关系可以简化为

$$\delta O^{17}_A-\delta O^{17}_B=0.52(\delta O^{18}_A-\delta O^{18}_B) \qquad (Ⅺ-2)$$

根据这种关系，经受过同一分馏作用的物质，如果后来未混入其它物质，在δO^{18}—δO^{17}关系图中应落在斜率约为0.52的直线上。因此克莱顿等（1976）提出用δO^{18}—δO^{17}关系图法来研究陨石。他们直接用质谱测量样品与BrF_5反应析出的O_2，得出样品的δO^{18}值与δO^{17}值。图Ⅺ—3表示出它们分析的若干陨石、月岩及地球岩石样品的δO^{18}与δO^{17}关系（以SMOW为标准）。

（1）由图Ⅺ—3可以看出：多种来源的地球岩石样品都落在一条斜率为0.52的直线上。月球岩石及顽火球粒陨石也落在这条线上。我们把这条线叫做地球线。根据这种情况我们可以认为这些样品曾经经历过同一分馏作用，而且以后它们都未曾渗入其它外来物质。换句话说：它们有过共同的成因联系。

（2）在图Ⅺ—3中，Ⅱ类、Ⅲ类碳质球粒陨石（C_2、C_3）中

单矿物的数据点，落在与地球线完全不同的一条直线上。更为特殊的是这条线的斜率远大于0.52。这种情况不仅表明它们与地球样品组有不同的成因，而且表明它们内部也不是一致的。克莱顿

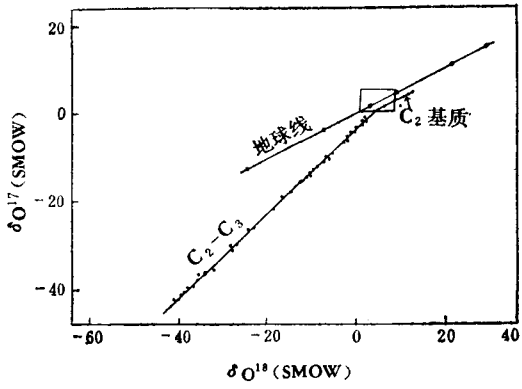


图 Ⅺ—3 陨石、月岩和地球岩石 δO^{18}—δO^{17} 关系图
（据克莱顿等，1976）

等(1973)提出：C_2—C_3线说明这些样品是一种混和作用的产物。一种端元组分的氧组成相当于地球组的“正常氧”，另一组分为接近于纯 O^{16}的氧。在不同样品中，两种组分的比例不同。他们推测后一种组分含在与地球形成作用关系不大的星际颗粒之中。

这条C_2—C_3线与地球线相交于 δO^{18}约为10‰的地方。地球、月球及非碳质球粒陨石的数据点都落在这个点的左边。克莱顿等（1976）认为这种情况表明它们是在较低的温度下与星云气体平衡凝聚的。当温度高于 800°K时，星云中的主要含氧物质为 CO，平衡温度降低时，固相的 δO^{18}值也随之降低。

但是在温度低于 600°K时，主要的含氧物质变为 H_2O。这时温度效应逆转，在温度降低时，固相的 δO^{18}值反而增高。在C_1、C_2陨石的含水硅酸盐中就见到这种情况。

（3）C_2陨石中含水硅酸盐基质的同位素组成沿着一条与地球线平行的分馏线分布，但往 O^{16}变富的方向移动了 34‰。这表

明它们与地球组关系不密切，但这些基质彼此有成因联系，因而构成单独一类。

（4）图Ⅺ—4、图Ⅺ—5分别表示顽火球粒陨石及其它非碳质球粒陨石的数据。这两个图为图Ⅺ—3 中小矩形区的放大。很明显，这些陨石的氧同位素组成变化比碳质球粒陨石小得多。

图Ⅺ—4 表示普通球粒陨石与顽火球粒陨石的结果。同一陨石的不同矿物的数据点用线联结。所有这些矿物联线的斜率都近于 1/2，表明同位素变化的原因是同位素分馏。如奥拉玛提出的那样，内部分馏的大小反映变质温度。

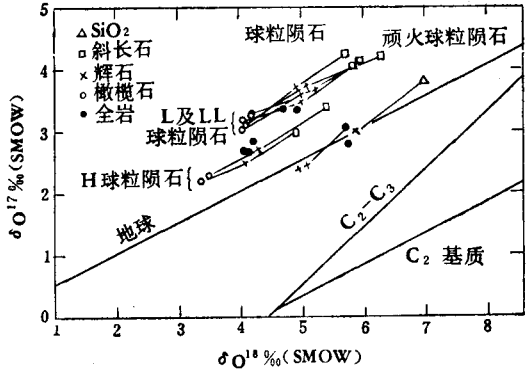


图 Ⅺ—4　普通球粒陨石和顽火球粒陨石 δO^{18}—δO^{17} 关系图

（据克莱顿等，1976）

从图Ⅺ—4 可看出：L组与LL组普通球粒陨石根据同位素区分不开，在同位素上构成一组，但H组则显然有区别。这两组都落在地球线上方，表明它们 δO^{18} 范围与地球相似，但 δO^{17} 却不同。它们形成时在太阳系星云中处于与地球不同的区间。按照两种氧同位素端元组分混和的假设，这两组含的富 O^{16} 组分都比地球少，L和LL组又比H组更少。根据地球与L球粒陨石之间的同位素差别，可以确定地球中所含富 O^{16} 端元组分至少为 0.2%。

图Ⅺ—5 表示橄辉无球粒陨石以及分异陨石的同位素数据。

单个陨石的单矿物数据点用线联结。这些陨石的数据很接近地球线。此外可以看出：玄武无球粒陨石、紫苏无球粒陨石、中铁陨石和石铁陨石 δO^{18} 值较低，一般为 3.0—3.5‰；顽火球粒陨石 δO^{18} 较高，约为 5.0—5.5‰；透辉橄无球粒陨石居其间。若此趋势反映凝聚温度的不同，则其温度顺序为：顽火球粒陨石＞透辉橄无球粒陨石＞玄武无球粒陨石、中铁陨石和石铁陨石。

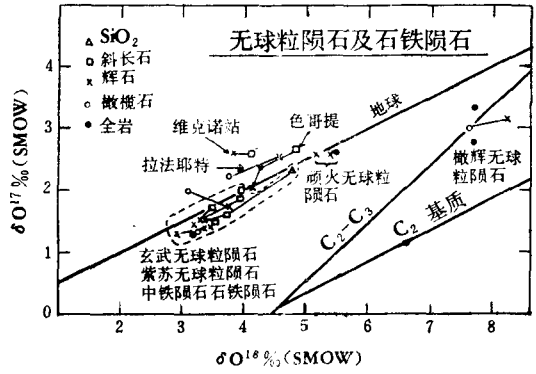


图 XI—5　无球粒陨石、石铁陨石及橄辉无球粒陨石的 δO^{18}—δO^{17} 关系图

橄辉无球粒陨石落在 C_2—C_3 线外延部分，可能属 C_2—C_3 一类。但它不可能由炭质球粒陨石直接形成，因为它所含富 O^{16} 组分较炭质球粒陨石少得多。但阿仑德炭质球粒陨石中细粒黑色、暗灰色包体 δO^{18} 值高达 5.5‰。也许，在炭质球粒陨石形成的星云区间存在着橄辉无球粒陨石的原始物质。

（5）根据以上情况，可得出下列结论：

（一）根据氧同位素组成至少可将陨石、地球及月球物质分为 6 个组：

① 地球组：由地球、月球、分异陨石及顽火球粒陨石组成；

② L 和 LL 组普通球粒陨石；

③ H 组普通球粒陨石；

④ C_2、C_3 炭质球粒陨石的无水相；

⑤ C_2 可能还有 C_1 炭质球粒陨石的含水基质相；

⑥ 橄辉无球粒陨石。

每一组都不能由另一组经过分馏或分异而形成。

（二）所有观测到的同位素组成都可根据两种过程的联合作用来说明：一种是与温度有关的同位素分馏，一种是同位素组成不同的原始组分的混和。现在可推出有两种端元组分：一种是“正常氧”主要为CO，其准确同位素组成不知道，另一种是富 O^{16} 的尘埃。由星云中凝聚而组成巨大物体的固体的同位素组成取决于加入的富 O^{16} 尘埃的比例以及气体和固体间同位素分馏的程度。

地球组的所有物体表现出精确的与温度有关的同位素分馏关系。说明它们在太阳系形成早期曾广泛或完全熔融。这种熔融系由短寿命能源所造成。

普通球粒陨石本身也符合温度分馏关系。但它们含 O^{16} 都低于地球组。这表明它们形成于富含 O^{16} 组分较少的区域。而L和LL组的形成区域比H组形成区含富 O^{16} 组分还少。在每一组中物体都经过了相关的同位素分馏作用。

炭质球粒陨石的无水部分的同位素组成主要反映了两组原始组分的不同程度的混和。

C_2 的含水基质可能反映一种分馏，即与星云贮氧库的交换，这个贮氧库中的气体相对地球及地球体形成区含 O^{16} 较富。

（三）太阳系星云中存在着同位素的多源性。

第十二章　氢氧同位素的研究发展趋势

通过前面各章的叙述，已经对氢氧同位素地球化学的各个方面勾划出一个轮廓。可以看出，对于氢氧同位素比值测定已经有了一整套方法，能够适应广泛的研究对象，并达到比较高的精度。在氢氧同位素分馏机理方面，通过理论分析和实验室研究已经有了比较深入的了解。在地质应用方面已经取得了相当丰富的成果。但这并不是说氢氧同位素地球化学研究已经十分完善，恰恰相反，这方面的工作还只不过是有了一个好的开端。现在已经出现了许多新的苗头，同时也出现了许多有待研究的新问题，这些都促使氢氧同位素地球化学研究继续发展，不断深入。下面对氢氧同位素地球化学的某些发展趋势作一简单叙述。

第一节　同位素比值测量方面

（1）现在已经有自动化程度很高，精确度达到十万分之二的同位素比值质谱计。但是氢氧同位素质谱分析样品的制备方法仍比较烦琐，精度最高只能达到±0.1‰（对氚分析为±1‰）。这样使得质谱计不能发挥其潜力，同时也不能完全满足地质研究的需要。例如，在氧同位素地质温度测量中，若用石英—磁铁矿对，在平衡温度接近500℃时，±0.1‰的测量误差相当于±8℃偏差，这是比较理想的。但是在相同条件下，若用石榴石—辉石对，则温度偏差相当于±200℃，这对地质要求是不允许的。因此，为了扩大同位素地质测温的对象，必须进一步提高分析样品制备精度。另外制样方法的烦琐也影响到测定的速度和成本。这些都是广泛开展氢氧同位素研究的障碍，急需要有很大的改进才

行，但是近几年来，虽说在缩小样品量（可测量微克级水样 δD 值），减少制样时间（如加振动缩短 CO_2—水平衡制备样品时间）方面取得了一定进展，但在方法上没有重大的新突破。有人设想用激光等新方法来制备样品，但还没有成功。因此创造新的同位素样品制备方法是一个重大的实验课题。

（2）在测量方法方面，近几年出现的一个重要苗头是离子探针质谱对氧同位素分析的应用。离子探针质谱是一种能做微区内物质质谱分析的仪器。它的探针是一种能将工作离子（一次离子）束聚焦到极小范围的装置。一次离子轰击样品表面，激发出样品中的待测离子（二次离子），然后将其引入质谱计分析。吉勒提等（1976，1978）用离子探针质谱分析硅酸盐的氧同位素组成，得到比较满意的初步结果。他们用长石作为研究对象，首先将矿物破碎到一定粒度（<1mm），在一定温度下与富含 O^{18} 的热液进行同位素交换。然后选择不同的解理面，用离子探针分析垂直解理面方向上 O^{18} 含量的变化，同时用干涉仪测定孔深。对不同温度下交换时间不同的样品进行分析可以求出长石中氧扩散系数。他们的工作对于查明各种矿物中氧扩散与温度的关系，从而正确解释变质作用中的氧同位素再平衡，研究火成岩—热液系统的冷却历史，海岭玄武岩与水相互作用，捕虏体与包裹岩石的平衡等重大地质课题都很有意义。目前他们利用离子探针能分析直径 20—30μM 微区域的 O^{18} 含量，并在 4000—15000 Å 的深度内测出 O^{18} 的变化趋势。虽然他们测量的是经过与富 O^{18} 水交换的样品，精度也还赶不上常规质谱分析。但是初步的结果已经表明这种方法具有很大的优越性和良好的远景。这一点已引起人们的广泛重视。

（3）为了提高同位素比值测定的准确性，在建立更加完善的氢氧同位素标准方面正在作出努力。一方面是对已经确定的世界通用标准的绝对比值作准确测量。如法国有人最近对 SMOW 的比值作了重新测定，得出 $\frac{D}{H}$ 为 $155.76 \pm 0.05 \times 10^{-6}$〔原为(158.15

$\pm 2) \times 10^{-6}$〕，O^{18}/O^{16} 为 $(1993 \pm 2.5) \times 10^{-6}$〔原为 $(1993.5 \pm 2.5) \times 10^{-6}$〕。另一方面是采用双标准来代替单一标准。例如对水样标准除 SMOW 外又有人建议加上南极冰。在 1976 年 8 月于新西兰莱文哈特召开的稳定同位素会议上建议要建立两个 O^{18} 含量相差较大的碳酸盐标准样品取代已用完的 PDB。采用双标准的目的是，将样品 δO^{18} 值的确定由从一个标准外推，改为由两个标准内插，这样可以缩小质谱测量中的“比例误差”，提高结果的准确性。

第二节　同位素分馏机理的研究方面

这一方面的问题很明显。首先是许多矿物没有同位素分馏校准曲线。如氢同位素分馏，只对白云母一水，黑云母一水，角闪石一水作过实验测定，另外还有些经验结果。氧同位素分馏校准曲线也不全。有的校准曲线只有高、中温一段，低温部分依靠外推。因此在同位素分馏的实验测定方面，还有大量工作要做。另一方面，现有分馏曲线的准确性也有问题。理论曲线与实验测定曲线之间往往有些差别。在利用理论计算方面存在的问题可能是对分子振动频率的测定不够精确。另外忽略了振动公式中的非谐振项也带来一些误差。现在有人对这两方面正在作进一步研究。在实验测定方面，方法也有不完善之处。利用部分交换法可能产生一种“表面平衡”分馏，得出比完全交换大的分馏系数（克莱顿等，1972）；矿物合成或阳离子交换反应可能包含动力分馏。因此实验方法上有待改进。克莱顿（1978）提出用三同位素交换法来研究矿物—水的同位素分馏，是这方面的一个发展。

第十一章第三节已经提到在同位素分馏过程中，分馏产物的 O^{16}、O^{17}、O^{18} 含量应有如下关系

$$\frac{{}^{17}R_A}{{}^{17}R_B} = \left(\frac{{}^{18}R_A}{{}^{18}R_B}\right)^{1/2}$$

其中 ${}^{17}R = O^{17}/O^{16}$，${}^{18}R = O^{18}/O^{16}$。当将样品的氧同位素组成表

示在 δO^{18}—δO^{17} 图上时，经历过同一分馏作用的样品的数据点应沿着一条曲率很小的弧形线分布（见图Ⅻ—1 左上角小图）。但当分馏在 n％范围内时，上述关系可近似为

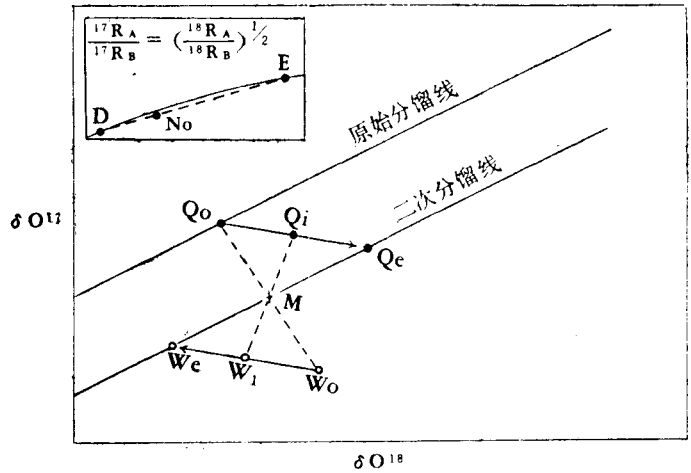


图 Ⅻ—1　氧的三同位素（O^{16}、O^{17}、O^{18}）交换作用原理图

图中原始分馏线代表地球天然样品。Qo交换反应初始物的天然石英数据点。Wo交换反应初始物质的人造富 O^{16} 水数据点。M代表 Qo与Wo的平均组成。当交换作用达到平衡时，得到的石英组成 Q_e 和水的组成 W_e 应当落在通过M点而平行于原始分馏线的二次分馏线上。Qi代表交换未达平衡时石英的同位素组成，Wi为此时水的组成。Qi应在Qo—Q_e连线上，而Wi应在Wo—W_e连线上。左上角小图表示根据 $\frac{^{17}R_A}{^{17}R_B}=\left(\frac{^{18}R_A}{^{18}R_B}\right)^{1/2}$ 的关系，分馏线应为一条弧形曲线。但当分馏不太大时（n％时），可以用切线近似地代表它

$$\delta O_A^{17}-\delta O_B^{17}=0.52(\delta O_A^{18}-\delta O_B^{18})$$

这时可以用一条斜率约为 0.52 的直线近似表示弧形线。

图Ⅻ—1 中的原始分馏线代表地球样品的同位素组成分布情况。我们取某种天然石英 Q_0 和人造的富含 O^{16} 的水 W_0 作为交换的初始物质。初始物质的平均同位素组成落在M点上。在交换反应达到平衡时，交换产物 Q_e 和 W_e 的数据应落在平行于原始分馏线而通过M点的所谓二次分馏线上。如果交换反应未达到平衡，

则交换后的石英Q_1的同位素组成应落在Q_0—Q_e连线上，交换后的水W_1的同位素组成应落在W_0—W_e连线上。因此，我们可以作一系列的实验，各次实验采用的交换时间不同，因而达到的平衡程度也不同。这样可以得到Q_1、Q_2，Q_3……一系列的石英数据。将这些点的连线外延与二次分馏系相交即可得出Q_e。同时可得出W_1、W_2、W_3等一系列水的数据。将这些点的连线外延与二次分馏线相交即得到W_e。由Q_e与W_e即可算出石英与水的平衡分馏系数。

一个三同位素交换实验所取得的数据相当于一对单比值交换实验的结果。三同位素交换法的第一个优点是节省了一半实验次数和费用(一次顶二次)。另一个优点是：在一对单比值实验中很不容易保证实验时间、温度和压力、样品装载条件等完全相同，而三同位素交换根本不存在这方面问题。但是三同位素交换也存在一个缺点，即目前δO^{17}的测量精度比δO^{18}测量精度约低两倍。

由于这种方法的优越性，它在许多矿物—水的分馏曲线测定中必将得到越来越广泛的应用。

在同位素分馏机理的研究中，另一个重要的方面是开展同位素交换动力学的研究。目前主要是对氧在硅酸盐矿物中的自扩散速度和各种粘土矿物与海水的氢交换速度进行研究。

第三节　地质应用方面

对于各种地质体的氢氧同位素研究情况，前几章已有比较详细的说明，几乎各种地质体都已进行了这方面的工作，但是研究的范围和解决问题的深度仍然是很不够的，在开展氢氧同位素地质应用方面还有大量工作要做，但目前的主要发展趋势为以下几个方面。

（1）陨石和行星物质的研究近几年做了大量工作。特别值得强调的是克莱顿等利用δO^{18}与δO^{17}关系对陨石与行星物质进行分类的研究，他们的工作揭示了太阳系物质的多源性。采用他

们的方法进一步扩大研究范围，会对太阳系的形成和演变历史提供重要的资料。

（2）氢氧同位素研究的一个重要领域是研究新生代，特别是第四纪古气候演变的工作。这方面有伊米利亚尼等对加勒比海、地中海等处深海岩心中有孔虫化石的详细研究；丹斯加尔德等对冰岩心δO^{18}的研究；以及亚普和爱泼斯坦（1978）等对近万年来植物中δD值变化的研究。通过这些研究，已对第四纪冰期、间冰期的转变情况有许多了解，对变化的原因作了一些探讨。鉴于第四纪气候演变对人类生存环境关系密切，国外对此项工作极为重视。

（3）另一方面，人们对深源岩石的氢氧同位素组成，特别是其中包裹体水的氢氧同位素组成作了很多探索。其目的是了解所谓“原生水”的同位素组成，并研究地幔的氢氧同位素组成。目前已发现了深源岩石氧同位素组成并不很单一。对于地幔氢氧同位素组成均一性的假说已经开始怀疑。

（4）对于前寒武纪铁矿中的燧石氧同位素组成研究得不少，这不仅是为了认识这类条带状矿石的形成条件，而且是为了探讨前寒武纪的大气和海水的状况。

（5）在火成岩的研究方面，对花岗岩的氢氧同位素研究取得了较大的成果，对花岗岩的多成因，花岗岩与水的反应，以及与围岩的同化、混染作用等都提供了比较可靠的证据。对于其它岩类的研究还有待于深入。

（6）各种矿床，特别是热液矿床的氢氧同位素组成做的工作是大量的。在确定成矿溶液来源，形成温度及成矿溶液物理化学条件的演变方面取得了很多成果。为矿床成因类型的划分和找矿提供了理论依据。但是在矿床种类方面还不够全面，对岩浆矿床、变质矿床及沉积矿床的研究还比较薄弱，今后有待加强。有人现在已在探索利用氧同位素变异找矿，但尚无明显的效果。

总之，氢氧同位素地球化学研究方兴未艾，它必将在人类认识地球和太阳系的过程中得到发展，起到它应有的作用。

参考文献

Anderson, A. T., Clayton, R. N., Mayeda, T. K.: Oxygen isotope thermometry of mafic igneous rocks. J. Geol. **79**, 715—729 (1971).

Anderson, T. F: Geochemistry and diagenesis of deep-sea sediments from leg 35 of the deep sea drilling project. Nature (1976) №5560

Bigeleisen, J.. Chemistry of isotopes. Science **147**, 463—471 (1965).

Bigeleisen, J., Mayer, M. G.: Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. J. Chem. Phys. **15**, 261 (1947).

Blattner. P and Hulston, J. R: Proportional variations of geochemical δO^{18} scalesa interlaboratory comparison. Geoc et Cosmo Acta **42** (1978) 59

Bottinga, Y.: Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbondioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. Geochim. Cosmochim. Acta **33**, 49—64 (1969a).

Broecker, W., Oversby, V. M.: Chemical equilibria in the Earth. New York: McGraw-Hill 1970.

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 1963a.

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., Meents, W.F., Shimp, N. F.: The origin of saline formation waters. I. Isotopic composition. J. Geophys. Res. **71**, 3869—3882 (1966).

Clayton, R. N., O'Neil, J. R., Mayeda, T. K.: Oxygen isotope exchange between quartz and water. J. Geophys. Res. **77**, 3057 (1972).

Clayton. R. N, Onuma. N, Mayeda, T. K: A classification of meteorites based on oxygen isotopes. Earth and plane. scie. lett **30** (1976) 10—18.

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.: Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines. Science **154**, 1544(1966).

Dansgaard, W.: Stable isotopes in precipitation. Tellus **16**, 436—468 (1964).

Deines, P: On the oxygen isotope distribution among mineral triplets in igneous and metamorphic rocks: Geoch et Cosmo Acta 41(1977)№12.

Emiliani, C.: Isotopic paleotemperatures, Science **154**, 851(1966).

Emiliani, C: The cause of the ice ages. Earth and Planet. Scie. lett. (1977).

Epstein, S., Mayeda, T. K.: Variations of the O^{18}/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, Yapp. C. J, Hall, J. H: The determination of the D/H ratio of non—exchangeable hydrogen in cellulose extracted from aquatic and land plant. Earth and Planet Sci lett 30(1976)241.

Fleischer, E, et al: Isotopic composition of formation water from deep drillings in southern Israel. Geoch et Cosmo. Acta 41(1977)№4.

Friedman, I.: Deuterium content of natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta **4**, 89(1953).

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).

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

Gileetti, M. P et al: Studies in diffusion—Ⅲ, Oxygen in feldspars: an ion microprobe determination. Geoch et Cosmo acta 42(1978)45.

Hall, W. E., Friedwan, I, Nash. J. T., Fluid inclusion and light stable study of the Climax molybdenum deposits, Colorado, Econ Geol 69(1974) 884.

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).

Javoy. M:Stable isotopes and geothermometry, Journal of the geological society vol 133 part 6

Katz, J. J., Crespl, H. L.:Deuterated organisms:cultivation and uses. Science **151**, 1187(1966).

Kolodny. Y, Epstein. S:Stable isotope geochemistry of deep sea chert. Geoch et Cosmo Acta 40(1976)№10.

Kusakabe, M, Robinson, B. W:Oxygen and Sulfur isotope equilibria in the $BaSO_4$—HSO_4^-—H_2O System from 110—350°C and application. Geoch et Cocmo Acta 41(1977)1033.

Longinelli, A., Nuti, S.:Oxygen-isotope ratios in phosphate from fossil marine organisms. Science **160**. 879—882(1968a).

Longstaffe, F. J, and Schwarcz, H. P:O^{18}/O^{16} of Archean clastic metasedimentary rocks:a petrogenetic indicator for Archean gneisses?Geoch et Cosmo Acta 41(1977)№9.

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(1969a).

Mizutani, Y., Rafter, T. A.:Bacterial fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulphate and in the oxidation of sulphur. N.N.J.Sci, **12**, 60—68(1969b).

Nier, A. O.:A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. Phys. Rev. **77**, 789(1950).

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., 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., Taylor, H. P.:The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. Am. Mineralogist **52**, 1414(1967).

O'Neil, J. R., Silberman, M. L:Stable isotope relations in epithermal Au—Ag deposits. Econ, Geol. **69**(1974)902.

O'Neil, J. R., et al:Oxygen and Hydrogen isotope compositions as indicators of granite genesis in the New England Batholith. Australia. Contri to Minera. and Petrolo.

Onuma, N., Clayton, R. N., Mayeda, T. K.:O'xygen isotope cosmother-

mometer. Geochim. Cosmochim. Acta **36**. 169(1972b).

Perry, E. C.:The oxygen isotope chemistry of ancient cherts. Earth Planet. Sci. Letters **3**, 62(1967).

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).

Rye, R. O., Hall, W. E, Ohmoto, H: Carbon, Hydrogen, Oxygen and Sulfur isotope study of the Darwin lead-silver-Zinc deposit, Southern California. Econ Geol 69(1974)№4.

Sakai. H and Tsutsumi. M:D/H fractionation factors between serpentine and water at 100° to 500℃ and 2000 Bar water pressure and The D/H ratios of natural serpentines. Earth and Planet Scien Lett **40** (1978) 231—242

Savin, S. M., Epstein, S.:The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. Geochim. Cosmochim. Acta **34**, 43—64 (1970b).

Sheppard, S. M. F., Epstein, S.:D/H and O^{18}/O^{16} ratios of minerals of possible mantle or lower crustal origin. Earth Planet. Sci. Letters **9**, 232 (1970).

Sheppard, S. M. F, Taylor, H. P:Hydrogen and oxygen isotope evidence for the origen of water in the Boulder batholith and the Butte ore deposits, Montana, Econ Geol **69**(1974)929.

Shieh, Y. N., Schwarcz, H. P.:Oxygen isotope studies on some granitic rocks from the Grenville Province of Southeastern Ontario. Trans. Am. Geophys. Union **53**, 365(1971).

Shieh, Y. N.; Mobility of oxygen isotopes during metamorphism. Geoche mical transport and kinetics(1974).

Suzuoki, T., Epstein, S.: Hydrogen isotope ftactionation factor (δ's) between muscovite, biotite, hornblende and water(Abstr.). Eos (Trans. Am. Geophys. Union)**51**, 451(1970).

Suzuoki, T. and Epstei, S:Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing Silicate and water. Geoch et cosmo Acta 40(1976)1229.

Taylor, B. E and O'Neil. J. R:Stable isotope studies of metasomatic Ca—Fe—Al—Si Skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada. Contribu. to mineralo. and petrolo. **63**(1977) №1.

Taylor, H.P.:The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. Contr. Mineral. Petrol. **19**, 1—71(1968a).

Taylor, H. P:The application of Oxygen and hydrogen isotope Studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition, Econ Geol. 69 (1974)843.

Taylor, H. P:Oxygen and hydrogen igotope evidence for largescale circulation and interaction between groud waters and igneous intrusions, with particular reference to the San Juan Volca nic field, Cdorado:Geochemical transport and kinetics (1974) 299.

Taylor, H. P:Water/rock interactions and the ortigin of H_2O in granitic batholiths. Journal of the geological society vol 133 part 6.

Taylor, H. P:Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks. Earth and planeta. Scien lett 38 (1978) 177.

Urey, H. C.:The thermodynamic properties of isotopic substances. J. Chem. Soc. **1947**, 562.

Wenner, D. B., Taylor, H. P.:Temperatures of serpentinization of ultramafic rocks based on $^{18}O/^{16}O$ fractionation between coexisting serpentine and magnetite. Contr. Mineral. Petrol. **32**, 165 (1971).

White, D. E.:Magmatic, connate and metamorphic waters. Bull. Geol. Soc. Am. **68**, 1659 (1957b).

White, D. E:Diverse origins of hydrothermal ore fluids, Economic geology 69 (1974) 954—971.

Yapp, C. J. and Epstein. S:Climatic implications of D/H ratios of meteoric water over North America (9500—22000B. P) as inferred from ancient wood cellulose C-H hydrogen, Earth and planet. Scien lett 34 (1977)333—350.

Виноградов. А. П, Донцова. Е. И, Чипахин. М. С: Изотопный состов кислорода изверженных пород и метеоритов. Геохимия №3 (1958) 187.

Донцова. Е. И:Метод определения соотношений изотопов кислорода в горных породах и минералах. Геохимия №8(1959) 669.

Луговая. И. П:Особенности изотопного состава кислорода некоторых генетических Типов железных руд докембрия украины. Рудн Месторожд №6 (1976).

同位素化学 布罗斯基 (1956)

同位素地质学　兰卡玛（1956）
同位素地质译文集　朱锡涛编（1958）
稳定同位素地球化学　霍夫斯（1976）
稳定同位素地质译文集（在矿床中的应用）　地质矿产所、北大编译（1974）