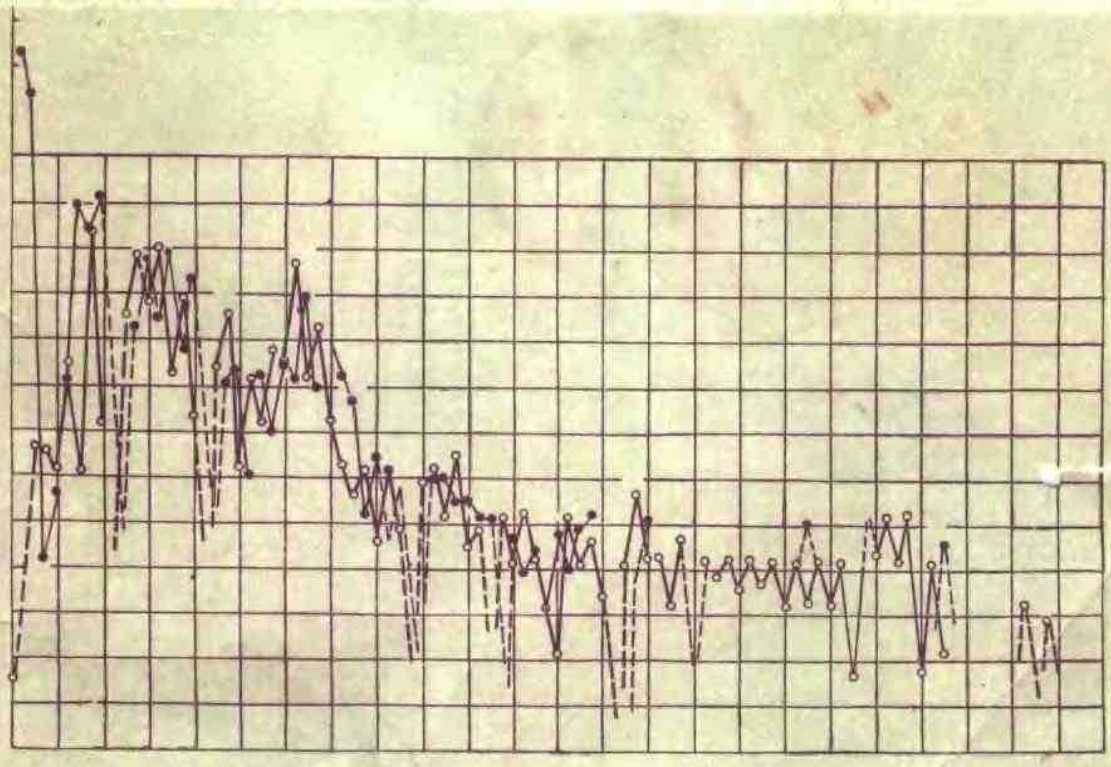
高等学校教材

同位素地球化学

魏菊英　王关玉　编



地质出版社

33501

高 等 学 校 教 材

同位素地球化学

(S138/21)

北京大学地质学系
魏菊英 王关玉 编

00317931

200316176

地 质 出 版 社

藏413号

内 容 简 介

本书内容主要包括同位素地质年代学和稳定同位素地球化学两部分。共分九章。第一章重点阐述了同位素地质年代学的基本原理；第二章至第四章对研究程度较高并广泛应用的铷-锶法、钾-氩法和铀-铅法的基本原理、年龄计算、实际应用以及测定年龄的样品要求分别进行了介绍；第五章简要介绍了钐-钕法、^{14}C法、铀系不平衡法和裂变径迹法的基本原理、年龄计算和应用范围。第六章论述了稳定同位素地球化学的基础理论；第七章至第九章分别叙述了氢、氧、碳、硫稳定同位素的分馏机理、地球化学特点和地质应用。

本书作为高等地质院校教材出版。内容简要，重点突出，有利于高年级学生在40—50学时范围内掌握其主要内容。同时也适用于地质、石油、煤炭、海洋、土壤等部门的有关专业人员和研究生参考。

※ ※ ※

本书由邹祖荣主审，经地质矿产部地球化学专业课程教学指导委员会于1987年11月召开的第一次全体会议审稿，同意作为高等学院教材出版。

※ ※ ※

高等学校教材

同位素地球化学

北京大学地质学系

魏菊英 王关玉 编

责任编辑：刘汉元 杨洪钧

地质出版社出版

（北京西四）

地质出版社印刷厂印刷

（北京海淀区学院路29号）

新华书店总店科技发行所发行

开本：787×1092 1/16 印张：10.875 字数：249,000

1988年3月北京第一版·1988年3月北京第一次印刷

印数：1—2,905册 定价：1.85元

ISBN 7-116 00133-6/P·117

前　言

同位素地球化学是地质学与化学、物理学、质谱学以及高精密分析测试和实验技术相结合的新型学科。随着人类对地球的起源、演化历史及其物质组成等方面的深入研究，以及对其它星球的探索，同位素地球化学日益占有重要地位。因此，近年来我国许多高等地质院校曾先后开设同位素地球化学课程或专题讲座。为此，根据地质矿产部地球化学教材编审委员会的决定，编写了本书。内容主要包括两部分：①同位素地质年代学；②稳定同位素地球化学。为使本书尽可能在较大范围内具有适用性，内容的选择重点是取材于研究程度较高和实际应用较广的年代学方法和稳定同位素。所以同位素地质年代学部分主要包括铷-锶法、钾-氩法和铀-铅法，其它方法仅作简述。稳定同位素部分主要包括氢、氧、碳和硫。从内容结构来讲，尽可能使各部分都含有基本原理、地球化学特点和实际应用。

初稿由魏菊英、王关玉完成，最后由魏菊英整理定稿。

在编写本书过程中，地质矿产部地球化学专业课程教学指导委员会对本书大纲和内容进行了认真的分析和讨论；本书主审人长春地质学院邹祖荣老师仔细全面地评审了初稿，并提出宝贵的修改意见和建议；责任编辑中南工业大学的刘汉元老师进行了细致的审阅和核校。本书插图由北京大学地质学系绘图室清绘。编者在此一并表示衷心的感谢。

由于水平所限，本书定有不足之处，敬希读者批评指正。

编　者

1987年4月

目　录

绪　论 …… 1
一、同位素地球化学的研究对象和任务 …… 1
二、同位素地球化学研究概况 …… 1
三、同位素地球化学发展简史 …… 1
第一章　同位素地质年代学的基本原理 …… 5
第一节　放射性衰变 …… 5
一、放射性 …… 5
二、放射性衰变方式 …… 5
三、放射性衰变定律 …… 7
四、连续衰变规律和放射性平衡 …… 10
第二节　天然放射性同位素及其计时原理 …… 15
一、天然核衰变 …… 15
二、同位素计时方法 …… 19
第二章　铷-锶衰变体系 …… 22
第一节　自然界的铷和锶 …… 22
一、铷 …… 22
二、锶 …… 23
三、Rb/Sr 比值 …… 23
第二节　铷-锶法原理和年龄计算 …… 24
第三节　等时线法年龄 …… 26
第四节　陨石和月岩的铷-锶年龄 …… 28
一、陨石的铷-锶年龄 …… 28
二、月岩的铷-锶年龄 …… 31
第五节　不同类型岩石的铷-锶年龄和解释 …… 32
一、岩浆岩 …… 32
二、变质岩 …… 36
三、沉积岩 …… 37
第六节　铷-锶法对年龄样品的要求及其优缺点 …… 39
一、要求 …… 39
二、优缺点 …… 41
第三章　钾-氩衰变体系 …… 42
第一节　自然界的钾和氩 …… 42
一、钾 …… 42
二、氩 …… 42
第二节　钾-氩法的原理和年龄计算 …… 43
第三节　过剩氩和钾-氩等时线法 …… 44

一、过剩氩 ……44
二、钾-氩等时线法 ……45
第四节 $^{40}Ar/^{39}Ar$计时法 ……47
一、基本原理 ……47
二、年龄谱 ……50
三、$^{40}Ar/^{39}Ar$等时线 ……52
第五节 影响钾-氩年龄数据解释的几个因素 ……53
一、缓慢冷却史 ……53
二、后期地质作用 ……54
第六节 钾-氩法对年龄样品的要求及其优缺点 ……55
一、适用的样品 ……55
二、样品要求和钾-氩法优缺点 ……57
第四章 铀-钍-铅衰变体系 ……59
第一节 自然界的铀、钍和铅 ……59
一、铀和钍 ……59
二、铅 ……60
三、Th/U和U/Pb 比值 ……61
第二节 铀-钍-铅法原理和年龄计算 ……61
第三节 铀-钍-铅法不一致年龄的处理 ……64
一、谐和图法 ……64
二、两阶段模式法 ……65
三、等时线法 ……67
四、不一致年龄的解释模式 ……68
第四节 铅同位素的演化和普通铅法计时 ……72
一、铅同位素的演化 ……72
二、普通铅法计时的一般原理和基本假设 ……73
三、正常铅及其年龄测定 ……73
四、异常铅及其年龄测定 ……75
第五节 铀-钍-铅法对年龄样品的要求及其优缺点 ……79
一、适用的样品和要求 ……79
二、优缺点 ……79
第五章 其他年龄测定方法 ……81
第一节 钐-钕法 ……81
一、自然界的钕和钐 ……81
二、钐-钕法原理和模式年龄 ……82
三、等时线年龄 ……84
第二节 ^{14}C法（放射性碳法） ……85
一、自然界的^{14}C ……85
二、^{14}C法原理和年龄计算 ……86
三、大气圈中^{14}C含量变化对年龄的影响 ……87
第三节 铀系不平衡法年龄测定 ……88

一、概述 ……88
二、不平衡铀法 ……88
三、镤-钍法 ……90
四、镤-铀法 ……91
五、铅-210 法 ……92
第四节 裂变径迹法 ……93
一、裂变径迹法的原理和年龄计算 ……93
二、裂变径迹的蚀刻 ……94
三、裂变径迹的稳定性 ……95
第六章 稳定同位素地球化学基础 ……97
第一节 同位素组成和同位素分馏的表示方法 ……97
一、δ 值 ……97
二、分馏系数 ……97
三、$10^3\ln\alpha$和Δ值 ……98
四、标准 ……99
第二节 同位素效应 …… 100
一、物理的同位素效应 …… 101
二、热力学同位素效应 …… 101
三、动力学同位素效应 …… 102
第三节 同位素平衡分馏 …… 104
一、同位素交换反应 …… 104
二、影响同位素平衡分馏的主要因素 …… 106
三、瑞利 (Rayleigh) 分馏 …… 108
第四节 同位素动力学分馏 …… 109
一、化学反应中的动力学分馏 …… 110
二、同位素交换反应中的动力学分馏 …… 111
第七章 氢、氧同位素地球化学 …… 112
第一节 氢、氧同位素的分馏机理 …… 113
一、氢同位素 …… 113
二、氧同位素 …… 114
第二节 陨石和月岩的氢、氧同位素组成 …… 116
一、陨石 …… 116
二、月岩 …… 118
第三节 天然水的氢、氧同位素组成 …… 118
一、大气水 …… 119
二、海水 …… 122
三、地热水、热卤水 …… 122
四、岩浆水 …… 123
五、变质水 …… 124
第四节 不同类型岩石中的氢、氧同位素组成 …… 124
一、火成岩 …… 124

二、沉积岩 …… 127
三、变质岩 …… 132
第五节 氢、氧同位素的地质应用 …… 134
一、同位素地质温度计 …… 134
二、成矿热液来源和矿床成因的判断 …… 136
三、古海洋温度计 …… 138
第八章 碳同位素地球化学 …… 140
第一节 碳同位素分馏机理 …… 140
一、交换平衡分馏 …… 140
二、动力分馏 …… 142
第二节 陨石和月岩的碳同位素组成 …… 142
第三节 地球岩石中的碳同位素组成 …… 143
一、火成岩 …… 143
二、沉积岩 …… 144
三、变质岩 …… 146
第四节 热液体系的碳同位素组成 …… 147
第五节 碳同位素的地质应用 …… 149
一、碳同位素地温计 …… 149
二、有机矿产的分类对比及其性质的确定 …… 149
第九章 硫同位素地球化学 …… 153
第一节 硫同位素分馏机理 …… 153
一、交换平衡分馏 …… 154
二、化学动力学分馏 …… 154
三、生物动力学分馏 …… 155
第二节 陨石、月岩和地球岩石中的硫同位素组成 …… 156
一、陨石和月岩 …… 156
二、火成岩 …… 157
三、沉积岩 …… 158
第三节 热液体系的硫同位素组成 …… 161
第四节 硫同位素的地质应用 …… 162
一、硫同位素地温计 …… 162
二、硫化物热液矿床成因及其 硫源的判断 …… 163
三、有机矿产成因研究 …… 165
主要参考文献 …… 166

绪　论

一、同位素地球化学的研究对象和任务

同位素地球化学也有人称为核素地球化学、核地球化学或同位素地质学。它是地球化学向更深一个层次发展而产生的一门新分支学科，其研究对象是自然界尤其是地质作用和地质体中同位素的丰度及其演化规律。

K.Rankama(1950，1954) 曾指出，“同位素地球化学是利用元素的稳定和不稳定同位素及其在丰度上的变化进行地质现象研究”的一门科学。近30多年来，同位素地球化学发展迅速，并不断与其它学科相互渗透形成新的学科分支，如宇宙同位素地球化学、环境同位素地球化学等。因此，同位素地球化学已远非局限于研究地球及其地质现象，而是扩大到太阳系的其它星体和其它学科领域。

同位素地球化学的基本任务是：

1．研究自然界同位素的起源、演化和衰亡历史；

2．研究同位素在宇宙体、地球和各地圈中的分布分配、不同地质体中的丰度及其在地质过程中活化与迁移、富集与亏损、衰变与增长的规律；阐明同位素组成变异的原因。据此来探讨地质作用的演化历史及物质来源；

3．利用放射性同位素的衰变定律建立一套行之有效的同位素计时方法，测定不同天体事件和地质事件的年龄，并作出合理的解释，为地球和太阳系的演化确定时标。

二、同位素地球化学研究概况

同位素地球化学的研究领域包括两个方面，即同位素地质年代学和稳定同位素地球化学。同位素地质年代学是根据放射性同位素随时间变化的定律，测定地质体的年龄与活动历史；另外，放射成因同位素的示踪，可用来研究岩石和矿床的成因，探讨地壳、地幔和其他星体的演化。稳定同位素地球化学是研究地质体中稳定同位素的分布及其在各种地质条件下的运动规律，并应用这些规律来解释岩石和矿石的物质来源及其成因等地质问题。

同位素地球化学的上述研究特点决定了它与许多学科密切相关，如与地球物理学、大地构造学、地史古生物学、地层学、岩石学、矿床学、海洋学、水文学、环境科学和空间科学等。例如前寒武纪地史地质的研究，主要根据同位素地质年龄将前寒武纪由老到新划分为太古代（>25亿年）和元古代（25—6亿年），这对了解地球历史的演化具有非常重要的意义。因为古生物地层学只能判断地球最近六亿年时期内所发生地质事件的相对先后顺序，而不能确定其延续的时间；对不含化石的约占地球历史85%以上的前寒武纪更是无法确定其时间顺序。另外，板块构造假说的产生，其重要依据之一就是同位素年龄数据。再有，近20多年来地球科学的一些国际性合作研究计划，如60年代的《上地幔计划》，70年代的《深海钻探计划》和《地球动力学计划》，以及80年代的《岩石圈计划》等，也都把同位素地球化学列为重点研究项目和内容之一。

三、同位素地球化学发展简史

随着原子核物理、同位素化学理论的发展和质谱、微量元素分析测试技术的进步，在

本世纪40年代末和50年代初同位素地球化学已形成一门独立的学科。如同其他学科一样，同位素地球化学是科学技术发展进步的产物，有其产生和发展的历史过程。

1．同位素地质年代学

19世纪末20世纪初天然放射性元素的发现及其放射衰变定律的研究，为地质历史计时开辟了新途径。

1895年W.K.Roïtgen发现X射线。

1896年H.A.Becquerel发现金属铀的盐类能放出不可见的射线。这种射线很像X射线，也能透过各种物质，并能使照像底片感觉。

1898年居里夫妇发现钍及其化合物也有类似的放射性质。以后他们又发现镭和钋两种强放射性元素。居里夫人将这种辐射射线的现象称为放射性。放射性的发现为测定岩石、矿物的年龄提供了有效途径。

本世纪一些学者对地质年龄测定曾作了尝试，如1906年E.Rutherford用氦法和1907年B.Boltwood用化学U-Pb法测定了矿物的年龄，获得第一批年龄数据。

1913年F.Soddy提出同位素概念。以后放射性理论研究的发展，利用放射性衰变定律测定地质年龄以及随着同位素测试技术的提高，特别是质谱同位素分析技术的应用，使同位素地质年代学有了一个飞跃的发展。

1935年A.O.Nier用质谱计分析了铀、钍、铅的同位素组成后，建立了U-Th-Pb法。

1936年И.Е.Смарик提出用$^{207}Pb/^{206}Pb$比值测定地质年代。

1947年A.Holmes首次提出显生代的地质年代表。40年代末期逐步建立了K-Ar法和Rb-Sr法，50年代初建立^{14}C法，使同位素地质年龄测定进入了一个新时期。

50至60年代U-Th-Pb法、K-Ar法和Rb-Sr法从理论和实验技术方面不断完善和提高；如固体同位素质谱分析、同位素稀释质谱分析和阳离子交换色层分离技术的应用、测定年龄样品适应性的研究、等时线理论的提出、U-Th-Pb法谐和图的应用以及两阶段和多阶段铅模式年龄理论的发展等，这些新成就不论在广度还是深度方面都有很大突破。

随着测试技术的日益发展，新方法不断地建立。如50年代的K-Ca法，60年代的Re-Os法、铀系不平衡法、裂变径迹法和$^{40}Ar/^{39}Ar$法，70年代的沉降核类法、Ru-Hf法和Sm-Nd法，80年代初的电子自旋共振法和La-Ce法等。

70年代以来，由于电子计算机、高精度新型质谱计、微量超微量化学分析技术和中子活化测量技术等的发展和应用，使地质年龄测定的精确度和准确度不断提高。

80年代在提高地质年代方法的精确度和准确度的同时，其应用的范围和深度日益扩大。如研究地壳、地幔的演化历史、上地幔和下地壳的过渡关系、太古代杂岩体的形成、岩浆的演化历史及古冰核的年代和太阳系物质的年代等等。

我国同位素地质年代学工作始于50年代末期，至今在全国约有50多个同位素地质年龄测定实验室，测定方法包括U-Th-Pb法、K-Ar法、Rb-Sr法、^{14}C法、铀系法、热释光法、裂变径迹法、$^{40}Ar-^{39}Ar$法、Sm-Nd法等。已积累至少有八千多个年龄数据，其中约80%为K-Ar数据；其次是U-Pb法数据，约占5%；Rb-Sr法数据约占8%；其它方法数据较少。有些方法如Sm-Nd法正处于测试开始阶段。这些年龄数据对确定我国古老地层层序、岩体侵入时代、矿体与地层和岩体之间先后次序等方面起有重要作用。例如对我国寒武纪-震旦纪界线的确定，根据对湖北宜昌三峡下寒武统水井沱组黑色页岩的多次测定，其Rb-Sr

等时线年龄有：527Ma，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0=0.7088$；573Ma，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0=0.7090$；577.3Ma，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0=0.71013$；$^{206}Pb/^{204}Pb$—$^{238}U/^{204}Pb$ 年龄为568±12Ma，$^{207}Pb/^{204}Pb$—$^{235}U/^{204}Pb$年龄为537±32Ma；含小贝壳化石的天柱山段碳酸盐的Rb—Sr等时线年龄为602Ma，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0=0.7091$。震旦纪陡山组 Rb—Sr 等时线年龄有：619±29Ma，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0=0.7080$；700Ma，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0=0.7090$。在这些研究资料基础上，把我国寒武纪-震旦纪界线年龄确定为610Ma。

2．稳定同位素地球化学

稳定同位素是J.J.Thomson在1913年研究氖元素时最先发现的。

1919年F.W.Aston制成了第一台质谱仪，这是研究同位素实验手段上的一大突破。Aston 在工作中发现了氖、氩、氪、氯等元素都有同位素存在。随后他在71种元素中发现了202种同位素。

1924—1927年用分子光谱法发现了^{13}C、^{15}N、^{17}O和^{18}O。这些同位素在当时的质谱仪上还不能观测到。

1929年W.F.Giauque和H.L.Johnston发现天然氧是由三种同位素组成，其存在比是$^{16}O:^{17}O:^{18}O=500:0.2:1$。

1931年H.Schuler发现天然铊是由^{203}Tl和^{205}Tl两个同位素组成。在此期间，大多数元素的同位素陆续用不同的方法发现了。但当时曾认为同一元素的不同同位素仅在物理性质上有所差别，而在化学性质上是相同的。

1931年底H.C.Urey等发现了重氢即氘，并指出同一元素的同位素不仅在物理性质上不同，而且化学性质也有差异，从而开始形成稳定同位素化学。

30年代起Urey对稳定同位素进行了理论探讨和实验研究，并进行了同位素的化学分离。40年代他对天然过程是否会引起同位素分馏的问题十分重视，并继续进行研究。从此，同位素化学与地质学相互渗透，为稳定同位素地球化学的形成和发展奠定了基础。在稳定同位素地球化学发展过程中，氧同位素的研究较早而且广泛，因为含氧矿物及其化合物在自然界普遍存在着。

在40年代 M.Dole等（1940）、А.П.Виноградов和Е.И.Донцова（1947,1948）对天然矿物特别是硅酸盐矿物和铁矿石中的氧同位素组成进行了研究。

50年代稳定同位素地球化学不论在研究内容还是范围方面迅速发展。不仅研究矿物，而且对岩石、矿床、地层、天然水、大气、陨石等方面的氧、碳、硫、氢、氮、硅等同位素组成进行了广泛研究，积累了大量资料。如1950年J.M.McCrea首次用磷酸分解碳酸盐样品，测定其中氧、碳同位素，为研究古温度、古气候开辟了前景。特别是S.Epstein等（1953）和H.C.Urey(1951)根据碳酸盐与水之间的同位素交换反应所引起的分馏，计算形成地质体的温度。这在同位素分馏机理和实际应用方面是一个突出的成就。

60年代为稳定同位素地球化学的发展奠定了更坚实的理论基础。对平衡体系中的同位素分馏机理进行了深入广泛的研究（R.N.Clayton等，1961—1969）。与此同时，在稳定同位素标准的测定及其分离析出方法上有所突破，如H.Craig（1961）对天然水中D和^{18}O之间关系的确定；R.N.Clayton和T.K.Mayeda（1963）应用五氟化溴（BrF_5）法析出硅酸盐和氧化物中的氧等。这些成就明显提高了稳定同位素地球化学研究内容的精确度，随之广泛应用于地质作用的研究。根据同位素资料，对不同矿床、岩石、矿物、天然水、陨

石等的形成特点、物质来源以及形成条件提出理论依据，有力地推动了稳定同位素地球化学的发展。

70年代以来稳定同位素地球化学研究在前寒武纪地质、热液硫化物矿床、沉积岩和海洋沉积物以及月岩方面突飞猛进，特别是随着“阿波罗飞船”的升入太空，对研究宇宙同位素地球化学开辟了新途径。在热液硫化物矿床稳定同位素地球化学研究方面，H.Ohmoto（1972）提出了在低温热液平衡体系中的碳、硫同位素分馏模式；1979年他又提出了在高温即岩浆中硫同位素的分馏模式。这对人们更好地应用碳硫同位素来深入了解和认识地质体形成时的物理化学条件和物质来源具有重要意义。

80年代稳定同位素地球化学方面，除氧、氢、硫、碳等广泛应用于研究矿床成因及其物质来源、岩浆成因、火山岩、蚀变作用、陨石、月岩外、锶、锶、铅同位素在研究地壳演化、太古代地壳特征、岩石成因等方面日益重要。另外，岩石、天然水、地壳气体和地幔岩石中惰性气体同位素的研究也有所发展。

我国开展稳定同位素地球化学的研究始于60年代。至今对氧、氢、硫、碳、铅、锶、钕等稳定同位素的地球化学已进行了不同程度的研究，分别在矿床成因、火山岩和侵入岩、大气降水、地层对比、石油油源分类及陨石的成因和演化等方面取得了重要的研究成果。

第一章　同位素地质年代学的基本原理

第一节　放射性衰变

一、放射性

原子核自发地放射各种射线的现象称为放射性。在磁场中研究放射性的性质时，发现放射性射线是由α、β、γ三种射线组成。

α射线是高速运动的α粒子（即^4He核）流。在磁场中的偏转方向与正离子流的偏转相同。它的电离作用大，贯穿能力小。

β射线是高速运动的电子流或正电子流；在磁场中发生偏转。它的电离作用较小，贯穿能力较大。

γ射线是波长很短的电磁波，在磁场中不发生任何偏转。它的电离作用小，贯穿能力最强。

能自发地放射各种射线的同位素称为放射性同位素。放射性同位素放射出α或β射线而发生核转变的过程称作放射性衰变。衰变前的放射性同位素通常叫作母体，衰变过程中产生的新同位素则叫做子体。

在放射性衰变过程中，母体的原子数目随时间不断减少，而子体的原子数目逐渐增加。若放射性母体经过一次衰变就转变为一种稳定的子体，则称为单衰变。有时，放射性母体经过若干次衰变，每一次衰变所形成的中间子体都是不稳定的、本身又会发生衰变，一直持续到产生稳定的最终子体为止，这种衰变叫做连续衰变。由这样的一个放射性母体、若干个放射性中间子体和一个最终稳定子体所形成的衰变链称作衰变系列。大多数放射性同位素是按一种母体只转变成另一种子体的方式衰变。少数放射性同位素可以有两种或多种衰变方式，形成不同的子体，即一种母体能同时产生两种子体，这样的衰变称为分支衰变。如^{40}K可以衰变形成^{40}Ar和^{40}Ca。

在放射性衰变过程中，放射性同位素的原子数衰减到原有数目的一半所需要的时间称为半衰期，记作$T_{1/2}$。半衰期是放射性同位素的一个特征常数，一般不随外界条件、元素所处状态（游离状态或化合状态）或者元素质量的变化而改变。半衰期的长短差别很大，短的仅几千万分之一秒，长的可达百亿亿年。半衰期愈短的同位素，放射性愈强。

二、放射性衰变方式

放射性同位素的衰变方式多种多样，现就几种主要的衰变方式简述如下：

1．α衰变

原子核自发地放射出α粒子而转变为另一种核的过程叫做α衰变。对于天然放射性同位素而言，α衰变是重核的特征，只有质量数$A>140$的原子核才能发生α衰变。特别是原子序数$Z>82$和质量数$A>209$的放射性同位素，则以α衰变方式为主。α粒子由两个质子和两个中子组成，实际上就是^4_2He。因此，凡是经过α衰变后形成的子体，其原子序数（即质子数）比母体减少2，质量数减少4，如表1.1。于是子体元素在周期表中应位于

表 1.1 放射性衰变时母体与子体的关系

衰变类型	同位素	原子序数（质子数）	中子数	质量数
α	母体	Z	N	$Z+N=A$
	子体	$Z-2$	$N-2$	$Z-2+N-2=A-4$
β^-	母体	Z	N	$Z+N=A$
	子体	$Z+1$	$N-1$	$Z+1+N-1=A$
β^+和ε①	母体	Z	N	$Z+N=A$
	子体	$Z-1$	$N+1$	$Z-1+N+1=A$

① 代表轨道电子俘获

母体元素的左邻第二格。例如，$^{147}_{62}Sm \rightarrow ^{143}_{60}Nd + ^{4}_{2}He$。其表达通式如下：

$$^{A}_{Z}X \rightarrow ^{A-4}_{Z-2}Y + ^{4}_{2}He + Q \qquad (1.1)$$

式中X和Y分别表示母体和子体，$^{4}_{2}He$是α粒子，Q是总衰变能。整个衰变过程保持电荷、质量和能量守恒。

2．β衰变

原子核自发地放射出β粒子的过程称为β衰变。β粒子包括负电子和正电子。因此，β衰变可分为：放出负电子的β^-衰变和放出正电子的β^+衰变。在β衰变中，子体与母体的质量数相同，只是核电荷数（即原子序数）相差1。对于β^-衰变，子体比母体增多一个核电荷；对于β^+衰变，子体比母体减少一个核电荷。见表1.1。因此，经β^-衰变后形成的子体元素在周期表中位于母体元素的右邻一格，例如$^{87}_{37}Rb \rightarrow ^{87}_{38}Sr + e^-$；$\beta^+$衰变后产生的子体元素则位于母体元素的左邻一格，例如$^{14}_{8}O \rightarrow ^{14}_{7}N + e^+$。$\beta$衰变的通式可以写成：

$$\beta^-\text{衰变} \quad ^{A}_{Z}X \longrightarrow ^{A}_{Z+1}Y + e^- + \bar{\nu} + Q \qquad (1.2)$$

$$\beta^+\text{衰变} \quad ^{A}_{Z}X \longrightarrow ^{A}_{Z-1}Y + e^+ + \nu + Q \qquad (1.3)$$

式中X表示母体，Y表示子体，e^-和e^+分别为负电子和正电子，ν和$\bar{\nu}$分别是中微子和反中微子，Q代表总衰变能。中微子是一种电中性粒子，质量小得几乎为零。

β衰变的本质在于衰变过程中原子核内一个中子转变为一个质子或者一个质子转变成一个中子。对β^-衰变来说是$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$，对$\beta^+$衰变而言为$p \rightarrow n + e^+ + \nu$。应该指出，$\beta^+$射线主要在人工放射性同位素中观察到。天然放射性同位素中β^+衰变的比率是极小的，例如$^{40}_{19}K \rightarrow ^{40}_{18}Ar + e^+$，其分支比仅为$1.03 \times 10^{-3}\%$。所以，天然放射性同位素的$\beta$衰变实际上都是指$\beta^-$衰变。

3．γ衰变

γ射线是从原子核内部自发放出的一种电磁辐射，它一般是伴随α或β射线产生的，γ辐射的一个量子即为一个光子。α衰变和β衰变所形成的子体往往处于激发态，激发态是不稳定的，它要退激到基态。原子核通过发射γ光子从能量较高的激发态跃迁到较低能态（激发态或基态）的过程，称为γ跃迁或γ衰变。γ衰变的半衰期一般很短，大多在10^{-4}至10^{-10} s之间。少数原子核激发态的寿命较长，甚至可达数年。半衰期比较长的γ衰变称为同质异能跃迁。γ衰变与α或β衰变不同，它不会导致同位素的核电荷数和质量数的变化。因此，γ衰变的子体和母体是同一种同位素，只是原子核的内部能量状态不同而已。

4．轨道电子俘获

原子核从核外电子壳层中俘获一个轨道电子的过程称为轨道电子俘获。通常最容易俘获K层电子，叫做K俘获。电子俘获可以形象化地看作核内一个质子与一个核外电子之间发生反应生成一个中子和一个中微子。因此，电子俘获后形成的子体相对于其母体，核电荷数减少1，而质量数不变。例如$^{40}_{19}K+e^{-}\rightarrow{}^{40}_{18}Ar$。轨道电子俘获的表达通式是：

$$^{A}_{Z}X+e^{-}\longrightarrow{}_{Z-1}{}^{A}Y+\nu+Q \qquad (1.4)$$

显然，对于某个母体，电子俘获与β^{+}衰变的子体是相同的，见表1.1。凡是能发生β^{+}衰变的同位素都可发生轨道电子俘获，但能发生轨道电子俘获的同位素不一定能发生β^{+}衰变。这主要取决于能量，当能量满足β^{+}衰变的条件时，轨道电子俘获和β^{+}衰变可同时有一定的几率发生。

5．核裂变

重核分裂成两个或几个中等质量的碎片，同时放出中子和能量的过程称为原子核裂变。将重核分裂成两个碎片的称为二分裂变，分裂成三个或四个碎片的情形分别称为三分裂变和四分裂变。三分裂变比二分裂变罕见，两者出现的几率之比是3:1000，四分裂变极少见。核裂变有自发和诱发两种。

自发裂变是原子核在没有外来粒子轰击的情形下自行发生的核裂变。对于自发裂变，同样也可以用半衰期来衡量裂变发生的难易程度。原子核在裂变过程中，核的数目减少到原来的一半所需要的时间称为裂变半衰期。半衰期愈长，意味着自发裂变愈不容易发生。

原子核发生自发裂变的必要条件是有能量放出和具有一定大小的裂变几率。实验发现只有重核才能自发裂变。

自然界的自发裂变仅见于铀和钍的同位素。凡是能自发裂变的核通常还具有α放射性，这两种不同方式的衰变是重核分支衰变的特点。对于铀和钍自发裂变的分支比很小，比起α衰变几乎可以忽略。但对于实验室中人工合成的某些铀后元素来说，自发裂变可以是主要的衰变方式，如^{254}Cf的自发裂变分支比是99.7%。自然界重核的自发裂变半衰期都比较长。

诱发裂变是指重原子核在外来粒子轰击下发生的裂变。它可以当作一种核反应过程来看待。现已知，用中子、质子、氘、α粒子和γ射线，轰击铀和钍的同位素都可以导致诱发裂变。在诱发裂变中，中子诱发的裂变最为重要，如热中子诱发裂变和快中子诱发裂变。诱发裂变几率的大小由裂变截面表示，裂变截面代表单位面积有一个靶核时，入射一个粒子发生核裂变的几率，能用实验测定出。在中子诱发的裂变中，裂变过程有中子发射，这些中子又可以引起另外的裂变事件，从而使裂变持续不断进行下去，这样的反应过程称为链式反应。实验结果证明了每一裂变事件伴随着平均2—4个中子。^{235}U和^{239}Pu都可以作为链式反应的核燃料。

三、放射性衰变定律

对于任何放射性同位素，其原有的数量将随时间的推移变得愈来愈少；另一方面，放射成因稳定同位素的数量则不断增多。实验证明，在极短的时间间隔t到$t+\Delta t$内，放射性母体原子数N的变化ΔN与这时的原子数N和这段时间Δt成正比，即$\Delta N\propto -N\Delta t$，写成等式：

$$-\frac{\Delta N}{\Delta t}=\lambda N \tag{1.5}$$

式中λ是衰变常数，负号表示原子数随时间不断减少。在Δt很小的情况下，(1.5)式可写成微分方程

$$-\frac{dN}{dt}=\lambda N \tag{1.6}$$

式中$-dN/dt$是放射性同位素的衰变率，也就是单位时间内衰变掉的放射性母体原子数。

设$t=0$时放射性母体的初始原子数为N_0，衰变进行到时间t时剩下的未衰变母体的原子数为N，对(1.6)式积分：

$$\int_{N_0}^{N}\frac{dN}{N}=-\lambda\int_0^t dt \tag{1.7}$$

得到

$$\ln N-\ln N_0=-\lambda t \tag{1.8}$$

这是以$\ln N$为纵坐标，时间t为横坐标图中的一直线方程，直线的斜率为$-\lambda$。将(1.8)式化为指数形式，则得

$$N=N_0\,e^{-\lambda t} \tag{1.9}$$

(1.9)式表明，任何放射性同位素随时间按指数规律而衰减。这就是放射性衰变定律。

衰变常数λ与时间是倒数关系，它的大小决定了衰变的快慢。由(1.6)得

$$\lambda=-\frac{dN/N}{dt} \tag{1.10}$$

式中$-dN/N$表示每个原子核的衰变几率，因而衰变常数的物理意义就是在单位时间内每个原子核的衰变几率。这意味着，每一个原子核到底何时衰变，完全是偶然的；但就大量原子核作为整体来说，其衰变则表现为(1.9)式所示的必然性规律。

原子核衰变的快慢，除用衰变常数λ以外，还常用半衰期$T_{1/2}$和平均寿命τ表示。

按半衰期的定义，当$t=T_{1/2}$时，$N=\frac{1}{2}N_0$，将这些数值代入(1.9)式，得

$$T_{1/2}=\frac{\ln 2}{\lambda}=\frac{0.693}{\lambda} \tag{1.11}$$

可见，$T_{1/2}$与λ成反比。λ越大，表示放射性衰减得越快，自然它的半衰期就越短。

平均寿命τ是指放射性原子核平均生存的时间。对大量放射性原子核而言，有的先衰变，有的后衰变，其寿命长短不同，从$t=0$到$t=\infty$都有可能衰变。平均寿命可用下式表示

$$\tau=\frac{1}{N_0}\int_0^{\infty}t(-dN) \tag{1.12}$$

利用(1.6)和(1.9)两式，求得

$$\tau=\frac{1}{N_0}\int_0^{\infty}t\lambda N dt=\lambda\int_0^{\infty}te^{-\lambda t}dt=\frac{1}{\lambda} \tag{1.13}$$

可见平均寿命与衰变常数是倒数关系。这样，λ、$T_{1/2}$和τ这三个量之间的关系是：

$$T_{1/2}=\ln 2/\lambda=\tau\ln 2=0.693\tau \tag{1.14}$$

在同位素地球化学中一般采用半衰期来描述放射性衰变，因为它比平均寿命更易于理解。

在放射性母体直接衰变为一种稳定子体的情况下，假定 $t=0$ 时不存在子体，并且从初始以来母体和子体没有得失。这样，在任何时刻 t 由母体衰变的子体原子数为

$$D^*=N_0-N \tag{1.15}$$

N_0和N分别是 $t=0$ 和 t 时母体的原子数。将式（1.9）代入（1.15）式，得

$$D^*=N_0(1-e^{-\lambda t}) \tag{1.16}$$

该式给出了 $t=0$ 时放射性母体的初始原子数 N_0 与经过时间 t 后形成的稳定子体原子数D^*之间的关系。这就是放射成因稳定子体随衰变进行而呈指数增长的基本公式。如图 1.1 表示单衰变过程中母体和稳定子体原子数随时间变化的曲线。

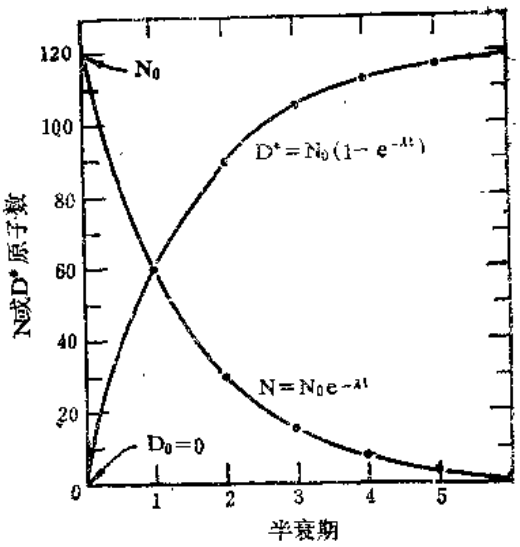


图 1.1 放射性母体衰减和稳定子体增长的变化曲线
（据 G. Faure, 1977）

若初始（$t=0$）时母体有 120个原子（$N_0=120$），而不存在子体的原子（$D_0=0$），则每经过一个半衰期，母体的原子数就减少一半，即按60、30、15……$2^{-n}\cdot N_0$ 的规律衰减；放射成因子体的原子数则随着一个接一个半衰期后，从零增长到60、90、105……$(1-2^{-n})\times N_0$。最后，若$t\to\infty$，则$N\to 0$，$D^*\to N_0$。实际上，当$t=10T_{1/2}$时，即经过 10 个半衰期的衰变之后，母体原子数可视为衰变完了，子体趋于 N_0。由此可见，放射性同位素的衰变速率不是常数，而是随时间呈指数减小。

在研究岩石和矿物放射性的实际工作中，利用放射成因子体的原子数D^*与仍存在的母体原子数N之间的关系更为方便些。由（1.9）式得：

$$N_0=Ne^{\lambda t} \tag{1.17}$$

代入（1.15）式，即

$$D^*=N\,(e^{\lambda t}-1) \tag{1.18}$$

在一般情况下，衰变体系中存在的子体原子总数为：

$$D=D_0+D^* \tag{1.19}$$

式中D_0是初始（$t=0$）时体系中已存在的稳定子体原子数，D^*是因母体衰变而产生的子体原子数。所以

$$D=D_0+N\,(e^{\lambda t}-1) \tag{1.20}$$

这就是根据放射性母体衰变为稳定子体的规律来测定岩石、矿物年龄的基本公式。式中D和N是可测定的，D_0是常数。因此由（1.20）式解出 t：

$$t=\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{D-D_0}{N}+1\right)=\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{D^*}{N}+1\right) \tag{1.21}$$

（1.9）式所描述的是放射性同位素的原子数随时间的衰减，但往往测量放射性原子数不便，而易于测定的是单位时间内的衰变次数，即放射性同位素的衰变率$-dN/dt$，或

叫做放射性活度，也就是任何时刻 t 的衰变率 λN：

$$A \equiv -\frac{dN}{dt} = \lambda N \tag{1.22}$$

这个量可以通过测量射线的数目来决定。放射性活度的国际单位是贝可勒尔，符号为 Bq，或表示为 s^{-1}，意指每秒一次衰变。据（1.22）式，可将（1.9）式写为

$$A = A_0 \, e^{-\lambda t} \tag{1.23}$$

式中 $A_0 = \lambda N_0$，是 $t=0$ 时母体的初始放射性活度，A 是任何时刻 t 时母体的放射性活度。可见放射性活度和放射性原子数目具有同样的指数衰减规律。

由上述可知，不管放射原子核的衰变方式如何，它的衰减规律都服从于（1.9）式。

按衰变常数的物理意义，总 λ 应当是相应于各种衰变方式的部分衰变常数 λ_i 之和：

$$\lambda = \sum_i \lambda_i \tag{1.24}$$

第 i 种分支衰变的部分放射性活度为

$$A_i = \lambda_i N = \lambda_i N_0 \, e^{-\lambda t} \tag{1.25}$$

总放射性活度为

$$A = \sum A_i = \lambda N = \lambda N_0 \, e^{-\lambda t} \tag{1.26}$$

可见部分放射性活度，在任何时候都与总放射性活度成正比，并且部分放射性活度随时间也是按 $e^{-\lambda t}$ 衰减，而不是按 $e^{-\lambda_i t}$ 衰减。

第 i 种分支衰变的部分放射性活度与总放射性活度之比，称为衰变的分支比，用 R_i 表示。由（1.25）和（1.26）式，分支比可表示为：

$$R_i = \frac{A_i}{A} = \frac{\lambda_i}{\lambda} \tag{1.27}$$

对放射成因子体的原子数而言，总的 D^* 应当是相应于各种衰变方式所产生的部分子体原子数 D_i^* 之和：

$$D^* = \sum D_i^* \tag{1.28}$$

按放射性活度的定义，应有：

$$\frac{A_i}{A} = \frac{D_i^*}{D^*} \tag{1.29}$$

利用（1.18）和（1.27）式，可将（1.29）式写成

$$D_i^* = R_i D^* = \frac{\lambda_i}{\lambda} N (e^{\lambda t} - 1) \tag{1.30}$$

这是分支衰变情况下，根据其中任一分支的衰变来测定年龄的基本公式。

四、连续衰变规律和放射性平衡

在连续衰变系列中，任何一种放射性同位素被分离出来单独存在时，它的衰变都满足（1.9）式的指数衰减定律。但是它们连在一起的衰变情况却要复杂得多。

1．连续衰变规律

首先考虑母体 N 衰变为子体 N_1，然后又衰变为第二代子体 N_2 的情况，即 $N \rightarrow N_1 \rightarrow N_2$，研究它们的原子数和放射性活度随时间的变化规律。设 N、N_1、N_2 的衰变常数分别为 λ、λ_1、λ_2；任何时刻 t 时它们的原子数分别为 N、N_1、N_2，相应的放射性活度为 A、A_1、A_2；

在 $t=0$ 时，只有母体，其原子数和放射性活度分别为 N_0 和 A_0，而不存在任何子体，即 $N_1^0=N_2^0=0$。

显然，母体的衰变率是 $-dN/dt=\lambda N$，N 和 A 随时间的变化仍然服从指数衰减规律，即有 $N=N_0\,e^{-\lambda t}$ 和 $A=A_0\,e^{-\lambda t}$。

关于第一代子体，N_1 的变化率等于 N 的衰变率与 N_1 自身衰变率之差：

$$\frac{dN_1}{dt}=\lambda N-\lambda_1 N_1 \tag{1.31}$$

把 $N=N_0e^{-\lambda t}$ 代入上式得：

$$\frac{dN_1}{dt}+\lambda_1 N_1=\lambda N_0\,e^{-\lambda t} \tag{1.32}$$

这是个一阶线性微分方程。可将 $e^{\lambda_1 t}$ 乘此式两端后再积分，解出

$$N_1=\frac{\lambda}{\lambda_1-\lambda}N_0(\,e^{-\lambda t}-e^{-\lambda_1 t}\,) \tag{1.33}$$

这就是第一代子体的原子数随时间变化的规律（若体系开始时就有该子体存在，那么上式的右端还需加上 $N_1^0e^{-\lambda_1 t}$ 这一项），也可以用相应的放射性活度来表示：

$$A_1=\frac{\lambda_1}{\lambda_1-\lambda}A_0(e^{-\lambda t}-e^{-\lambda_1 t}\,) \tag{1.34}$$

关于第二代子体，如果它也是放射性的，则有

$$\frac{dN_2}{dt}=\lambda_1 N_1-\lambda_2 N_2 \tag{1.35}$$

把（1.33）式代入上式，并解此微分方程，可得

$$N_2=\frac{\lambda\lambda_1 N_0e^{-\lambda t}}{(\lambda_1-\lambda)(\lambda_2-\lambda)}+\frac{\lambda\lambda_1 N_0e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda-\lambda_1)(\lambda_2-\lambda_1)}+\frac{\lambda\lambda_1 N_0e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda-\lambda_2)(\lambda_1-\lambda_2)} \tag{1.36}$$

放射性活度为

$$A_2=\frac{\lambda_1\lambda_2 A_0e^{-\lambda t}}{(\lambda_1-\lambda)(\lambda_2-\lambda)}+\frac{\lambda_1\lambda_2 A_0e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda-\lambda_1)(\lambda_2-\lambda_1)}+\frac{\lambda_1\lambda_2 A_0e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda-\lambda_2)(\lambda_1-\lambda_2)} \tag{1.37}$$

如果第二代子体是稳定的，即 $\lambda_2=0$，则式（1.36）便简化为：

$$N_2=N_0\left(1+\frac{\lambda e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_1-\lambda}-\frac{\lambda_1 e^{-\lambda t}}{\lambda_1-\lambda}\right) \tag{1.38}$$

对于连续衰变系列 $N\to N_1\to N_2\to\cdots N_n\to D^*$，在 $N_1^0=N_2^0=\cdots=N_n^0=0$ 的条件下，同理可得任何一个放射性中间子体的原子数和放射性活度随时间的变化关系：

$$N_n=\lambda N_0(he^{-\lambda t}+h_1\,e^{-\lambda_1 t}+h_2\,e^{-\lambda_2 t}+\cdots h_n\,e^{-\lambda_n t}\,) \tag{1.39}$$

$$A_n=\lambda_n A_0(he^{-\lambda t}+h_1\,e^{-\lambda_1 t}+h_2\,e^{-\lambda_2 t}+\cdots h_n e^{-\lambda_n t}\,) \tag{1.40}$$

其中：

$$h=\frac{\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_{n-1}}{(\lambda_1-\lambda)(\lambda_2-\lambda)\cdots(\lambda_n-\lambda)},$$

$$h_1=\frac{\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_{n-1}}{(\lambda-\lambda_1)(\lambda_2-\lambda_1)\cdots(\lambda_n-\lambda_1)},$$

……

$$h_n=\frac{\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_{n-1}}{(\lambda-\lambda_n)(\lambda_1-\lambda_n)\cdots(\lambda_{n-1}-\lambda_n)}$$

综上所述，连续衰变系列中任一中间子体的衰变规律不再是简单的指数衰减了，它们随时间的变化不仅与本身的衰变常数有关，而且与前面所有的放射性同位素（包括母体）的衰变常数都有关。只要知道各个放射体的衰变常数和母体的初始原子数或放射性活度，就可以利用（1.39）和（1.40）式算出任一子体在 t 时的原子数和放射性活度。母体的衰变仍然服从指数衰减规律。

2．放射性平衡

当时间足够长时，衰变系列中第一代子体的变化只取决于母体及其自身的衰变常数，按 λ 和 λ_1 的相对大小不同，分三种情况：

（1）$\lambda<\lambda_1$。根据（1.33）式，并将（1.9）式代入后，得到

$$N_1=\frac{\lambda}{\lambda_1-\lambda}N\left[1-e^{(\lambda-\lambda_1)t}\right] \tag{1.41}$$

由于 $\lambda<\lambda_1$，当 t 足够大时，有 $e^{(\lambda-\lambda_1)t}\ll 1$，故此时（1.41）式成为：

$$N_1=\frac{\lambda}{\lambda_1-\lambda}N \text{ 或 } \frac{N_1}{N}=\frac{\lambda}{\lambda_1-\lambda} \tag{1.42}$$

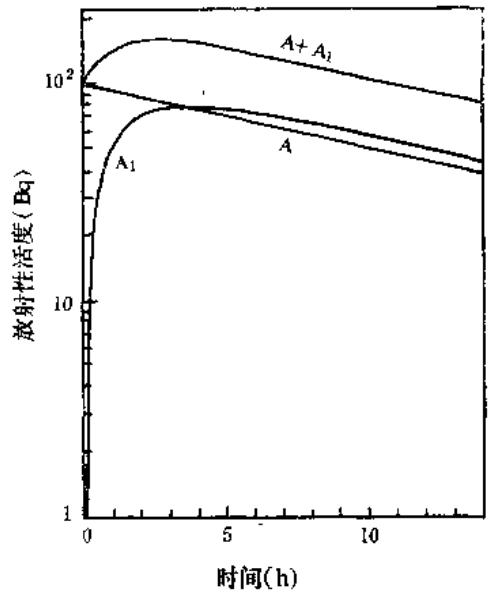


图 1.2 暂时平衡（$\lambda<\lambda_1$）
（据卢希庭，1981，经修改）

第一代子体与母体的放射性活度关系为

$$A_1=\frac{\lambda_1}{\lambda_1-\lambda}A \text{ 或 } \frac{A_1}{A}=\frac{\lambda_1}{\lambda_1-\lambda} \tag{1.43}$$

由（1.42）和（1.43）式可见，当时间足够长时，第一代子体与母体的原子数或放射性活度之比为一固定值，这叫暂时平衡。当出现暂时平衡后，子体的变化也将按母体的半衰期 $T_{1/2}$ 衰减。图1.2表示 $\lambda<\lambda_1$ 时，第一代子体（设半衰期 $T_1=1h$）的放射性活度 A_1 和母体（设 $T_{1/2}=10h$）的活度 A 随时间的变化，同时显示了母子体的总活度 $A+A_1$ 的变化。由图中的曲线看到，A 呈指数衰减；A_1 最初随时间而增长，达到某一极大值后，即按母体的半衰期而减少。A_1 获得极大值的时间 t_m 可由下式求出：

$$\left.\frac{dA_1}{dt}\right|_{t=t_m}=0 \tag{1.44}$$

将（1.34）式对 t 微分而得到：

$$\frac{dA_1}{dt}=\frac{\lambda\lambda_1A_0e^{-\lambda t}}{\lambda_1-\lambda}-\frac{\lambda_1^2A_0\ e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_1-\lambda} \tag{1.45}$$

由（1.44）和（1.45）式，得：

$$\lambda e^{-\lambda t_m}=\lambda_1\ e^{-\lambda_1 t_m}$$

$$t_m=\frac{1}{\lambda_1-\lambda}\ln\frac{\lambda_1}{\lambda} \tag{1.46}$$

把（1.46）式代入（1.23）和（1.34）式，则有：

$$A(t_m)=A_1(t_m)=A_0\left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^{\frac{\lambda}{\lambda_1-\lambda}} \tag{1.47}$$

也可写成：

$$N(t_m)=\frac{\lambda_1}{\lambda}N_1(t_m)=N_0\left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^{\frac{\lambda}{\lambda_1-\lambda}} \tag{1.48}$$

（1.47）式表明，$t=t_m$时，母体与第一代子体的放射性活度相等，如图1.2所示，此时曲线A和曲线A_1相交；$t<t_m$时，$A_1<A$；$t>t_m$时，$A_1>A$。

对于其余各代子体，只要$\lambda<\lambda_1$、$\lambda<\lambda_2$、……$\lambda<\lambda_n$，则当时间足够长时，（1.39）和（1.40）式就成为：

$$\frac{N_n}{N}=\frac{\lambda\lambda_1\cdots\lambda_{n-1}}{(\lambda_1-\lambda)(\lambda_2-\lambda)\cdots(\lambda_n-\lambda)} \tag{1.49}$$

$$\frac{A_n}{A}=\frac{\lambda_1\lambda_2\cdots\lambda_n}{(\lambda_1-\lambda)(\lambda_2-\lambda)\cdots(\lambda_n-\lambda)} \tag{1.50}$$

所以，

$$\frac{N_n}{N_{n-1}}=\frac{\lambda_{n-1}}{\lambda_n-\lambda}\text{或}\frac{A_n}{A_{n-1}}=\frac{\lambda_n}{\lambda_n-\lambda} \tag{1.51}$$

显然，第一代子体与母体达到暂时平衡时其衰变常数变成了λ，因而第二代子体也必然会与第一代子体及母体达到平衡；如此类推，整个衰变系列都会达到暂时平衡，即各放射体原子数或活度之比不随时间变化，各个子体都按母体的半衰期而衰减。

（2）$\lambda\ll\lambda_1$。此时有$\lambda_1-\lambda\approx\lambda_1$，当$t$相当大时，可把（1.42）式简化为：

$$N_1=\frac{\lambda}{\lambda_1}N\text{或}\frac{N_1}{N}=\frac{\lambda}{\lambda_1} \tag{1.52}$$

即

$$\lambda N=\lambda_1 N_1 \quad\text{或}\quad A=A_1 \tag{1.53}$$

这就出现了长期平衡。就是说，当时间相当长时，第一代子体的原子数和放射性活度达到饱和，并且从此时起子体的衰变率等于其母体的衰变率，即子体和母体的放射性活度相等。图1.3表示$\lambda\ll\lambda_1$时出现长期平衡的情况，母体（设半衰期$T_{1/2}=1000$h）的A随时间很缓慢地呈指数衰减；第一代子体（$T_1=1$h）的A_1最初随时间而增加，然后达到某一饱和值，自此时起子体与母体的活度相等。所以，长期平衡时的总活度为母体活度的两倍。A_1获得饱和值的时间可由（1.46）式推导出：

$$t_m=\frac{1}{\lambda_1}\ln\frac{\lambda_1}{\lambda}=\frac{T_1}{\log 2}\log\frac{T_{1/2}}{T_1} \tag{1.54}$$

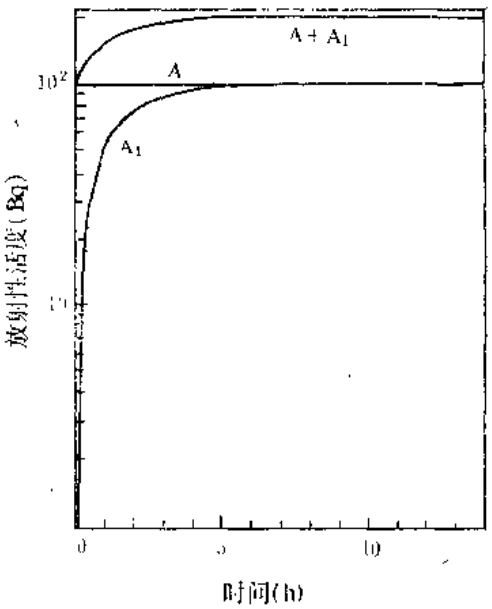


图 1.3 长期平衡（$\lambda\ll\lambda_1$）
（出处同上图）

所以，$t\geqslant t_m$时，即达到长期平衡后，母体和子体的放射性活度相等，此时曲线A与A_1重合；$t<t_m$时，$A_1<A$（见图1.3）。

由于$\lambda \ll \lambda_1$或$T_{1/2} \gg T_1$，当$t=t_m$时（通常$t_m \geqslant 10T_1$），从（1.47）式可知，$A=A_1 \approx A_0$。其实当$t=10T_1$时，从（1.23）和（1.34）式计算出$A \approx A_1 \approx A_0$，就可以认为子体与母体间达到长期平衡。

对于其余各代子体，只要$\lambda \ll \lambda_1$、$\lambda \ll \lambda_2$、……$\lambda \ll \lambda_n$，则在相当长时间以后（$t \geqslant 10T$，T为衰变系列中寿命最长的中间子体的半衰期），整个系列必然会达到长期平衡，即各个放射体的衰变率或放射性活度彼此相等：

$$\lambda N = \lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \cdots \lambda_n N_n \text{ 或}$$

$$A = A_1 = A_2 = \cdots A_n \tag{1.55}$$

当长期平衡建立起来后，放射体间的衰变率或活度之比为1，任一放射性子体的原子数将是：

$$N_n = \frac{\lambda}{\lambda_n} N \tag{1.56}$$

在长期平衡条件下，任何时候任一不稳定子体的增长率都等于它自身的衰变率，即所有中间子体的放射性活度都等于母体的活度，它们均按母体的半衰期呈指数衰减。这样，处于系列末端的放射成因稳定子体的增长率，就应等于该系列母体的衰变率。

若设某系列中衰变形成的最终子体的原子数为D^*，则

$$D^* = N_0 - N - N_1 - \cdots - N_n \tag{1.57}$$

从（1.56）式可知，在长期平衡时，有$N_1 = \lambda N/\lambda_1$、$N_2 = \lambda N/\lambda_2$、……$N_n = \lambda N/\lambda_n$等，因此

$$D^* = N_0 - N\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_1} - \frac{\lambda}{\lambda_2} - \cdots - \frac{\lambda}{\lambda_n}\right) \tag{1.58}$$

由于λ/λ_1、λ/λ_2、……λ/λ_n等比值均远远小于1，因而：

$$D^* = N_0 - N = N(e^{\lambda t} - 1) \tag{1.59}$$

此式与（1.18）式完全一样，说明在长期平衡条件下的任何时刻，连续衰变系列中，由于衰变而积累起来的放射成因稳定子体的原子数仅与母体的衰变常数和母体在那时所存在的原子数有关，而与任何中间子体的衰变常数和原子数无关。所以，这种情况可以按母体直接衰变成稳定子体的单衰变来处理。

（3）$\lambda > \lambda_1$。根据（1.33）式，有

$$N_1 = \frac{\lambda}{\lambda - \lambda_1} N_0 e^{-\lambda_1 t} \left[1 - e^{(\lambda_1 - \lambda)t}\right] \tag{1.60}$$

由于$\lambda > \lambda_1$，当t足够大时，有$e^{(\lambda_1 - \lambda)t} \ll 1$，则此时（1.60）式成为：

$$N_1 = \frac{\lambda}{\lambda - \lambda_1} N_0 e^{-\lambda_1 t} \text{ 或} A_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda - \lambda_1} A_0 e^{-\lambda_1 t} \tag{1.61}$$

可见时间足够长时，母体几乎全部转变为子体，而第一代子体则按自身的半衰期呈指数规律衰减。这种情况，不可能出现子体与母体间的任何平衡。图1.4表示$\lambda > \lambda_1$时母体（设$T_{1/2} = 1\text{h}$）和第一代子体（$T_1 = 10\text{h}$）的放射性活度随时间的变化，A按指数衰减规律较快地衰减至近于零；A_1最初随时间而增长，达到某一极大值后，即按自身的半衰期而减少。A_1获得极大值的时间t_m可以按（1.46）式求出。

对于整个衰变系列，只要$\lambda>\lambda_1$、$\lambda>\lambda_2$、……$\lambda>\lambda_n$，则在时间足够长以后，母体以及半衰期最长（衰变常数最小）中间子体之前的所有子体都几乎衰变完，只剩下该子体及其后面的放射体。此时，可以把这个最长半衰期的子体视为新母体，它与其后的子体之间会达到暂时平衡或长期平衡，并且均按最长半衰期的指数规律衰减。

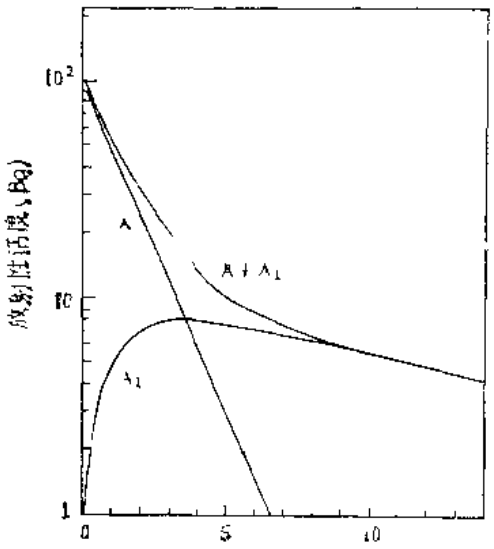


图 1.4 不平衡（$\lambda>\lambda_1$）
（出处同上图）

第二节 天然放射性同位素及其计时原理

地球中元素的同位素均有其产生、演化的过程。一般物理、化学因素只能引起地球中元素迁移、分散与富集，而核转变不仅改变地球元素的丰度，并且使其同位素组成发生变异。地球物质中的核转变中有放射性衰变、重核裂变和各种类型的核反应，这些过程使一些同位素增多或减少，从而导致了地球的化学成分和同位素组成发生缓慢而长期的变化。当然，地球与宇宙空间的物质交换，也会使地球的元素丰度及其同位素组成产生变异。据计算，现今地球与3.5×10^9年前的地球相比较，由核转变而引起的地球化学成份的更新约为6.5×10^{21}g，而地壳的整个质量约2.856×10^{25}g，因此约相当于更换了地壳全部物质的0.023%。

一、天然核衰变

1．天然放射性同位素

已知67种天然放射性同位素，其中21种（$Z<79$）具有单衰变，其余46种属于重元素（$Z>79$）组成的三个衰变系列。

表1.2列出了单衰变的天然放射性同位素，按其成因可分为两类。① 短寿命的，如^3H和^{14}C，是由于宇宙射线产生的中子与大气中^{14}N相互作用生成的。^3H的产率是0.12atom/$cm^2\cdot s$（即每秒钟每平方厘米产生的原子），^{14}C的产率为10kg/a，尽管它们在水圈和地壳中的丰度很低，但许多天然物质中仍积累了一定的数量。这两种宇宙成因放射性同位素一旦形成之后，又很快地以β^-发射方式进行衰变，分别转变为稳定的^3He和^{14}N。②长寿命的，如表1.2中原子序数自19至78的同位素，半衰期均在10^9年以上，是地球形成时乃至核合成以来就已存在的放射性同位素。这些长寿命同位素中，当$Z<60$时，偶-奇型的^{123}Te是电子俘获衰变体，奇-偶型的^{87}Rb和^{115}In是β^-衰变体，奇-奇型的^{40}K、^{50}V和^{138}La是兼有β^-发射和电子俘获的分支衰变体，偶-奇型的^{113}Cd是比较特殊的，发射β^-粒子；在$Z\geqslant60$情况下，3种奇序同位素是β衰变体，而9种偶序同位素都是α衰变体。由于地球年龄大约为4.6×10^9a，因此半衰期大于10^{13}a的那些同位素可以当作稳定同位素来看待。这样，只有^{40}K、^{87}Rb、^{138}La、^{147}Sm、^{176}Lu、^{187}Re和^{190}Pt等在同位素地质年代学上有重要意义。它们的半衰期接近或稍大于地球和太阳系的年龄。其实，$^{156}Dy\rightarrow^{152}Gd\rightarrow^{148}Sm\rightarrow^{144}Nd\rightarrow^{140}Ce$和$^{190}Pt\rightarrow^{186}Os\rightarrow^{182}W$是两列$\alpha$衰变链，但由于它们的半衰期极长，所以没有

表 1.2 单衰变的天然放射性同位素①

同位素	相对丰度(%)	半衰期(a)	衰变方式	产物
$^{3}_{1}H$	10^{-18}	12.33	β^-	$^{3}_{2}He$
$^{14}_{6}C$	10^{-12}	5730	β^-	$^{14}_{7}N$
$^{40}_{19}K$	0.01167	1.250×10^{9}	β^- (89.33%)	$^{40}_{20}Ca$
			ε (10.67%)	$^{40}_{18}Ar$
$^{50}_{23}V$	0.250	6×10^{15}	β^- (~30%)	$^{50}_{24}Cr$
			ε (~70%)	$^{50}_{22}Ti$
$^{87}_{37}Rb$	27.8346	4.88×10^{10}	β^-	$^{87}_{38}Sr$
$^{113}_{48}Cd$	12.22	9×10^{15}	β^-	$^{113}_{49}In$
$^{115}_{49}In$	95.7	5.1×10^{14}	β^-	$^{115}_{50}Sn$
$^{123}_{52}Te$	0.908	1.2×10^{13}	ε	$^{123}_{51}Sb$
$^{138}_{57}La$	0.09	0.94×10^{11}	β^-(32%)	$^{138}_{58}Ce$
			ε (68%)	$^{138}_{56}Ba$
$^{144}_{60}Nd$	23.80	2.1×10^{15}	α	$^{140}_{58}Ce$
$^{147}_{62}Sm$	15.1	1.060×10^{11}	α	$^{143}_{60}Nd$
$^{148}_{62}Sm$	11.3	8×10^{15}	α	$^{144}_{60}Nd$
$^{149}_{62}Sm$	13.9	$>10^{16}$	α	$^{145}_{60}Nd$
$^{152}_{64}Gd$	0.20	1.1×10^{14}	α	$^{148}_{62}Sm$
$^{156}_{66}Dy$	0.06	2×10^{14}	α	$^{152}_{64}Gd$
$^{176}_{71}Lu$	2.61	3.5×10^{10}	β^-	$^{176}_{72}Hf$
$^{174}_{72}Hf$	0.16	2.0×10^{15}	α	$^{170}_{70}Yb$
$^{180}_{73}Ta$	0.0123	$\geq1\times10^{12}$	β^-	$^{180}_{74}W$
			ε	$^{180}_{72}Hf$
$^{187}_{75}Re$	62.60	4.3×10^{10}	β^-	$^{187}_{76}Os$
$^{186}_{76}Os$	1.58	2×10^{15}	α	$^{182}_{74}W$
$^{190}_{78}Pt$	0.013	6×10^{11}	α	$^{186}_{76}Os$

① 除了^{3}H和^{14}C外，表中没有包括数目众多的痕量天然放射性同位素。

表 1.3 放射性系列的一般特征

放射系列	母体	相对丰度(%)	半衰期(a)	衰变方式	中间子体数目	最终产物
镎系(4n+1)	$^{237}_{93}Np$	—	2.14×10^{6}	$7\alpha,4\beta^-$	11	$^{209}_{83}Bi$
铀系(4n+2)	$^{238}_{92}U$	99.275	4.4683×10^{9}	$8\alpha,6\beta^-$	18	$^{206}_{82}Pb$
锕铀系(4n+3)	$^{235}_{92}U$	0.720	7.0381×10^{8}	$7\alpha,4\beta^-$	15	$^{207}_{82}Pb$
钍系(4n)	$^{232}_{90}Th$	100	1.401×10^{10}	$6\alpha,4\beta^-$	10	$^{208}_{82}Pb$

实际地质意义。此外，自然界还有三个双 β^- 衰变体：^{82}Se、^{128}Te 和 ^{130}Te，它们一次发射出两个 β^- 粒子，直接衰变成 ^{82}Kr、^{128}Xe 和 ^{130}Xe，也可以用来计时。

连续衰变系列通称放射系列。三个天然放射系列分别是铀系、锕铀系和钍系，它们包括了原子序数为80至92的总共46种放射性同位素。此外，还有一个人工放射系列，叫镎系。这四个放射系列的基本特征如表1.3。

三个天然放射系列的衰变过程如图1.5，图 1.6，图 1.7。其中大多数同位素具有 α 放射性，少数具有 β^- 放射性，一般都伴随有 γ 辐射。

铀系从 ^{238}U 开始，经过14次连续衰变，最后到稳定同位素 ^{206}Pb。该系列成员的质量数都是 4 的整倍数加 2，所以铀系也叫4n－2系。母体 ^{238}U 的半衰期为 4.4683×10^9a，寿命最长的中间子体是 ^{234}U，半衰期为 2.48×10^5a。因此，铀系建立起长期平衡所需的时间是几

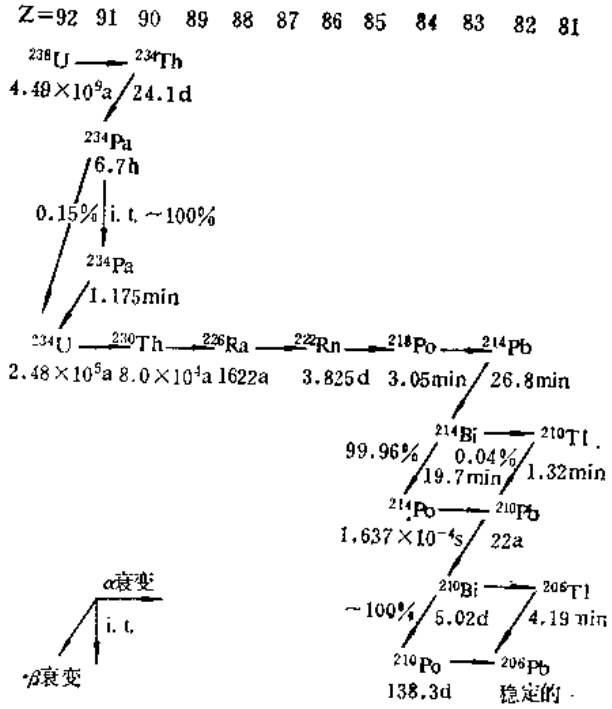


图 1.5 ^{238}U 放射系列
(i. t. = 同质异能跃迁)

百万年。

锕铀系也叫4n＋3系，从 ^{235}U 开始，经过11次连续衰变，最后到稳定同位素 ^{207}Pb。母体 ^{235}U 的半衰期为 7.0381×10^8a，子体中寿命最长的是 ^{231}Pa，半衰期为 3.248×10^4a。因此，锕铀系建立起长期平衡，需要几十万年的时间。

钍系也叫4n系，从 ^{232}Th 开始，经过 10 次连续衰变，最后到稳定同位素 ^{208}Pb。母体 ^{232}Th 的半衰期为 1.401×10^{10}a，子体寿命最长的是 ^{228}Ra，半衰期 5.76 a。因此，钍系建立起长期平衡，需要几十年时间。

镎系也叫4n＋1系，是用人工方法获得的放射系列。该系列中 ^{237}Np 的半衰期最长，为 2.14×10^6a。由于 ^{237}Np 的半衰期比地球年龄小很多，地球中原有的 ^{237}Np 早已衰变为 ^{209}Bi。所以天然界没有发现镎系。

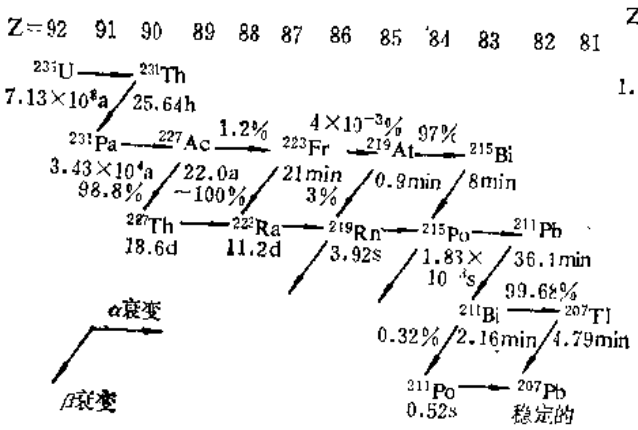


图 1.6 ^{235}U放射系列

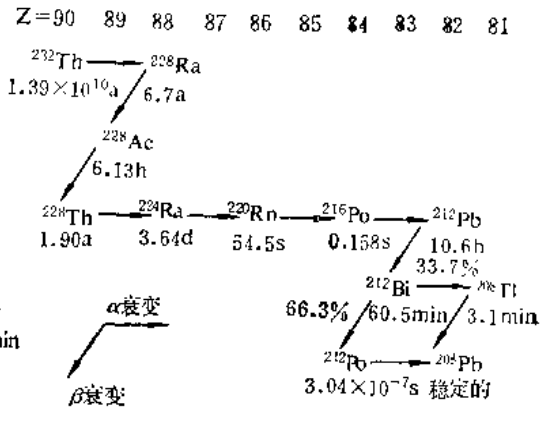


图 1.7 ^{232}Th放射系列

三个天然放射系列的母体都是长寿命的，它们的半衰期和地球年龄相近，经过一系列的α和β^-衰变后，最终都转变成稳定的铅同位素，并且在较短的地质时间里都建立起长期平衡。所以，铀系、锕铀系和钍系在同位素年代学上具有十分重要的意义。

钍和铀的同位素除了发射α粒子外，往往还具有自发裂变的特征。表1.4列出了某些重同位素的自发裂变半衰期和分支比。表中钍和铀的同位素除^{236}U外都是天然存在的。它们的自发裂变半衰期太长、分支比太小，所以自发裂变在天然界的作用甚微。自发裂变也是超铀元素的常见衰变现象，是Z>95的某些同位素的主要衰变方式，如^{250}Cm、^{254}Cf等。

表 1.4 重核自发裂变的半衰期和分支比

同位素		$^{230}_{90}Th$	$^{232}_{90}Th$	$^{234}_{92}U$	$^{235}_{92}U$	$^{236}_{92}U$	$^{238}_{92}U$	$^{237}_{93}Np$	$^{244}_{94}Pu$	$^{250}_{96}Cm$	$^{252}_{98}Cf$
总半衰期(a)		7.52 ×10⁴	1.401 ×10¹⁰	2.48 ×10⁵	7.0381 ×10⁸	2.342 ×10⁷	4.4683 ×10⁹	2.14 ×10⁶	8.1 ×10⁷	~6900	2.64
裂变$T_{1/2}$(a)		~10¹⁸	>10²¹	2×10¹⁶	3.5×10¹⁷	2×10¹⁶	1.01 ×10¹⁶	3.4 ×10¹⁶	6.55 ×10¹⁰	1.13×10⁴	85.5
分支比(%)	SF①	~7.5 ×10⁻¹²	<10⁻⁹	1.24 ×10⁻⁹	2.01 ×10⁻⁷	1.17 ×10⁻⁷	4.42 ×10⁻⁵	6.29 ×10⁻⁹	~0.12	~61	3.09
	α	~100	~100	~100	~100	~100	~100	~100	~99.88	~25	96.91

①SF 代表自发裂变。

2．天然核衰变对地球同位素组成变异的影响

半衰期确定了放射性同位素寿命长短，以它们的半衰期而论，大体分为四种情况：①$T_{1/2}<10^7$年的，几乎都在地球形成以前就消失了；②$T_{1/2}$为10^7～5×10^8a的，有8种，半衰期中等，地球形成初期曾存在过，现今地球物质中除发现痕量^{244}Pu和^{146}Sm外，其余的在漫长地质历史中已消失；③$T_{1/2}$为5×10^8—10^{12}a的，有10种，与地球年龄相近，是现今地球物质中依然存在的天然放射性同位素，它们自地球形成以来有不同程度的减少；④$T_{1/2}>10^{13}$a的，有12种，半衰期特长，自地球或元素形成以来，它们的丰度几乎没有什么变化，所以可视为稳定同位素。

与地球形成时的原始丰度作比较，现今^{235}U的丰度减少约99%，^{40}K减少约92%，^{238}U

减少约50%，^{232}Th减少约20%，^{176}Lu减少约9%，^{187}Re减少约7%，^{87}Rb减少约6%，^{138}La和^{147}Sm各减少约3%，^{190}Pt减少约0.5%。显然，它们在同位素年代学上有重要意义。

中等半衰期同位素^{236}U、^{244}Pu和^{247}Cm是比^{232}Th和^{235}U更重的母体同位素，其衰变方式如下：

$$^{244}Pu \xrightarrow[8.1\times10^{7}a]{\alpha} {}^{240}U \xrightarrow[14.1\,h]{\beta^-} {}^{240}Np \xrightarrow[67\,min]{\beta^-}$$

$$^{240}Pu \xrightarrow[6.57\times10^{3}a]{\alpha} {}^{236}U \xrightarrow[2.342\times10^{7}a]{\alpha} {}^{232}Th \xrightarrow{\alpha} \cdots\cdots$$

$$^{247}Cm \xrightarrow[1.6\times10^{7}a]{\alpha} {}^{243}Pu \xrightarrow[4.956\,h]{\beta^-} {}^{243}Am \xrightarrow[7.37\times10^{3}a]{\alpha}$$

$$^{239}Np \xrightarrow[2.35\,d]{\beta^-} {}^{239}Pu \xrightarrow[2.41\times10^{4}a]{\alpha} {}^{235}U \xrightarrow{\alpha} \cdots\cdots$$

因此现今地球中的^{232}Th和^{235}U有相当一部分并不是地球形成时原已存在的，而是由^{244}Pu、^{236}U和^{247}Cm衰变而成的。至今在某些矿物中仍发现有痕量的^{244}Pu及其子体^{240}U、^{240}Np、^{240}Pu、^{236}U。

^{154}Dy的原始丰度通过衰变叠加在^{146}Sm之上：

$$^{154}Dy \xrightarrow[1\times10^{7}a]{\alpha} {}^{150}Gd \xrightarrow[1.8\times10^{6}a]{\alpha} {}^{146}Sm \xrightarrow[1.03\times10^{8}a]{\alpha} {}^{142}Nd$$

^{146}Sm不断地转变成稳定的^{142}Nd，在以后的地质历史中^{146}Sm仅剩痕量，其现今的相对丰度为$<2\times10^{-7}$%。^{92}Nb、^{129}I和^{205}Pb早在地球的最初二、三亿年内就已差不多分别转变成稳定的^{92}Zr、^{129}Xe和^{205}Tl。

对已消失的中等半衰期同位素，其放射成因子体的丰度仅在地球初期增长，随后丰度或逐渐减少，如不稳定的^{232}Th和^{235}U，或保持不变，如稳定的^{92}Zr、^{129}Xe、^{142}Nd和^{205}Tl。对地球上至今还存在的长半衰期同位素，其放射成因稳定子体的丰度在整个地质历史中是不断增加的，如^{143}Nd的现今丰度同其原始丰度相比增加约1%，^{176}Hf约增2%，^{87}Sr约8%，^{187}Os约29%。另据计算，地球铅总量的1/3是由于^{232}Th、^{235}U、^{238}U衰变而成的放射成因铅。此外，^{4}He、^{40}Ar和天然放射系列的那些中间子体几乎全是由衰变形成的。

二、同位素计时方法

1．同位素计时的原理和前提

当岩石或矿物在某次地质事件中形成时，放射性同位素以一定的形式进入岩石、矿物内，以后不断地衰减，随之放射成因稳定子体逐渐增加。因此只要体系中母体和子体的原子数变化归因放射性衰变，那么通过准确测定岩石、矿物中母体和子体的含量，就可以根据放射性衰变定律计算出该岩石、矿物的地质年龄。这种年龄测定称做同位素计时或放射性计时。计时的基本原理就是依据天然放射性同位素的衰变规律，由此测定的地质事件或宇宙事件的年龄，谓之同位素年龄。

应用同位素方法测定地质年龄，必须满足以下前提：

（1）放射性同位素的衰变常数须精确地测定，并且衰变的最终产物是稳定的；

（2）样品及其测得的N和D值能代表想要得到年龄的那个体系；

（3）已知母体元素的同位素种类和相应的同位素丰度。并且无论是在不同时代的地

球物质中，还是在人工合成物甚至天体样品中，这些元素的同位素都具有固定的丰度值；

（4）体系形成时不存在稳定子体，即 $D_0=0$（对于衰变系列，也不存在任何初始的中间子体），或者通过一定的方法能对样品中混入的非放射成因稳定子体的初始含量 D_0作出准确地扣除或校正；

（5）岩石或矿物形成以来，母体和子体既没有自体系中丢失也没有从体系外获得。也就是说，岩石或矿物对于母体和子体是封闭体系。

其中（1）和（3）两个前提是基本的，（4）和（5）两个条件则决定了岩石或矿物地质历史的一个模式。利用放射性衰变定律，直接由岩石或矿物测定的年龄称为表面年龄，其数值仅仅是年龄方程的一个求解，它很可能是毫无地质意义的。有时，也把按（1.21）式所计算出来的年龄称为模式年龄，就是说，在所选择的D_0值和假设体系形成以来始终保持封闭这个模式与实际地质历史类似时，年龄的测定才能成立。所以，岩石和矿物的同位素地质年龄是指根据天然放射性同位素衰变定律，测定它们在地质事件中从水溶液或岩浆熔融体中沉淀、凝固、结晶，或者在固体情况下重结晶、改造或化学反应的时候起，一直到现今所经历的时间。

应该指出，由于岩石和矿物对各种放射性同位素及其子体，保持封闭化学体系的初始时间以及保持性不一样，用不同的同位素计时方法测定同一对象或用相同方法测定不同对象所得年龄值，可能代表着不同的地质意义。

2．同位素计时方法的分类

原则上，任何天然放射性同位素都能用来进行地质年龄测定。从放射性同位素的半衰期来考虑，有两类计时方法：

（1）长半衰期同位素计时方法，天然放射性同位素中有的半衰期可与地球年龄相比拟。到目前为止，已被用来进行年龄测定的长半衰期同位素衰变系统有：^{238}U—^{206}Pb、^{235}U—^{207}Pb、^{232}Th—^{208}Pb、^{40}K—^{40}Ar、^{87}Rb—^{87}Sr、^{147}Sm—^{143}Nd、^{40}K—^{40}Ca、^{138}La—^{138}Ce、^{176}Lu—^{176}Hf、^{187}Re—^{187}Os。这些计时方法中大多数在宇宙年代学上同样具有重要意义。

（2）短半衰期同位素计时方法，按照短半衰期放射性同位素的成因可分为两种情况，一是属于三个天然放射系的43种中间子体。当这些中间子体与母体发生分离、各子体之间也彼此分离时，就可以利用某些同位素的衰变来进行年龄测定。这种计时方法叫做铀系法，实际上包括了多种方法，目前主要应用的有^{230}Th、^{231}Pa、^{234}U、^{226}Ra、^{210}Pb 等。二是由天然核反应和人工核试验所产生的放射性同位素，如 ^{3}He、^{10}Be、^{14}C、^{26}Al、^{32}Si、^{36}Cl、^{55}Fe、^{129}I、^{137}Cs、^{144}Ce 等。这些同位素通常是在大气层形成后沉降到水圈和沉积物中，因此也可以用来测定沉积物和地下水的年龄。一般把其中半衰期较短的^{32}Si、^{55}Fe、^{137}Cs、^{144}Ce等的年龄测定方法统称为沉降核类法。短半衰期同位素的计时方法仅适用于测定第四纪地质年龄范围。

此外，^{82}Se—^{82}Kr和^{130}Te—^{130}Xe 这两对计时方法，也已在地球科学中开始应用。

在同位素年代学上，除了利用天然放射性的衰变定律直接进行年龄测定外，还可以根据衰变射线和裂变碎片对周围物质作用所产生的次生现象来计时。因此，总体上可将同位素年龄测定方法分为两大类：

第一类为直接法，它们是基于放射性同位素自发地进行衰变，按照衰变定律来测定年

龄。这类方法又分三种情况：

（1）通过测定岩石或矿物中天然放射性母体及其衰变的最终子体的含量，利用方程（1.18）或（1.20）来计算年龄。如钾-氩法、铷-锶法、铀-钍-铅法、镧-铈法、钐-钕法、铼-锇法、铼法等。这些大多是目前最重要的计时方法。

（2）通过测定放射性母体（可以是衰变系列中的某一中间产物）的现存含量和合理假设它的初始含量，然后根据方程（1.9）来计算年龄。如碳-14法、铀系法、沉降核类法等。

（3）利用由于天然放射性衰变而引起某些稳定同位素组成的变化来测定年龄。如铀-铅法中的$^{207}Pb/^{206}Pb$法、普通铅法等。

第二类为间接法，是依据放射性衰变时的射线（主要是α射线）和裂变碎片对周围物质作用的程度来测定年龄。如裂变径迹法、α反冲径迹法、热释光法、电子自旋共振法、多色晕法、辐射损伤法、氧化法等。

各种同位素计时方法的年龄极限取决于放射性母体的半衰期、含量和分析测试的技术水平。上限通常是按半衰期的10倍来考虑，因此许多长寿命的同位素不但能用来测定古老地质体的年龄，而且也可以测定宇宙演化中早期事件的年龄。下限主要是受实验条件所影响，对于放射成因子体是气体元素的同位素，下限可以更为年青一些。因此在长寿命同位素的计时方法中，只有钾-氩法能测定第四纪样品的年龄。

第二章　铷-锶衰变体系

第一节　自然界的铷和锶

一、铷

大部分火成岩、变质岩和沉积岩均含有铷和锶，但它们的含量往往低于1%。一般岩石中铷和锶都是微量组分。如表2.1。

表 2.1　火成岩和沉积岩中铷、钾、锶和钙的平均含量（ppm）

（据K.K.Turekian等，1961）

岩石类型	Rb	K	Sr	Ca	Rb/Sr
超基性岩类	0.2	40	1	25000	0.20
玄武质岩类	30	8300	465	76000	0.06
高钙花岗岩类	110	25200	440	25300	0.25
低钙花岗岩类	170	42000	100	5100	1.70
正长岩	110	48000	200	18000	0.55
页岩	140	26600	300	22100	0.47
砂岩	60	10700	20	39100	3.00
碳酸盐	3	2700	610	302300	0.005
深海碳酸盐	10	2900	2000	312400	0.005
深海粘土	110	25000	180	29000	0.61

铷是一种稀有碱金属，在自然界广泛散布于含钾矿物中，难以形成独立矿物。通常岩石和矿物中的钾和铷含量成正比。钾和铷密切共生的这一事实使K-Ar法和Rb-Sr法成为同位素地质年代学中两个重要平行方法的基础，它们的结果可以相互检验。同时，可根据岩石和矿物中的钾含量来判断其含铷情况，从而为Rb-Sr年龄测定选择合适样品提供依据。

在火成岩和变质岩中，铷的主要载体是云母类矿物（黑云母、白云母和锂云母）及钾长石类矿物（正长石和微斜长石）。伟晶岩矿物中的铷含量显著高于普通火成岩或变质岩中的同种矿物。含锂伟晶岩中锂云母的铷含量可高达百分之几。斜长石中铷含量很低。辉石和角闪石中铷含量一般低于10ppm。

虽然钾和铷的地球化学行为非常近似，但大量研究表明，K/Rb比值随花岗岩岩浆分异而减小，在残余岩浆中铷高于钾。因Rb^+的离子半径(1.52Å）比K^+(1.38Å）大，离子电位（电荷与半径之比值）较钾小。所以在硅酸盐造岩矿物的结晶格架中（除云母外）对铷的吸引力不那么强，从而在残余岩浆中铷较富集。

在沉积岩中，铷的主要载体是某些粘土矿物（海绿石和伊利石）及蒸发岩矿物（钾盐和光卤石）。

铷有两个天然同位素^{85}Rb和^{87}Rb，其丰度分别为72.17%和27.83%。^{87}Rb具放射性，

经负 β 粒子的发射衰变形成稳定的^{87}Sr。

二、锶

锶是碱土金属，也是一种分散元素，它既能在许多含钙矿物中置换钙，又可以被钾长石捕获在K^+位置上。

火成岩中锶的主要载体是斜长石和磷灰石，在这两种矿物中Sr^{2+}均能置换Ca^{2+}。辉石中锶的含量一般是低的，因为钙在其格架中键合了6个氧原子，而这一位置对Sr^{2+}来说则太小。钾长石能在K^+的位置上捕获Sr^{2+}，同时伴随有硅氧四面体中的Si^{4+}被Al^{3+}置换。然而云母类矿物不利于锶对钾的置换，因K^+在云母中的配位数是12，这对锶来说是太大了。某些黑云母中含锶可能与磷灰石包裹体有关。在岩浆结晶过程中，锶最初以置换Ca^{2+}的方式进入钙斜长石。如果分异作用进行到形成钾长石阶段，那么残余岩浆中的Sr^{2+}就被捕获于K^+的位置上。因此，在许多分异的火成岩系列中，随岩浆分异程度的增强锶含量逐渐降低。

沉积岩中的主要含锶矿物是碳酸钙（特别是霰石）和磷灰石。在某些热液矿床和碳酸盐岩石中，锶比钙更富集，从而形成锶的独立矿物菱锶矿（$SrCO_3$）和天青石（$SrSO_4$）。

锶有四个天然同位素：^{84}Sr、^{86}Sr、^{87}Sr和^{88}Sr，它们的丰度分别为0.56%、9.86%、7.00%和82.58%。事实上，自然界锶同位素组成并不是恒定的，因为天然^{87}Rb不断衰变形成^{87}Sr。因而，含铷岩石或矿物中锶的同位素组成取决于其年龄和Rb/Sr比值。在锶同位素中，^{87}Sr的相对丰度以$^{87}Sr/^{86}Sr$原子比值来表示。

三、Rb/Sr比值

如前所述，在岩浆分离结晶作用期间，锶倾向于富集在早期形成的钙斜长石中，而铷残留在液相中，最终进入含钾矿物。因此，残余岩浆的Rb/Sr比值逐渐增高。火成岩中随分异程度的增加，Rb/Sr比值有增大的趋势。最高的Rb/Sr比值可大于10，这在包括伟晶岩在内的晚期分异物中可见到。图2.1说明铷、锶浓度与残余岩浆分异程度之间的关系。

由图2.1可见，锶的浓度最初减少很小，而后随分异作用的进行，其浓度迅速下降。而铷在分异早期增加很小，在分异程度较高岩石中，其含量显著增高。Rb/Sr比值在分异早期略低于0.5，随分异程度的增加，其比值很快上升到10以上。铷、锶含量及其比值的这种变化具有重要意义。表现在：①在同一系列岩石中，富铷的比贫铷的岩石含有更多的放射成因$^{87}Sr^*$，通过比较$^{87}Sr^*$的富集程度，就可以为精确地测定年龄提供选择样品的依据；②对富锶贫铷岩石的分析测定，就可以得到岩石开始结晶时岩浆的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值，根据这个初始比值就可以推断岩浆的来源。

地球中锶同位素演化大约是在46亿年左右开始的，那时原始锶的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值为0.699。地球形成后，由于其原始物质经过熔融、分异，形成地壳和地幔，它们的锶同位素特征不同。在地壳形成过程中，由于铷向上迁移进入硅铝壳，所以大陆壳Rb/Sr比值大约是上地幔的十倍，而且大陆壳的锶富含放射成因$^{87}Sr^*$。这对于区分大陆壳和上地幔的锶及判断火成岩成因具有重要意义。

对大陆壳来说，Rb/Sr比值很不均一。因为地壳从地幔分异形成之后，锶经历了不同时期Rb/Sr比值变化的影响，其$^{87}Sr/^{86}Sr$比值不仅因^{87}Rb衰变而改变，而且由于岩浆活动、变质作用、沉积和成岩作用以及构造运动的影响而发生变化。总的来讲，尽管大陆壳锶的变化复杂，但在大多数情况下其$^{87}Sr/^{86}Sr$比值比上地幔高。如图2.2所示。图中直线C表示

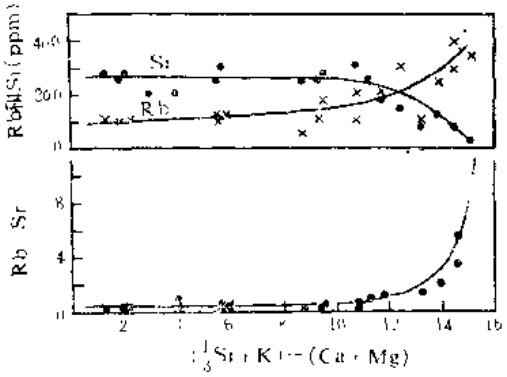


图 2.1 南加利福尼亚花岗岩类中铷、锶含量及其比值与岩浆分异之间的关系

(据S. R. Nockolds, 1953)

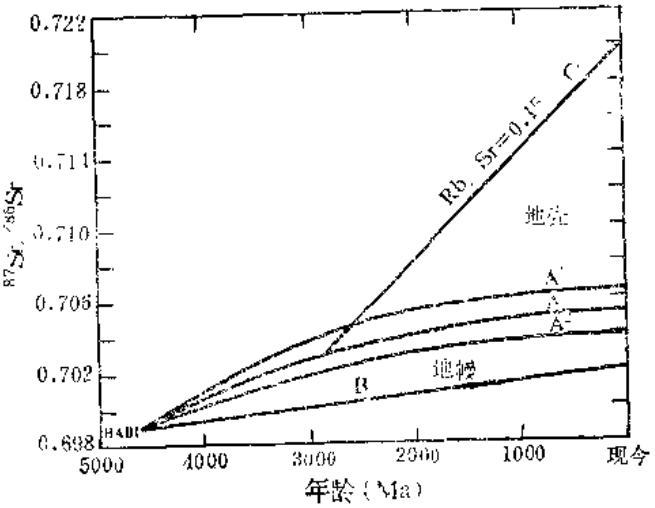


图 2.2 地球锶同位素的演化

(据G. Faure, 1977)

了约在29亿年前，从上地幔分离出来的$^{87}Sr/^{86}Sr$初始比值为0.7025和Rb/Sr比值为0.15的锶增长线。该锶的现今$^{87}Sr/^{86}Sr$比值为0.720，代表了大陆壳锶的同位素组成。说明大陆壳锶同位素比值的增长显然快于上地幔。

地幔中锶同位素组成是通过分析测定来自上地幔，并与地壳锶没有混染的玄武岩和辉长岩而得出的。结果表明，上地幔的现今$^{87}Sr/^{86}Sr$比值介于0.702—0.706的狭窄范围内，这比大陆壳均一得多。

图2.2中A、A_1、A_2和B四条线代表上地幔中锶演化的可能途径。由于上地幔的Rb/Sr比值略有差别，锶同位素增长线应是以BABI(玄武质无球粒陨石最佳初始比值，即$^{87}Sr/^{86}Sr=0.698990\pm0.000047$）为起点的一簇发散直线。其中B线代表地幔铷亏损区的锶演化。在地质历史中，由于铷选择迁移到地壳，上地幔Rb/Sr比值持续地从较高原始值减少至较低现代值。在这种情况下，锶增长线的斜率随时间而逐渐减小，故增长线为曲线状，如曲线A、A_1和A_2。假设以46亿年前的BABI为原始锶，按照上地幔现今$^{87}Sr/^{86}Sr$比值为0.704$\pm$0.002来计算，则可得到上地幔源区的现今Rb/Sr平均比值是0.016—0.038。

第二节 铷-锶法原理和年龄计算

铷-锶法年龄测定是基于自然界中^{87}Rb经过β^-衰变形成稳定同位素^{87}Sr。即

$$^{87}Rb \longrightarrow {}^{87}Sr + \beta^- + \bar{\nu} + Q \qquad (2.1)$$

式中衰变能Q为0.275M eV。

根据（1.20）式，可得到年龄为t的岩石或矿物中^{87}Sr的原子总数：

$$^{87}Sr = {}^{87}Sr_0 + {}^{87}Rb(e^{\lambda t} - 1) \qquad (2.2)$$

由于测定样品中的同位素比值较测定^{87}Sr和^{87}Rb的原子数容易，故将（2.2）式除以^{86}Sr原子数（样品中^{86}Sr原子数是固定的）。因此得到：

$$\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr} = \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0 + \frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}\left(e^{\lambda t} - 1\right) \qquad (2.3)$$

式中，$^{87}Sr/^{86}Sr$和$^{87}Rb/^{86}Sr$是现今样品中的测定值，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$为岩石或矿物形成时的初始比值，λ为^{87}Rb的衰变常数，t为样品自形成至今所经历的时间。(2.3)式是铷-锶法年龄测定的基础。应用(2.3)式时，要求样品对铷和锶来说是一个封闭体系，即在岩石或矿物存在期间，没有发生铷、锶的丢失或加入。

样品中的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值可通过阳离子交换色层法分离而得的纯锶盐经质谱计测定。$^{87}Rb/^{86}Sr$比值由铷和锶的含量计算出，样品中铷和锶含量通常用X射线萤光光谱法或同位素稀释法来测定。计算公式如下：

$$\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}=\frac{Rb}{Sr}\times\frac{A_{^{87}Rb}\times W_{Sr}}{A_{^{86}Sr}\times W_{Rb}} \tag{2.4}$$

式中Rb/Sr是铷和锶的含量比，$A_{^{87}Rb}$和$A_{^{86}Sr}$分别是相对丰度，W_{Sr}和W_{Rb}是原子量。应注意，^{86}Sr的丰度和锶原子量随样品中^{87}Rb含量不同而变化，因此必须对每个样品进行计算。^{87}Rb的丰度和铷原子量自核合成以来虽然也不断变化，但现今地球、陨石和太阳系的所有含铷样品具有相同的同位素组成和原子量。

锶同位素中只有^{87}Sr的含量是可变的，故$^{86}Sr/^{88}Sr$和$^{84}Sr/^{88}Sr$丰度比值应该是常数，据A. O. Nier的测定，分别为0.1194和0.0068。从而可根据样品中$^{87}Sr/^{86}Sr$测定值，求出其中锶同位素的相对丰度，并能计算出锶的原子量（见表2.2）。

表 2.2 阳储岭花岗闪长岩中黑云母的锶同位素丰度

同位素比值	丰度 (%)	原子质量
$^{84}Sr/^{88}Sr=0.0068$	$^{84}Sr=0.545$	$^{84}Sr=83.9134$
$^{86}Sr/^{88}Sr=0.1194$	$^{86}Sr=9.575$	$^{86}Sr=85.9093$
$^{87}Sr/^{88}Sr=0.1208$	$^{87}Sr=9.687$	$^{87}Sr=86.9089$
$^{88}Sr/^{88}Sr=1.0000$	$^{88}Sr=80.193$	$^{88}Sr=87.9056$
总计 = 1.2470	100.00	

$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值，可由与所测样品共生的不含铷或贫铷富锶的矿物（如磷灰石、绿帘石、斜长石、辉石）或同一岩体中贫铷富锶的岩石求得。但通常根据同时代同类岩石的锶同位素比值选用一个合理的比值。例如含有上地幔锶的全新统基性火山岩采用0.704，花岗质岩石一般采用0.710。衰变常数λ采用1976年第25届国际地质会议上推荐的$1.42\times10^{-11}a^{-1}$。

测得样品的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值及铷和锶含量，并选择合适的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值，可由(2.3)式解出年龄t：

$$t=\frac{2.303}{\lambda}\lg\left[\frac{\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}-\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0}{\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}}+1\right] \tag{2.5}$$

也可写成

$$t=\frac{2.303}{\lambda}\lg\left[\frac{^{87}Sr^*}{^{87}Rb}+1\right] \tag{2.6}$$

式中$^{87}Sr^*$是放射成因的。$^{87}Sr^* = {}^{87}Sr - {}^{87}Sr_0$。

（2.5）式就是计算Rb-Sr年龄的公式。现举例来说明Rb-Sr年龄的计算。

例如，江西都昌县阳储岭花岗闪长岩中黑云母，测得Rb=652.68ppm，Sr=12.94ppm；$^{87}Sr/^{86}Sr=1.01171$，（李秉伦等，1985。原文直接给出了^{87}Rb和^{86}Sr含量）。计算步骤如下，

（1）计算样品中锶同位素相对丰度和锶原子量。先由$^{87}Sr/^{86}Sr$测定值和$^{86}Sr/^{88}Sr$恒定比值，求出样品中$^{87}Sr/^{86}Sr$比值：

$$^{87}Sr/^{88}Sr = 1.01171 \times 0.1194 = 0.1208$$

然后根据锶同位素比值求其丰度。如表 2.2。由锶同位素的质量和丰度，计算出该样品的锶原子量为87.3574。

（2）求$^{87}Rb/^{86}Sr$原子比值。

$$\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr} = \frac{652.68}{12.94} \times \frac{27.8346\% \times 87.3574}{9.575\% \times 85.4678} = 149.8541$$

（3）扣除初始锶，并计算$^{87}Sr^*/^{87}Rb$原子比值。若取$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0=0.708$，则

$$\frac{^{87}Sr^*}{^{87}Rb} = \frac{1.01171-0.708}{149.8541} = 0.0020267$$

（4）计算表面年龄。将上一步计算结果代入（2.6）式，或查表（见参考文献[14]），得出 $t=142.5$Ma。

有些岩石可以同时含有两种以上适用于Rb-Sr法测定年龄的矿物，例如白云母、黑云母和钾长石。理想的情况是，同一岩石中的矿物应测出相同的年龄，在这种情况下可称它们之间是一致的。但实际上不一致情况时有出现，因为岩石形成之后常遭受多次后期地质作用，如区域变质作用，从而引起放射成因$^{87}Sr^*$的丢失或获得，破坏了局部的（如某一矿物）Rb-Sr平衡，但仍保持整个体系（如岩石）的Rb-Sr的平衡。此时矿物年龄就不能代表岩石年龄。而岩石年龄常采用铷-锶等时线法求得。

第三节　等时线法年龄

计算单个样品的年龄时，须对样品形成时混入的初始锶进行恰当的选择。不同类型的样品，混入的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$比值也不同。对于古生代或更老的富铷矿物（如云母类或钾长石），由于它们的Rb/Sr比值高，因而富集放射成因$^{87}Sr^*$。所以应用Rb-Sr法测定其年龄较易。在这种情况下，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$比值的选择对由(2.5)式所计算出的年龄影响很小。根据现代海洋和火山岩的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值，可得出一个合理的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值。而岩石的Rb/Sr比值通常比上述矿物低，因此用全岩样品测定年龄时需对$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$比值作更精确的选择。

由同源物质形成的岩石应具有相同的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$比值，但由于矿物成分上的差异，同源的岩石具有不同的Rb/Sr比值，$^{87}Sr/^{86}Sr$比值也随时间发生变化。为了说明$^{87}Sr/^{86}Sr$比值随时间的变化，现将（2.3）式推导出其近似值。将$e^{\lambda t}$展开为一列幂级数：

$$e^{\lambda t} = 1 + \lambda t + \frac{(\lambda t)^2}{2!} + \frac{(\lambda t)^3}{3!} + \cdots\cdots \qquad (2.7)$$

由于^{87}Rb的衰变常数很小，则有：

$$1+\lambda t \gg \frac{(\lambda t)^2}{2!}+\frac{(\lambda t)^3}{3!}+\cdots\cdots \tag{2.8}$$

和

$$e^{\lambda t} \approx 1+\lambda t \tag{2.9}$$

即使 t 约为10亿年，(2.8) 和 (2.9) 式也是成立的。因此(2.3)式可改写成下列近似式：

$$\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr} \approx \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0 + \frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}\lambda t \tag{2.10}$$

(2.10) 式是以$^{87}Sr/^{86}Sr$和 t 为坐标的斜率-截距形式的直线方程。若将一组 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 比值相同，而$^{87}Rb/^{86}Sr$比值不同的同源岩浆岩，在上述坐标图上来表示，可见为一扇形直线簇。如图2.3。图中直线称之为锶的增长线或演化线，每一条线表明对应样品中 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值随时间的变化。这些直线的斜率为 $m=(^{87}Rb/^{86}Sr)\lambda$。当样品的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 和 $^{87}Rb/^{86}Sr$ 比值测定后，可按各自的斜率沿时间推移，画出相应的增长线，若此组样品保持封闭，则它们的增长线相交于一点，此点的坐标相当于样品年龄和 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值。$^{87}Rb/^{86}Sr$ 比值为零的样品具有不变的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值，且应等于该体系所有样品的初始比值。

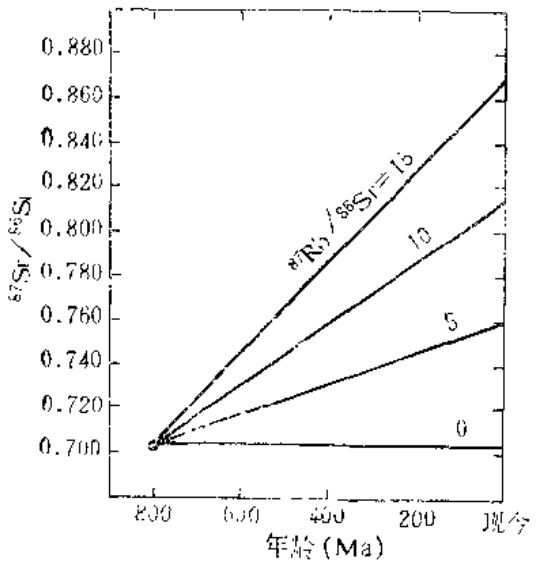


图 2.3 同一体系中岩石和矿物样品的增长线图解
(据G. Faure, 1977)

显然，(2.3) 式也是斜率-截距形式的直线方程：

$$y=b+mx \tag{2.11}$$

即同源岩浆的岩石样品之数据点都位于以$^{87}Sr/^{86}Sr(y)$和$^{87}Rb/^{86}Sr(x)$为坐标的一条直线上。该直线称为“等时线”，直线上的所有点代表具有相同年龄 t 和 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值的同源体系。等时线的斜率 m 与落在线上的同源岩石的年龄有关，而截距等于同源体系的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始比值：

$$m=e^{\lambda t}-1 \tag{2.12}$$

$$b=\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0 \tag{2.13}$$

只有当一套同源岩石的所有样品具有相同的初始比值，并自结晶以来保持封闭，这套岩石的年龄 t 才能确定其等时线。

假设一组火成岩是由从同一岩浆源形成，但具有不同Rb/Sr 比值的三种岩石组成，则锶的演化如图2.4。

结晶作用开始（$t=0$）时，由于它们具有相同的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 比值，因而处在斜率为零的水平线上。当冷却到岩石成为封闭体系时的某个温度之后，锶锶同位素随时间 t 开始变化。由于各样品的Rb/Sr 比值不同，而^{87}Rb衰变速率和 ^{87}Sr增长速率都相同，且^{87}Rb原子的减少与^{87}Sr原子的增加在数目上是一致的，因此这些岩石样品通过沿斜率为-1 的平

行直线移动以保持所有样品在任何时间 t 后仍在某一条等时线上，等时线的斜率 $m=\mathrm{tg}\theta=e^{\lambda t}-1$，并随时间而增大。与此同时，纵坐标上的截距值 b 仍保持不变，它表示这组岩石的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 比值。由于^{87}Rb半衰期极长，因此引起$^{87}Sr/^{86}Sr$比值的变化很小。通常为了增大等时线的斜度，就将垂直坐标刻度放大。

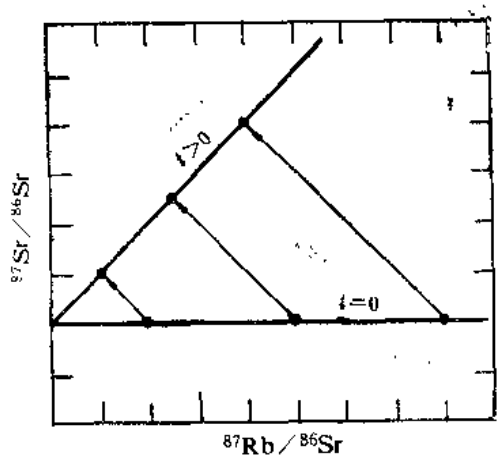


图 2.4 同源岩浆的一套岩石中铷和锶演化的等时线图
(据G. Faure, 1977)

为了用全岩等时线法测定同源火成岩的年龄，必须尽可能采集Rb/Sr比值范围宽广的岩石，这样才能更好地确定等时线斜率。通常是用最小二乘回归法计算出最佳斜率 m 和截距 b。求得这组岩石的年龄：

$$t=\frac{2.303}{\lambda}\log(m+1) \qquad (2.14)$$

$$m=\frac{^{87}Sr/^{86}Sr-(^{87}Sr/^{86}Sr)_0}{^{87}Rb/^{86}Sr}=\frac{^{87}Sr^*}{^{87}Rb} \qquad (2.15)$$

等时线方法不仅给出了一组同源岩石的年龄，而且也能求得相应的初始比值。此外，数据点的拟合优度还可检验岩石样品是否保持封闭体系。目前等时线法已广泛应用。一般岩浆岩和深变质岩较易满足Rb-Sr等时线的基本要求，而沉积岩和浅变质岩的情况则复杂得多。这取决于沉积岩的物质来源是否具有相同的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 初始比值，能否实现锶同位素均一化及能否保持铷、锶的封闭体系。原则上利用等时线法可求得多次地质事件发生的年龄。关键在于能否取得代表不同地质事件的样品。

第四节 陨石和月岩的铷-锶年龄

一、陨石的铷-锶年龄

陨石被认为是太阳系中与行星及其卫星大致同时形成的较大母体的碎块。这些母体经历了几十至几百万年的短期的化学分异作用。在此期间，较大的母体发生熔融，导致金属铁-镍和硅酸盐熔体的分凝作用。硅酸盐熔体冷却和结晶，形成具有不同Rb/Sr比值的固体。母体之间的碰撞产生了含有不同成因碎块的角砾。一般认为，撞击地球和太阳系其它内行星的陨石，来自火星与木星轨道之间的小行星带。

1．石陨石中的铷和锶

石陨石中的铷和锶含量，与陨石类型有关。大多数球粒陨石含锶9—12 ppm，含铷1—4ppm；而富钙无球粒陨石的锶含量可高达70—85ppm，但铷含量通常在1ppm以下。

对不同的观测对象来说，都必须要求具有较大的Rb/Sr（或$^{87}Sr/^{86}Sr$）比值变化范围。Rb/Sr比值范围越宽，等时线斜率的精度就越高。不同类型石陨石的Rb/Sr比值如图2.5所示。由图2.5可见，球粒陨石的Rb/Sr比值范围是0.03—1.5，而富钙无球粒陨石为0.0008—0.0047。因此，对等时线来说，这两类陨石的Rb/Sr比值范围是比较理想的。需指出的是，降落或发现的陨石往往会受地球物质的污染，使铷和锶的含量发生变化，这一点在测

定陨石Rb-Sr年龄时须加考虑。

2．陨石年龄

石陨石的Rb-Sr年龄测定，基于其三种成因假说：①石陨石都是在较短时间内，从同位素组成均一的相同原始物质中演化而来，在这一前提下各类石陨石的数据点都落在一条等时线上；②同一类型的陨石具有同一成因，而不同类型的陨石是在不同时间内，由$^{87}Sr/^{86}Sr$比值不同的原始物质所形成；③每一陨石都有各自的年龄和初始比值，如果在陨

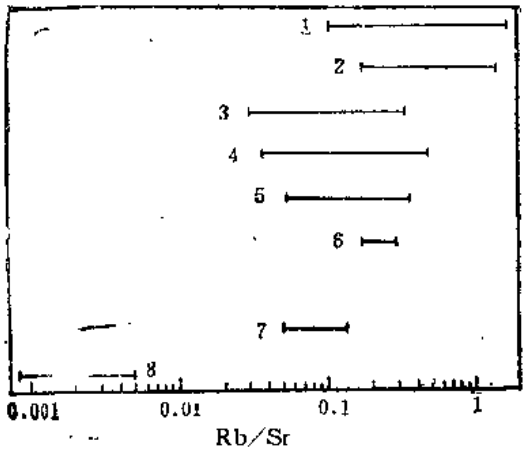


图 2.5 不同类型石陨石的Rb-Sr比值范围

(据G. Faure, 1972)

1.顽火球粒陨石；2.古铜球粒陨石；3.紫苏球粒陨石；4.古铜橄榄球粒陨石；5.碳质球粒陨石；6.陨石球粒；7.贫钙无球粒陨石；8.富钙无球粒陨石

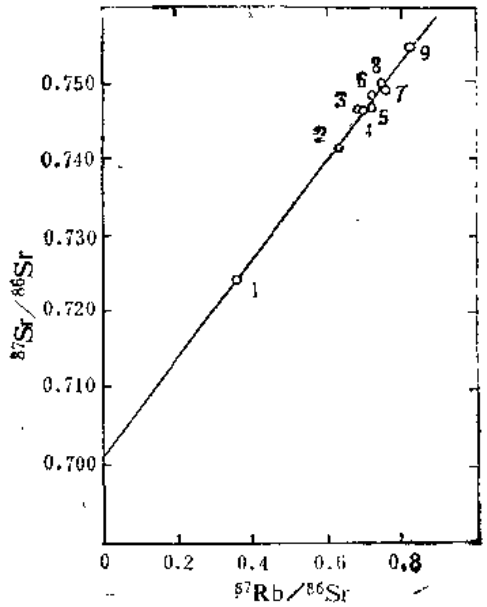


图 2.6 吉林陨石的Rb-Sr内部等时线

(据朱炳泉，1978)

图中数字为样品序号，同表2.5

石内曾发生过锶同位素均一化，则通过其内部矿物分析、就能确定其年龄和$^{87}Sr/^{86}Sr$初始比值。不论按哪一种假说，所测定的Rb-Sr年龄除个别外均在45亿年左右。如表2.3所示。

从表2.3来看，石陨石和铁陨石的母体形成于太阳系历史的最初期，即在45至47亿年的一个较短时间间隔内，从$^{87}Sr/^{86}Sr$比值相近（约为0.698—0.701）的原始物质中冷凝结晶而成，并对铷、锶来说是封闭体系。

表 2.3 陨石的Rb-Sr年龄和($^{87}Sr/^{86}Sr$)初始比值

($\lambda = 1.39 \times 10^{-11}a^{-1}$)

陨　石	方　法	年　龄 (Ma)	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$	资　料　来　源
顽火球粒陨石	全岩等时线	4540±130	0.6993±0.0015	K. Gopalan等(1970)
紫苏球粒陨石	全岩等时线	4540±120	0.7003±0.0004	S. K. Kaushal等(1970)
碳质球粒陨石	全岩等时线	4690±140	0.6983±0.0024	S. K. Kaushal等(1970)
顽火球粒陨石	矿物等时线	4560±80	0.7005±0.003	K. Gopalan等(1970)
铁陨石的包裹体	矿物等时线	4610±40	0.6994±0.00004	H. G. Sauz等(1970)
碳质球粒陨石	混合等时线	4500 - 4700	0.6988	G. W. Wetherill等(1973)
富钙无球粒陨石	矿物等时线	4600±70	0.6990±0.00005	C. J. Allegre等(1975)

我国吉林陨石的Rb-Sr年龄测定表明其最后固结时间为45亿年。它的Rb、Sr含量及其

比值如表2.4，Rb-Sr等时线如图2.6。计算年龄采用$\lambda_{^{87}Rb}=1.39\times10^{-11}a^{-1}$。获得内部等时线年龄为4500±80Ma，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值为0.7011±0.0008。斜率为0.0645±0.0012。

表 2.4 吉林陨石的Rb,Sr含量及其比值

（据朱炳泉，1978）

序号	样品说明	^{87}Rb (ppm)	^{86}Sr (ppm)	$^{87}Rb/^{86}Sr$	$^{87}Sr/^{86}Sr$
1	长石，比重小于2.89	3.1914±0.0638	8.8609±0.0832	0.3561±0.0078	0.7242±0.0008
2	橄榄石与铁磁性连生体，比重>3.33	0.7085±0.0135	1.1081±0.0101	0.6320±0.0132	0.7414±0.0008
3	全岩，粒度小于38μm	0.7333±0.0139	1.0500±0.0096	0.6904±0.0145	0.7463±0.0008
4	全岩	0.6980±0.0133	0.9893±0.0100	0.5974±0.0146	0.7464±0.0006
5	辉石及黑色连生体，比重2.89—3.15	1.0727±0.0204	1.4731±0.0135	0.7198±0.0151	0.7470±0.0011
6	橄榄石，比重>3.33	0.5515±0.0099	0.7550±0.0119	0.7221±0.0173	0.7481±0.0008
7	橄榄石与铁磁性连生体，弱磁性	0.7580±0.0136	0.9941±0.0114	0.7537±0.0158	0.7490±0.0007
8	橄榄石球粒	0.6854±0.0130	0.9067±0.0083	0.7473±0.0157	0.7497±0.0010
9	辉石球粒	0.7982±0.0152	0.9593±0.0095	0.8225±0.0173	0.7515±0.0009

由图2.6可见，样品均落在一条等时线上。其年龄代表了吉林陨石的最后凝结时间。而吉林陨石的全岩测定结果，也很好地落在H群球粒陨石即高铁普通球粒陨石等时线上(S.K. Kaushal 和 G. W. Wetherill, 1969)。吉林陨石是目前世界上降落的最大H群球粒陨石。H群球粒陨石等时线年龄为4690Ma，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值为0.6983。它与吉林陨石内部等时线年龄及初始比值的差别反映了各自具有不同的热历史，很可能它们来自不同母体，或来自同一母体的不同部位。但是，H群球粒陨石的母体物质大约都是在4690Ma时从太阳系星云物质中分异出来。因此，可以认为吉林陨石母体星云团从太阳系分离出来的时间大约在47亿年左右。

3．陨石的$^{87}Sr/^{86}Sr$初始比值

从Rb-Sr等时线法得到陨石的$^{87}Sr/^{86}Sr$初始比值如表2.3所示。研究陨石初始比值的重要意义在于，一是确定地球原始锶的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值；二是探讨陨石及其母体早期短暂历史中各种事件的演化关系。

已知地球和陨石母体是在大致相同的时间内，由太阳系星云物质凝聚而成。因此，可近似地假定地球和陨石母体形成时的锶同位素组成是相同的。一般将这一原始锶的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值视为地球和陨石锶同位素演化的起点。为了确定这一比值，就必须测定在行星最初形成的同时或不久结晶的含锶岩石或矿物。但地球上最早形成的岩石和矿物由于连续不断的地质作用和化学分异已不复存在。或者因深埋于地幔之中无法获得。相反，大多数陨石母体由于体积很小，无法积累和保持它们的热量，因而在形成之后不久就失去了化学活动性。从等时线所求得的$^{87}Sr/^{86}Sr$初始比值反映了陨石母体最后冷却时的同位素组成。所以可通过对陨石的分析来确定原始锶的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值。

太阳光球层的Rb/Sr比值约是0.65。假如这一数值代表了太阳星云的Rb/Sr比值，那么应用（2.10）和(2.4）式可计算出$^{87}Sr/^{86}Sr$比值每百万年增加2.6×10^{-5}。因此，从太阳星云中形成的不含铷物相的锶同位素组成取决于其形成时间。也就是说，陨石母体的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值取决于它们形成的时刻和持续时间；每个母体内锶继续演化的速率由其中的Rb/Sr比值所决定。某些较大的母体可以全部熔融，使同位素均一化；另一些仅仅局部均一化，总体上保持不均一。以上论述表明，代表不同母体碎块的陨石严格说来并不具有一致

的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始比值，这一点在表2.3中已有反映。但是绝大多数陨石拟合等时线的事实表明，它们都是在一个较短的时间间隔内由太阳星云形成，具有近似的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始比值，且这一比值在它们各自母体的最终冷却和结晶作用以来没有改变。

二、月岩的铷-锶年龄

随美国阿波罗飞船和苏联月球自动站先后在月球登陆，对其所采集的月岩，月壤样品进行了年代学的研究。月岩、月壤的Rb-Sr法年龄如表2.5和表2.6所示。

由表2.5和表2.6可见，月岩和月壤的模式年龄绝大多数在4100—4900Ma范围内。据月壤平均模式年龄（4550Ma），再结合 ^{40}Ar-^{39}Ar 和U-Th-Pb等方法的年龄测定，说明月球是在46亿年左右与地球、陨石及整个太阳系大致在同一时期内形成。

月球形成之后，经历了以下几个演化阶段：

表 2.5 月岩的Rb-Sr年龄和$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值

	样品	内部等时线年龄 (Ma)	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$	模式年龄 (Ma)①
月海玄武岩	风暴洋玄武岩(A-12)	3160—3360	0.69918—0.69957	4330—4980
	震沼地区玄武质岩石(A-15)	3280—3440	0.69923—0.69937	4060—4230
	丰富海玄武岩(L-16)	3390—3420	0.69906	
	静海玄武岩（A-11)②：高钾	3590—3680	0.69926—0.69939	3800—3900
	低钾	3630—3710	0.69306—0.69909	4290—1520
	A-14月海玄武岩(14053)	3960	0.69348	4600
非月海岩石	Fra Mauro玄武岩(A-14)	3870—3890	0.70019—0.70036	4280—4370
	Fra Mauro建造角砾岩(A-14)	3950(雨海事件)	0.69947	4240—4380
	路尼岩-1(10085)③(Luny Rock 1)			4440
	花岗质岩石(12013)④	3990—4010	0.7050—0.7085	4170—5100
高地斜长岩	A-15斜长岩(15415)	4100		
	A-16斜长岩角砾(65015)	4120	0.69917	
		3930(雨海事件)	0.7003	
	L-20斜长岩	4170		
	静海月壤中斜长岩碎片			4440

①模式年龄是按0.69898±0.00003计算出来的；
②静海玄武岩的全岩等时线年龄为3500—3760Ma，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ 初始比值为0.69911；
③是由低钙辉石、长石、钛铁矿、陨硫铁、氯氟磷灰石和白磷钙矿所组成的细粒岩石碎屑；
④花岗质岩石的全岩等时线年龄为4480—4520Ma。

表 2.6 月壤物质的Rb-Sr年龄

地区	名称	模式年龄 (Ma)	$^{87}Sr/^{86}Sr$
静海	全壤（10084）	4500	
风暴洋	月尘、细粉等	4350—5100	
震沼	月尘、细粉等	4300—4860	0.70373—0.70820
丰富海	碎片等	4120—4300	
A—14	月尘	4360—4720	0.71355—0.71707
A—16	月尘等	4640—4900	0.70060—0.70233
L—20	全壤等	4550—4720	0.7012—0.7070

1．月球高地的形成。大约在41亿年前，月球外部200—300km的表层曾发生过比较广泛的区域熔融或局部熔融，产生第一次规模较大的岩浆活动，通过岩浆分异作用形成了斜长岩成分的原始月壳，即构成月球高地。月壳形成后不久（4000—4100 Ma），局部重熔、变质或重结晶，形成了象花岗质岩石、路尼岩-1等特殊的非月海岩石，可能代表第二次岩浆活动。

2．月球环形构造的形成（雨海事件）。雨海事件是月球演化史中的重要一环，愈来愈多的事实证明，雨海盆地及其它大型月海盆地（静海、丰富海等），都是在雨海事件期间，由于一系列直径约100km左右的小天体坠落在月表而形成的。冲击抛射的物质（称为弗拉摩洛建造）达到雨海盆地前沿500km以外。根据弗拉摩洛建造角砾岩和充填月海的非月海玄武岩的年龄测定，雨海事件约发生在39亿年前。在雨海事件期间或之前，很可能还发生了首次月海玄武岩喷发。A-14非月海玄武岩是在雨海事件结束时喷发的。

3．月海玄武岩喷发。距今31—39亿年间是月球最剧烈的火山喷发时期，导致形成了广泛分布的充填月海的玄武岩。根据时间先后关系，至少已发现四期：①静海玄武岩（3600—3800Ma）；②丰富海玄武岩（约3400Ma）；③雨海东部腐沼玄武质岩（3280—3440Ma）；④风暴洋玄武岩（3100—3300 Ma）。月海玄武岩是由于月球外层500km内大规模的熔融或局部熔融形成的。每期月海玄武岩可能有多次喷发，据静海样品中（$^{87}Sr/^{86}Sr$）$_0$初始比值的差别，证明岩浆是在不同地区产生的，低钾玄武岩略早于高钾玄武岩，二者形成于不同岩浆源。

综上所述，月球约在46亿年前同太阳系中天体一起形成之后的十五亿年内，曾有过大规模的熔融、岩浆活动和岩浆结晶作用，说明在月球早期历史中曾经历了一段内部地球化学分异时期。路尼岩-1和花岗质岩石等特殊岩石的发现，意味着月球上的岩浆分异作用曾产生了接近于花岗质组分的残余物。距今31亿年以来，月球的月貌特征已基本形成，月球进入宁静阶段，地球化学演化处于“停滞”状态。

第五节　不同类型岩石的铷-锶年龄和解释

一、岩浆岩

岩浆岩的同位素年龄包括岩浆侵入年龄、结晶年龄和喷出年龄。岩浆的侵入年龄是指母岩浆沿有利通道运移，侵位于某一空间的时间。由于岩浆的来源和成因不同，侵入年龄的含义也有所区别。比如来自上地幔源区的岩浆侵入年龄是指其侵位到地壳某一空间并赋存下来时的年龄；而由局部熔融就地冷凝的岩浆岩，其侵入年龄则指熔融、混合成均一熔浆并开始冷却的时间。

如果岩浆规模大，且埋藏在地表以下较深部位，其热量不易散失甚至不断获得热能，从而长时期（可达几百至几千万年）处于较高温状态，致使放射性计时系统不起作用。此时所测定的矿物或全岩的同位素年龄都不能代表岩浆侵入和局部熔融的时间，但可理解为岩石结晶作用的年龄。相反，如果岩浆侵入或重熔作用发生于近地表。或者尽管发生于较深部位，但由于地壳很快上升而处在易于冷凝结晶状态，因而侵入或重熔作用与冷凝结晶作用结束的时间间隔在地质年代表中显示不出来，此时岩浆侵入年龄与岩浆结晶年龄具有同一的含义，用Rb-Sr法测定的年龄可以视为侵入年龄或重熔作用发生的时间。

岩浆喷出年龄是指火山物质喷出地表并迅速冷凝结晶的时间。

由于岩浆的侵入和喷出，分别形成深成岩和火山岩。它们的铷锶特征及其年龄测定分述如下：

1．深成岩

深成岩的Rb-Sr 年龄测定主要用于花岗质岩石和钾长石、云母类矿物。但由于花岗岩类的成因和物质来源有所不同，所以它们的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值各异。铷-锶法也可测定碱性岩的年龄。而基性和超基性岩由于含铷较低，含锶较高，因此，测其年龄比较困难。

对花岗质岩石来说，根据$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值可判断其物质来源于地幔或是地壳。大致有下列几种情况：①当花岗质岩石的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值落在图2.2中玄武岩源区锶演化范围内时，那么原岩物质来自上地幔；②当其初始比值落在地幔锶演化范围以上并很高时，则岩石中锶主要来源于硅铝质的古老地壳岩石，因为它们的年龄较老和Rb/Sr 比值较高，富含放射成因$^{87}Sr^*$；③当其初始比值落在上地幔锶演化范围以上，但并不很高时，说明部分锶来源于上地幔，并混入富含放射成因$^{87}Sr^*$的外来锶。因此可认为，具有高初始比值的花岗质岩石是代表花岗岩化的地壳岩石，或者是被上地幔岩浆同化了相当数量硅铝物质的混染岩。

根据$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值的不同，花岗质岩石可分为：

（1）低初始比值的花岗质岩石

据G. Faure和J. L. Powell(1972)汇集的一百三十个花岗质岩石中，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值的（由全岩等时线法求得）50%数据点落在图 2.2 的玄武岩源区（地幔）范围内。这些$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$比值象大多数玄武岩、特别是大洋玄武岩那样低。也就是说，所分析的花岗质岩石中约有半数是通过上地幔物质的局部熔融和由原始玄武岩浆分异作用形成的。例如，美国北卡罗来纳州Salisbury 深成岩体，为白色和粉色石英二长岩。全岩等时线年龄为411±6Ma，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值为 0.7038±0.0010。P. D. Fullagar 等（1971）认为该年龄是深成岩体侵入和结晶作用以来所经历的时间，其原始岩浆是地幔中生成的，没有混染古老地壳岩石锶。

（2）高初始比值的花岗质岩石

约20%花岗质岩石的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值位于图2.2中直线C两侧附近及其以上。这些岩石形成以前，其大部分物质已呈硅铝质存在。例如，外南极圈Miller山脉Martin 岩穹的含黑云母石英二长岩，侵入在前寒武纪Nimrod 群(为20亿年)石英长石质片麻岩中。Martin岩穹的全岩等时线年龄为 488±17Ma，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值为0.734±0.001。显然，花岗质基底物质经历了从20 亿年到奥陶纪这段时间的演化，表明 Martin 岩穹的岩浆是由 Nimrod 群花岗质基底岩石的部分熔融形成，或者是母岩浆同化了大量古老硅铝质岩石。

（3）中等初始比值的花岗质岩石

$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值介于大洋玄武岩和地壳平均增长线之间的花岗质岩石。主要有小型侵入体和岩株以及北美显生宙岩基。属于北美显生宙的岩基有Nova Scotia（初始比值为0.708）、内华达山脉（0.7073）、加利福尼亚海岸山脉（0.7082）、加利福尼亚Inyo山脉（0.7070）、蒙大拿Boulder(0.7066)和不列颠哥伦比亚（0.7077）等。这些数值都在实验误差范围内，因此可以用0.707±0.001作为它们的初始比值特征。这些中等$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值表明，花岗质岩基很可能是由玄武质和硅铝质混合而成，但也不排除具适当 Rb/Sr

比值的地壳基底局部熔融形成的可能性。

2．火山岩

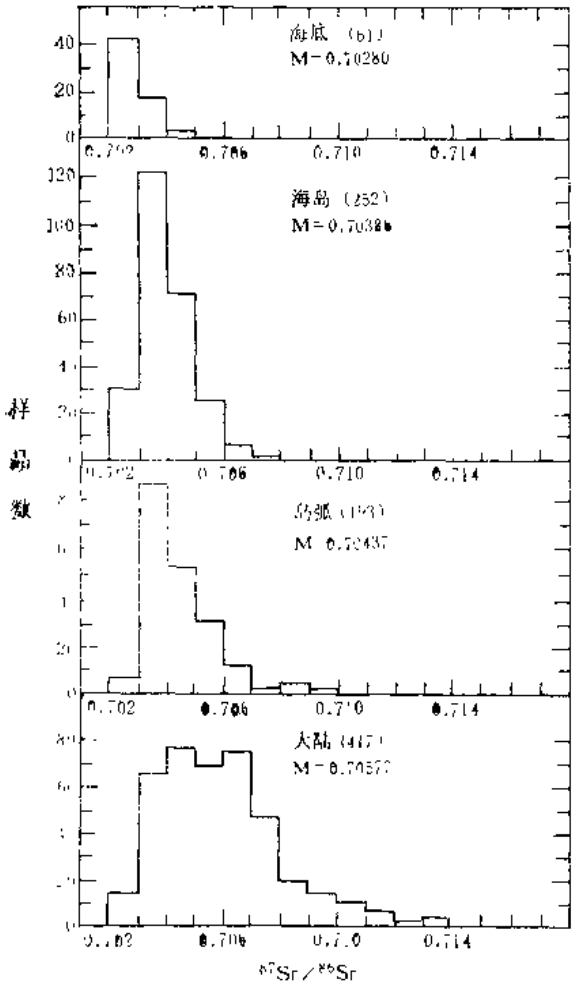


图 2.7 不同地质环境中火山岩的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值直方图

(据G. Faure, 1977)

括号内数字为样品数，M为平均值

火山岩的锶同位素组成因其产出地质环境不同而各异。沿大洋中脊喷发的海底拉斑玄武岩$^{87}Sr/^{86}Sr$比值最低，为0.7028；海岛玄武岩略高，为0.70386；岛弧火山岩较高，为0.70437；大陆火山岩最高，为0.70577。它们的频率直方图如图2.7所示。

由于硅铝质物质仅在大洋盆地中少数地方出现，海岛和大洋中脊的火山岩与古老硅铝物质混染的可能性小，因此，它们的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值是上地幔锶同位素组成的可信指标。另外，Z.E. Peterman等（1971）的资料表明，大洋玄武岩的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值与钾相对含量$K_2O/(K_2O+Na_2O)$之间呈正相关。这种趋向一般是由于上地幔含钾的区域通常也富铷，所以形成$^{87}Sr/^{86}Sr$比值高的岩石。以上事实反映了上地幔在化学和同位素上的非均一性。海底玄武岩与海岛玄武岩的差异，说明前者源区物质的Rb/Sr比值较低。另外，由于上地幔Rb/Sr比值很低，所以整个地球的Rb/Sr比值仅为0.027。上地幔某些区域在地球早期历史中亏损铷和其它元素，或许这些地带在早先熔融过程中产生碱性玄武岩浆，致使铷和钾等进入地壳。所以，沿海洋扩张中脊形成的拉斑玄武岩是由于地幔“亏损带”的熔融产生，而海岛火山岩来源于上地幔的原始部分，铷亏损最少或没有亏损。

至于某些海岛玄武岩的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值稍有偏高，可能与来自邻近大陆的陆源沉积物混入有关。

岛弧是整个俯冲带的一个组成部分。当大洋板块沿着深海沟向大陆板块俯冲造成洋壳消亡的时候，导致了火山岛弧的形成。岛弧之下，有一个深部地震带，称作贝尼奥夫带（Benioff zone）。岛弧地带产生的火山岩和深成岩的化学组成和年龄都具有随离开海沟距离而有规律变化的趋势，或者说随贝尼奥夫带深度呈现有规律变化。一般来说，随着趋向大陆一侧，喷出的火山岩碱度（特别是钾含量）逐渐增高。通常在海沟附近是拉斑玄武岩，然后是钙—碱性火山岩（安山岩、英安岩），最后会出现碱性火山岩。例如，据W. R. Dickinson等（1967）的研究，环太平洋地区安山岩的K_2O含量随贝尼奥夫带的深度而

增高。岛弧火山岩的锶同位素组成也是有规律分布的。据D. J. Whitford (1975) 的资料，印度尼西亚巽他岛弧（苏门答腊、爪哇、巴厘、龙目和松巴瓦）火山岩的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值是随贝尼奥夫带深度而增高。岛弧火山岩$^{87}Sr/^{86}Sr$比值的差异说明它们不是同源的。

俯冲带内岩浆物质的来源区是沿深海沟消亡的大洋岩石圈板块。一方面由于下冲板块的温度和压力引起洋壳玄武岩部分熔融，形成钙碱性岩浆；另一方面，下冲板块洋壳顶部深海沉积物和水化玄武岩内的水可以起熔剂作用，使上地幔熔融。无论哪种情况下，岩浆的化学成分不仅取决于母源物质的组成，而且还与熔融程度和岩浆向地表运移途中与围岩的相互作用有关。浅部形成的玄武质熔浆在上升过程中没有明显改变；在较深部由于水逐渐失去，熔融程度降低，产生的岩浆更富碱，当它们上升通过较厚的地幔或地壳物质时发生很大变化。总之，岛弧火山岩的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值以上地幔锶为特征。此外，由于洋壳玄武岩与海水反应，同样可以使俯冲带区岩浆的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值升高。再之熔融发生前的锶同位素不均一和富锶物质优先熔融，也使岩浆中$^{87}Sr/^{86}Sr$比值比母源物质高。

大陆火山岩具有可变的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值，它明显高于海洋盆地火山岩，甚至有些$^{87}Sr/^{86}Sr$比值大于0.710，说明玄武质岩浆在通过大陆壳期间与古老硅铝质岩石发生了广泛的相互作用。另外，大陆壳底部Rb/Sr比值低的麻粒岩和类似高级变质岩的熔融也可能形成某些玄武质至中性成分的岩浆。G. Faure等 (1974) 曾报导，外南极圈Storm Peak山峰的侏罗纪玄武岩是玄武岩浆与硅铝质物质混染而形成。它们的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$为 0.7094—0.7133。

概括来说，火山岩的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值变化原因，一是原始岩浆Rb/Sr比值的差异，二是与围岩的混染。

在理论上，造成原始岩浆Rb/Sr比值差异的因素有：①上地幔或下地壳源区中Rb/Sr比值原已存在差异；②地幔岩石中某些富锶相（如金云母）优先熔融。在这种情况下，岩浆的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值取决于源岩的矿物组成、矿物间$^{86}Sr/^{86}Sr$比值的差异和熔融程度；③源岩颗粒间和微裂隙中的放射成因^{87}Sr优先进入岩浆。^{87}Sr是晶格中先前存在的^{87}Rb衰变而成，后因扩散积聚起来；④分离结晶作用过程中富碱残余熔浆的形成。

外来锶对岩浆的混染有以下不同的机理：①深部岩浆被地壳较浅部位的派生岩浆所混染；②同化作用，例如玄武岩浆与洋壳深海沉积物的同化；③围岩反应，如海底玄武岩被海水或热卤水蚀变，以及岩浆与大陆壳硅铝质岩石的相互作用；④岩浆与各种类型水的渗合；⑤同位素交换，例如北苏格兰深成基性岩中异常高的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值，认为是含水岩浆与围岩之间同位素交换平衡的结果。

以上机理原则上也适用于深成火成岩。

一般来说，酸性火山岩（主要由长英质矿物组成）由于含有较合适的Rb/Sr比值，故其年龄测定常用Rb-Sr法。而基性火山岩如玄武岩因长石、云母类矿物很少，故不宜采用Rb-Sr法。

火山岩的Rb-Sr年龄测定现以我国浙江中生代酸性火山岩为例来说明。

浙江上侏罗—下白垩统火山岩系发育，分布广泛，约占全省面积的三分之二。长期以来对这套火山岩系的时代、划分和对比意见分歧。通过Rb-Sr年龄测定，为这套火山岩的形成时代、特征及火山岩浆来源的深入认识提供了依据。样品的Rb-Sr等时线处理结果和等时线图如表2.7和图2.8。

表 2.7 Rb-Sr等时线处理结果

（据施实，1979）

地层组①	样　品	样品数	相关系数	斜　率	年龄值 (Ma)	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$
m	6个全岩；1个钾长石	7	0.9752	0.001994±0.000202	140±14	0.7089±0.0021
l,h,s	4个全岩；1个黑云母	5	0.9931	0.001868±0.000128	132±9	0.7121±0.0027
m,l,h,s	10个全岩；2个矿物	12	0.9895	0.001905±0.000088	134±6	0.7105±0.0014

① 地层组m为磨石山组，l为劳村组，h为黄尖组，s为寿昌组

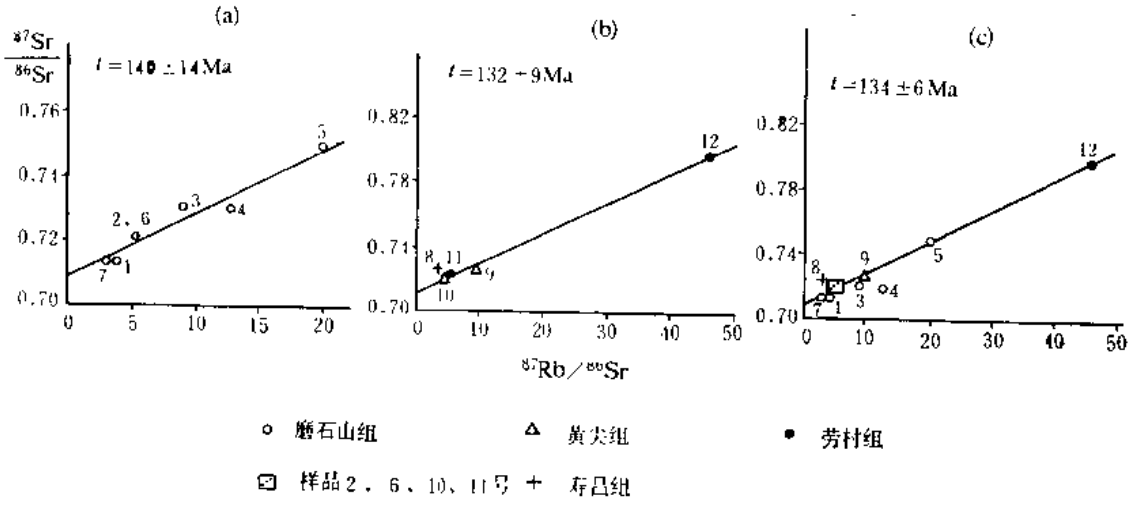


图 2.8 Rb-Sr等时线图

（据施实，1979）

a.磨石山组 b.劳村组、黄尖组和寿昌组 c.磨石山组和劳村组、黄尖组及寿昌组

图中等时线上数字为样品序号

从上述年龄结果可反映如下地质意义：

（1）磨石山组和劳村组、黄尖组及寿昌组火山岩的形成时间基本一致，可视为同时代产物，只是后三者形成时间稍晚。四个地层组合在一起的等时线年龄为134±6Ma，说明火山岩的形成时间相当于侏罗纪和白垩纪的过渡时期。

（2）等时线上的黑云母和钾长石的Rb-Sr表面年龄为133Ma，与四个地层组合在一起的年龄基本一致。反映了本区火山岩未经显著的后期变质作用。

（3）从表2.7所列的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值来看，均落在大陆长英质火山岩的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值（0.702—0.716）范围内。根据上地幔和大陆壳锶演化图式来看，本区火山岩浆可能来源于上地幔，并发生分异后被大陆壳物质混染。

二、变质岩

曾已述及，岩石或矿物中的铷、锶含量及$^{87}Sr/^{86}Sr$比值随^{87}Rb的衰变而变化。但当其遭受到变质作用时，可能会使岩石或矿物中的Rb-Sr体系发生不同程度的破坏；或者放射成因$^{87}Sr^*$的迁移和Rb、Sr含量的变化仅发生于矿物之间，形成新的Rb-Sr体系，而全岩仍保持封闭体系；或者全岩变成开放体系，在大范围内发生锶同位素迁移和交换。

变质作用过程复杂，有些变质岩可能是多次地质作用事件的产物。因此，样品的采集及其代表性是非常重要的。原则上利用Rb-Sr等时线法可求得多次地质事件发生的年龄。下面以我国珠穆朗玛峰地区南带前寒武纪古老变质岩系的年龄测定为例来说明。自该岩系采集五个全岩和一个长石样品，它们的Rb、Sr分析结果如表2.8。其等时线图如图 2.9。

表 2.8 珠穆朗玛峰地区变质岩的Rb、Sr(ppm)①

（据中国科学院贵阳地球化学研究所，1973）

样品号	样 品 名 称	^{86}Sr	^{87}Sr	^{87}Rb	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$^{87}Rb/^{86}Sr$
1	白云母黑云母片麻岩	8.87	0.683	51.8	0.789	5.77
2	石榴石白云母黑云母片麻岩	12.70	0.991	79.4	0.790	6.18
3	白云母黑云母片麻岩	2.63	1.360	142.6	1.229	53.6
4	矽线石白云母黑云母片麻岩	6.75	1.060	99.4	0.869	14.6
5	黑云母石英片岩	33.79	1.556	81.0	0.758	2.37
6	长石	4.74	2.427	156.0	1.224	32.5

① 采用$\lambda = 1.39 \times 10^{-11}a^{-1}$

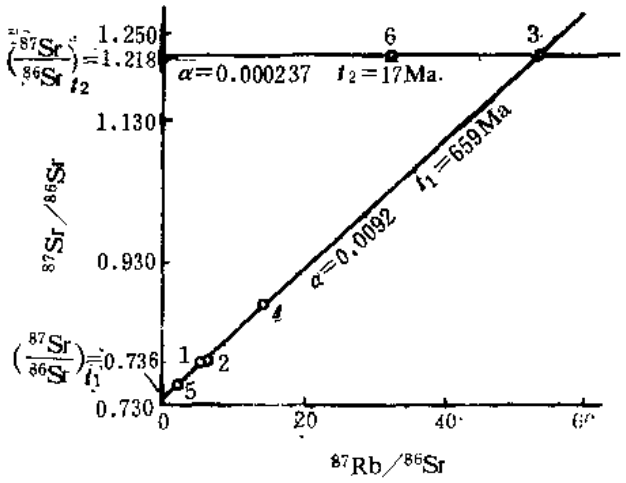


图 2.9 珠穆朗玛峰地区变质岩系的等时线图

（出处同表2.8）

由图2.9求得$tg\theta_1=0.0092$，$t_1=659$Ma，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{t_1}=0.736$；$tg\theta_2=0.000327$，$t_2=17$Ma，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{t_2}=1.217$。

图2.9中659Ma的等时线是由五个全岩样品求得的，而 17Ma的等时线是由三号全岩样品和六号样品求得的。这些年龄数据分别与U-Pb法及K-Ar法所测得的年龄结果基本一致。因而可以说珠穆朗玛峰地区至少遭受过两期主要变质作用：一期是在前寒武纪晚期，变质年龄在640—660Ma左右；另一期是在第三纪，其中10—20Ma前后是喜玛拉雅运动最强烈的地壳变动时期。

三、沉积岩

沉积岩的同位素年龄测定至今仍是一个用各种方法正在探索及研究中的课题。对 Rb-Sr法来说，由于沉积岩中Rb、Sr的赋存情况和演变复杂以及陆源碎屑物中继承放射成因锶的存在，沉积岩全岩Rb-Sr年龄测定还有一定困难。根据国内外一些学者对沉积岩全岩

Rb-Sr年龄的测定，表明页岩是沉积中最适宜测定的对象。

在我国应用Rb-Sr法对页岩进行了研究，如为确定我国震旦系-寒武系界线年龄及前震旦系的地层年龄，对湖北地区寒武系下部水井沱组、云南晋宁梅树村寒武系下统梅树村组八道湾段和云南前震旦系的柳坝塘组中的黑色炭质页岩、黑色页岩和黑色板岩作了 Rb-Sr 年龄测定。现以晋宁梅树村为例来说明。

梅树村组黑色粉砂质页岩层厚约20m，岩层稳定。其岩石学、矿物学研究表明，影响年龄测定的云母碎屑少于1%。因此，继承锶的影响很小。Rb-Sr全岩等时线 如 图 2.10。用最小二乘法求得直线斜率 $b=0.0087\pm0.00050$，年龄 $t=612\pm36$Ma，$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值为0.7073±0.0028。

从图2.10可见，Rb-Sr全岩等时线具有良好的线性关系，说明在沉积和成岩早期发 生了锶同位素的均一化。这与上覆水体有密切关系。在页岩形成时，由于碎屑粘土中锶的交换，很可能使某些页岩具有与周围海水相同的同位素组成。现代海水的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比 值 为 0.7090，在显生代，海水的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值从0.7065至0.7090。考虑海水$^{87}Sr/^{86}Sr$比值 的演变，推断寒武系海水的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值低于0.7090。梅树村组的锶同位素测定证明了这一 推理。因而梅树村组的612±36Ma等时线年龄，可以认为是其沉积或成岩作用的真实年 龄。

要想获得沉积岩层的真实年龄，选样很重要，特别对细粒碎屑沉积岩全岩样品的选择更需细致。因为在一般的细粒碎屑沉积岩中均含有继承放射性成因^{87}Sr。因此，对采 集 的样品除满足等时线年龄测定的一般要求外（如样品新鲜，严格避开风化带、蚀变带、接触带、构造破碎带、捕虏体或后期侵入的岩脉），还要对样品作细致的岩石学和矿物 学 研究工作，把含有继承放射成因锶的样品排除。根据Rb、Sr的含量选择不同Rb/Sr比值的样品进行Rb、Sr同位素测定，以求得等时线图上各点的合理分布。

沉积岩的年龄用Rb-Sr法除测定其全岩外，还可测定其同生矿物，最常采用的同生 矿

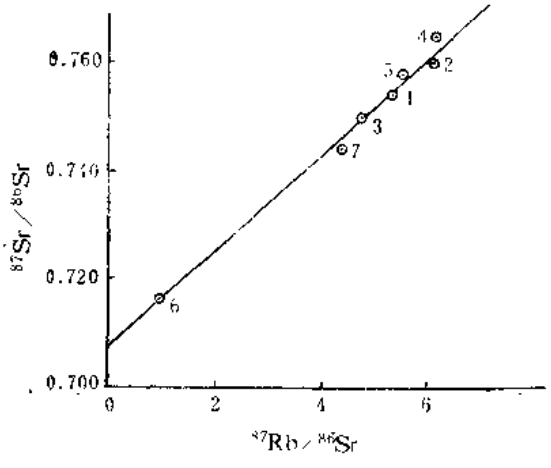


图 2.10 梅树村黑色页岩的Rb-Sr等时线
图中等时线上数字为样品序号
（据薛肇峰等，1984）

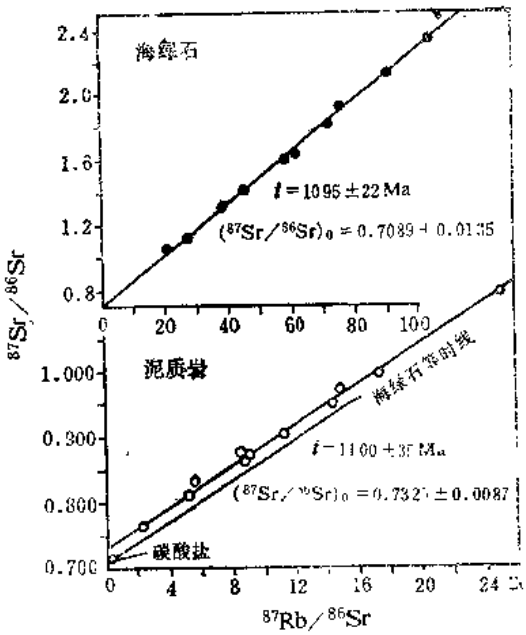


图 2.11 美国蒙大拿州前寒武纪海绿石和泥质岩等时线图
（据J. D. Obradovich, 1968）

物是海绿石。它是一种分布较广泛的同生矿物，自前寒武纪晚期至现代海洋沉积物中都有海绿石产出，其中钾含量高达百分之几，铷达万分之几，而含普通锶低于十万分之几。因此，海绿石是Rb-Sr法和K-Ar法测定沉积岩年龄的有效矿物，是指示沉积作用以来所经历时间的最理想矿物。图2.11是J. D. Obradovich等（1968）用Rb-Sr法测定美国蒙大拿州前寒武纪太阳河组海绿石和泥质岩石样品的等时线图。由图2.11可见，尽管海绿石和泥质岩石的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值相差较大，但其等时线年龄近似。同时海绿石的K—Ar法年龄与Rb-Sr等时线年龄一致，而且二者的年龄值又与沉积岩全岩的Rb-Sr年龄近似。从图2.11看出，泥质岩与海绿石的等时线几乎平行，前者的截距比后者高。它说明虽然泥质岩石已达到锶同位素均一化，但与同生矿物海绿石及碳酸盐相比，它依然存在陆源继承放射成因锶的影响。碳酸盐矿物反映了当时沉积环境中锶同位素特征，但它不含铷或贫铷。因此通常仅用来确定沉积岩体系的$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值。

利用海绿石测定沉积岩的Rb-Sr年龄时。要求矿物是在沉积作用同时或在沉积物成岩过程中形成，并且在地层中广泛分布。但实际上，有时在海绿石形成后的地质历史中，由于埋藏深度、重结晶、构造变形及变质作用会破坏原有的封闭体系。所以海绿石和沉积岩全岩的Rb-Sr年龄有时可能偏高或偏低。因此，应认真仔细对待。

近年来对沉积岩的Rb-Sr年龄测定除全岩和海绿石外，还扩展到沉积岩中常见的粘土矿物。如伊利石、高岭石、蒙脱石、绿泥石等。

用粘土矿物测定沉积岩Rb-Sr年龄时，应注意：①避开含有碎屑矿物特别是长石的全岩；②分离页岩层位中的粘土矿物，研究它们的矿物学以确定成因。除了碎屑粘土外，新形成的、改造和重结晶的粘土都可以用来测定沉积岩年龄；③结合粘土矿物学（伊利石多形变体和结晶度指数）、碳酸盐化学（锶含量）和同位素($^{87}Sr/^{86}Sr$比值）研究以及等时线截距值来解释获得的年龄值。

不论火或岩或变质岩或沉积岩测定其年龄时，样品没有受到化学风化时才适用。

根据对火成岩和变质岩风化剖面的铷、锶含量及$^{87}Sr/^{86}Sr$比值的研究，发现化学风化使它们丢失锶、富集铷；化学风化愈强烈，Rb/Sr比值也就愈高，从而导致岩石的年龄值显著偏低。因此，应避免采集风化岩石和矿物样品。

第六节　铷-锶法对年龄样品的要求及其优缺点

一、要求

为了准确测定岩石和矿物的年龄，样品的选择很重要。对样品的要求是：

1．在岩石和矿物形成时，锶同位素曾经历过均一化，随后处于封闭体系，对铷和锶来说即不丢失也没有获得。

2．样品具有合适的Rb/Sr比值、以保证样品在等时线上的各点合理分布。这对准确确定岩石的年龄$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值是很重要的。那么究竟如何选择Rb/Sr比值，它与年龄 t 之间是何关系呢？下面予以简述。

因为由（2.10）式已知

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_{现今}-\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_{初始}\approx\left(\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}\right)_{现今}\cdot\lambda t$$

$$\approx \frac{27.83\%\,Rb}{9.86\%\,Sr} \times 1.39 \times 10^{-11} t \approx 4 \times 10^{-5} \frac{Rb}{Sr} t \qquad (2.16)$$

其中Rb/Sr是样品中Rb和Sr的原子比，t 是年龄（Ma）。

为了得到理想的等时线图，要求$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_{现今}$值至少等于0.8，即

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_{现今} - \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_{初始} \gtrsim 0.1$$

这样（2.16）式可写成

$$\frac{Rb}{Sr} t \gtrsim 2.5 \times 10^{3} \qquad (2.17)$$

此式用图2.12表示。

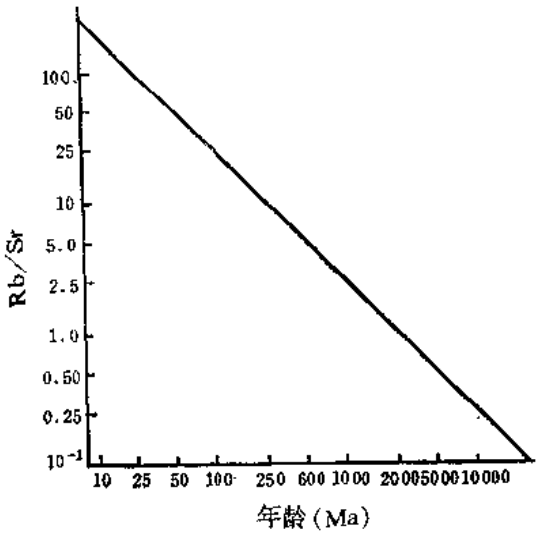


图 2.12 $\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right) = 0.8$ 时，所需$\frac{Rb}{Sr}$比值与样品年龄关系

（据D. York等，1972）

从图2.12可看出，若样品的年龄约100Ma，则其$\frac{Rb}{Sr}$比值需为$\gtrsim 25$。由此可见，要获得等时线图上的各点合理分布，则样品的Rb/Sr比值应满足（2.17）式。

3．同一组样品中既要选择Rb/Sr比值低的样品，以利控制$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$的位置；又要选择Rb/Sr比值高的样品，以便精确测定年龄。对一组样品来说，应尽可能选择Rb/Sr比值变化均匀及总变化范围较大的样品。

4．选择富钾的矿物，如黑云母、白云母。它们是Rb-Sr法中最常用的矿物。通常黑云母比白云母易受变质作用和蚀变作用的影响，易发生Rb、Sr的得失。另外还有钾长石，其Rb/Sr比值较低，但这类矿物受到扰动时，对Rb-Sr的保留能力较强，即Rb-Sr封闭体系较好。角闪石和辉石类矿物中Rb/Sr比值都很低，一般只被用来确定$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值。沉积岩的年龄测定常选用海绿石，因其含有比较合适的Rb/Sr比值。

5．对全岩样品来说，最合适的是花岗岩类和酸性火山岩，因它们含钾比基性岩高，

随之铷也较高。玄武岩因Rb/Sr比值很低，常用来确定$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$初始比值。

总之，Rb-Sr法的适用性还是比较广泛的，愈益受到人们的重视。

采样时应注意：

1．样品要有代表性，即具有一定地质事件的代表性。

2．样品新鲜，未经风化和蚀变。例如，云母没有绿泥石化和蛭石化，长石没有高岭土化、条纹长石化等。海绿石应为深绿色，不应有褐、棕等杂色。放射性矿物没有放射晕和非晶质化。采样位置应尽量远离围岩接触带、蚀变带以及断裂破碎带和岩体中后期侵入的岩脉，以免放射性平衡遭到破坏。

适用于Rb-Sr法年龄测定的样品有：

1．单矿物：黑云母、白云母、锂云母、钾长石、微斜长石和海绿石等。样品纯度应在98%以上。样品数量随时代不同而异，如云母类、长石类、海绿石样品，前寒武纪约1—2g，古生代2—3g，中生代4—6g。等时线样品数要求5—10个。样品粒度应粉碎至0.076mm。

2．全岩：花岗岩、酸性火山岩、变质岩和沉积岩（页岩、泥质粉砂岩、粘土等），样品量5g。

二、优缺点

Rb-Sr法的优点是：

（1）样品分布普遍易选。既适用于岩石，也适用于矿物。但是如果矿物遭受变质，那么不同矿物对其中放射成因$^{87}Sr^*$的保存性是不一样的。一般来说，保存性以白云母最好，钾长石次之，黑云母较差。

（2）适用K-Ar法测定的样品都可采用Rb-Sr法，因此可直接与K-Ar法对比。

（3）应用范围广，测定时限也较长，特别在很多情况下可测定变质前岩石的年龄和成岩后变质作用等热事件的年龄。所以，目前广泛地应用于前寒武纪古老变质岩系及其矿产的研究。

Rb-Sr法的不足之处是：

（1）衰变常数有多种，如用物理方法测定的为$1.474\times10^{-11}a^{-1}$，用地质方法得出的为$1.39\times10^{-11}a^{-1}$，也有采用$1.41\times10^{-11}a^{-1}$的。因此，采用不同衰变常数计算年龄，其结果就出现一定的差异。

（2）测定分析技术要求很高，需要有超纯的分析试剂和极低空气污染本底的实验环境。

第三章　钾-氩衰变体系

第一节　自然界的钾和氩

一、钾

地球中的钾倾向富集在硅铝质地壳内，其丰度为2.5%（重量）。自然界的含钾矿物主要有两类，一类是铝硅酸盐，如钾长石、白榴石、霞石、云母、闪石、海绿石等；另一类是盐类，如钾盐、光卤石、明矾石、杂卤石、钾硝石等。钾是重要的造岩元素之一。不同类型岩石中的钾含量如表3.1。

表 3.1　不同类型岩石中钾的平均含量(重量%)

(据K. K. Turekian等，1961)

岩石类型	钾含量	岩石类型	钾含量
球粒陨石	8.5×10^{-2}	正长岩	4.8
超基性岩	4×10^{-3}	页岩	2.66
玄武岩	8.3×10^{-1}	砂岩	1.07
贫钙花岗岩	4.2	碳酸盐岩	2.7×10^{-1}
富钙花岗岩	2.52	深海粘土	2.5×10^{-1}

从表3.1看出，岩浆岩中钾主要富集在碱性岩和酸性岩中，而基性岩特别是超基性岩中很低。钾在岩浆作用中趋向于在晚期析出，一直持续到伟晶岩阶段。深变质带内，因局部熔融，形成富含钾的浅色体，甚至导致花岗质岩浆的形成。地表化学风化条件下，钾容易从各种铝硅酸盐矿物中淋滤出来，溶解于水，在其迁移活动过程中部分被粘土矿物所吸附，大部分随水循环进入湖泊和海洋，在适宜条件下以盐类矿物形式出现。

钾有三个天然同位素：^{39}K、^{40}K 和 ^{41}K，其丰度分别为 93.2581%、0.01167% 和 6.7302%，其中^{40}K是天然放射性同位素。

二、氩

氩是惰性气体元素。自然界中氩主要存在于空气中、构成所谓大气氩。按体积计算，空气中氩的含量为0.934%，在大气圈的化学组分中其量居第三位。

氩有三个天然同位素：^{36}Ar、^{38}Ar和^{40}Ar，它们的丰度分别为0.337%、0.063% 和99.600%，可见^{40}Ar占绝对优势。而^{40}Ar是由^{40}K放射衰变形成。

在自然界基性、超基性岩、多数碱性岩、伟晶岩以及同化混染成因的花岗岩等岩类的矿物，如辉石、橄榄石、霞石、方钠石、硬硅钙石、绿柱石、堇青石、绿泥石、石榴石和红柱石等，经常含有过剩氩，它是指岩石和矿物形成时继承和捕获的氩，即非放射性成因氩。

第二节　钾-氩法的原理和年龄计算

钾-氩法测定地质年龄的原理是基于^{40}K经轨道电子俘获转变为稳定同位素^{40}Ar。^{40}K具有两种衰变方式，一是以β^-衰变形成稳定同位素^{40}Ca，衰变的这部分^{40}K占其总量的89.33%；二是以电子俘获并伴随放出一个γ光子而形成稳定同位素^{40}Ar，衰变的这部分^{40}K约占10.67%。

对于钾、氩和钙保持封闭的含钾体系，其放射成因$^{40}Ar^*$和$^{40}Ca^*$的增长用下式表示：

$$^{40}Ar^* + {}^{40}Ca^* = {}^{40}K\ (e^{\lambda t} - 1) \tag{3.1}$$

式中λ是^{40}K的总衰变常数。衰变体系中的每个分支都有独立的衰变常数λ_e和λ_β，即

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_\beta \tag{3.2}$$

式中λ_e和λ_β分别是^{40}K衰变成^{40}Ar和^{40}Ca的衰变常数。关于这些衰变常数曾采用过不同的测定值，如表3.2。采用的衰变常数不同，那么计算出的年龄值也有差异。

表 3.2　钾-氩法所采用的衰变常数

衰变常数（$10^{-10}a^{-1}$）			半衰期	分子比	$^{40}K/K$		备注
λ_e	λ_β	λ	(10^9a)	λ_e/λ	(原子%)	(重量%)	
0.581	4.962	5.543	1.2505	0.10482	0.01167	0.01193	新常数
0.585	4.72	5.305	1.3066	0.11027	0.0119	0.0122	旧常数
0.557	4.72	5.277	1.3135	0.10555	0.0119	0.0122	苏联常数

根据（1.30）式，样品中放射成因$^{40}Ar^*$原子数的增长为

$$^{40}Ar^* = \frac{\lambda_e}{\lambda} {}^{40}K(e^{\lambda t} - 1) \tag{3.3}$$

样品中测得的^{40}Ar原子的总数目为

$$^{40}Ar = {}^{40}Ar_0 + {}^{40}Ar^* \tag{3.4}$$

$^{40}Ar_0$是非放射成因的外来氩，它可能是岩石或矿物形成时就已存在的过剩氩，也可以是矿物表面和微裂隙内吸附及实验过程中渗入的大气氩。假定外来氩全部为大气氩，则

$$^{40}Ar^* = {}^{40}Ar - {}^{40}Ar_0 = {}^{40}Ar - 295.5\,{}^{36}Ar \tag{3.5}$$

式中^{40}Ar和^{36}Ar是样品中的测定值，295.5为大气氩中$^{40}Ar/^{36}Ar$比值。于是，解方程（3.3）可得

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{\lambda}{\lambda_e} \cdot \frac{^{40}Ar^*}{^{40}K} + 1\right) \tag{3.6}$$

（3.6）式就是钾-氩法模式年龄的公式。现举例说明计算K-Ar年龄的方法：

北京房山花岗闪长岩中黑云母的分析结果为$K = 7.597\%$，$^{40}Ar^* = 1.813 \times 10^{-9}$mol/g（王松山，1983）。

（1）计算$^{40}Ar^*/^{40}K$原子比值：

$$\frac{^{40}Ar^*}{^{40}K} = \frac{1.813 \times 10^{-9} \times 39.0983}{7.597\% \times 0.01167\%} = 7.99545 \times 10^{-3}$$

若$^{40}Ar^*$含量给出的是重量单位（ppm）时，则将上式分子中的钾原子量（39.0983）去掉，分母中的^{40}K丰度（0.01167%）改成重量百分数（0.01193%），就可进行计算。

（2）将$^{40}Ar^*/^{40}K$比值代入（3.6）式，或者直接查表，得$t=132.63Ma$。

按（3.6）式计算年龄时，需要满足下列条件：

（1）岩石或矿物形成后对$^{40}Ar^*$来说保持封闭体系，即没有$^{40}Ar^*$的得失。

（2）样品中不存在过剩氩，外来氩全部作为大气氩来扣除的。

（3）岩石或矿物形成后没有钾的交换。钾同位素组成是正常的，除了^{40}K的衰变之外，没有因分馏作用或其他过程所造成的变化。

（4）精确测定^{40}K的衰变常数，它不随时间和钾所处的物理化学条件而变化。

钾-氩法年龄计算中^{40}Ar的精确测定是非常重要的。自然界岩石和矿物中的钾含量一般为百分之几或者更低，而^{40}K仅占总钾量的万分之一左右。加之，几乎有90%的^{40}K衰变形成^{40}Ca以及^{40}K的半衰期很长，所以岩石和矿物中由^{40}K衰变形成的放射成因$^{40}Ar^*$量极少。尤其是那些年轻而钾含量又很低的样品，$^{40}Ar^*$含量就更低了。因此，如何准确测定微量氩，是钾-氩法年龄测定实验技术中的关键。目前测定微量氩的方法有体积法、同位素稀释法和中子活化法。通常采用的是前两种方法。

体积法，是将样品在真空系统中熔化后，经过提取和反复纯化的氩气转入麦氏计进行测定，得出恒定的体积，根据玻义耳定律计算总氩量。最后用质谱计分析氩的同位素组成，由^{36}Ar和^{40}Ar的峰高来扣除混入的大气氩，求得放射成因$^{40}Ar^*$量。体积法测定微量氩所使用的麦氏计，是一种目估读数的压缩真空计，弱点是灵敏度不高，误差大。通常，麦氏计的实际灵敏度不低于1.9×10^{-7} g氩量。对于年老样品，放射成因氩含量高，体积法可以胜任。对于年轻的、尤其是含钾低的样品，为了达到体积法的灵敏度，就必须采取增加样品量的办法来获得足够的放射成因氩；但要在一次实验中纯化分离几十至几百克样品内的杂质气体，显然是无法实现的。目前，国外除了个别国家的实验室外，都已用同位素稀释法取代了体积法；在我国，许多实验室仍主要采用体积法。

同位素稀释法测量氩，是基于在分析的气体中，加入一定量已知同位素组成的氩稀释剂（通常是以富集^{38}Ar为特征），经纯化后的氩气转入质谱计，测定混合氩气中各同位素的分压强，得到相应的$^{40}Ar/^{38}Ar$和$^{36}Ar/^{38}Ar$比值，计算出放射成因$^{40}Ar^*$含量。稀释法测定氩直接用高灵敏度的质谱计，据报道，国外可测定的最低氩量已达5×10^{-12} g。所以，与体积法相比，稀释法的主要优点是，样品用量显著减少，可测定很年轻的和低钾的样品，氩测定的误差较小，实验时间缩短。

第三节　过剩氩和钾-氩等时线法

一、过剩氩

一般来说，由于氩是气体元素，容易丢失，从而使模式年龄偏低。但有时因为矿物中存在着过剩氩，也出现明显偏高的年龄数据。过剩氩对钾含量低而年轻的矿物影响尤为显著，如绿柱石、堇青石、电气石和辉石等。

过剩氩的成因有两种情况：①矿物形成时从成矿介质中获取的原始氩或矿物形成后扩散进入矿物中的非大气氩，这种过剩氩与矿物中钾的衰变无关；如金伯利岩岩筒侵位期

间氩的高分压、矿物内流体包裹体以及地壳和地幔中较古老含钾矿物的去气作用等，都可以导致过剩氩的产生。②岩石和矿物形成时从先前岩石中继承下来的氩，也称继承氩；例如岩石和矿物在变质或重结晶作用时保留下来的变质前放射成因氩、交代作用时形成的钾矿物中残存下的原岩矿物的部分放射成因氩等。

当样品中有过剩氩存在时，就无法由（3.6）式计算出模式年龄。样品中是否有过剩氩，可以从共生的无钾或贫钾矿物（如石英、绿帘石、石榴石、蓝晶石、绿泥石等）的测定结果来判断；如果这些矿物中$^{40}Ar/^{36}Ar$比值约为295.5，那么就不存在过剩氩；如果该比值高于295.5，说明有过剩氩。这时，为了求得岩石和矿物的真实年龄及其初始（过剩）氩同位素组成，就需借助钾-氩等时线法。

二、钾-氩等时线法

1．^{40}K-^{40}Ar等时线

对于有过剩氩的样品：

$$^{40}Ar_t = {}^{40}Ar_e + {}^{40}Ar_a + {}^{40}Ar^* \tag{3.7}$$

式中$^{40}Ar_t$是总^{40}Ar的测定值，$^{40}Ar_e$、$^{40}Ar_a$和$^{40}Ar^*$分别为过剩氩、大气氩和放射成因氩。令

$$^{40}Ar = {}^{40}Ar_t - {}^{40}Ar_a \tag{3.8}$$

即指样品中扣除大气氩之后的^{40}Ar量，它包括了放射成因氩和过剩氩。将（3.3）和（3.8）两式代入（3.7）式，得

$$^{40}Ar = {}^{40}Ar_e + \frac{\lambda_e}{\lambda}{}^{40}K(e^{\lambda t} - 1) \tag{3.9}$$

这是以^{40}K和^{40}Ar为坐标的直线方程。若一组同成因样品的数据点拟合成一条直线，那么根据直线的斜率和截距，就可求得这组样品的真实年龄和初始（过剩）氩的同位素含量。

事实上，许多样品并不存在过剩氩，却很容易丢失$^{40}Ar^*$。此时，若（3.9）式中^{40}Ar是指扣除了大气氩之后的放射成因氩，那么$^{40}Ar_e$则可看作为岩石或矿物形成后丢失的$^{40}Ar^*$。这种情况下，（3.9）式同样是等时线方程。所以，等时线的斜率

$$m = \frac{\lambda_e}{\lambda}(e^{\lambda t} - 1) \tag{3.10}$$

由此可计算出等时线年龄。实际工作中，因为斜率相当于$^{40}Ar^*/^{40}K$比值，故可查表（见参考文献[14]）求得年龄值。应用等时线方程（3.9），必须满足下列条件：①所有样品是同时形成的；②一组样品形成时具有相同的初始（过剩）氩，或者它们形成后丢失等量的$^{40}Ar^*$；③假定样品中的^{36}Ar全部来源于大气氩，即^{40}Ar应作大气氩扣除。

图3.1表示了一组同成因样品的^{40}K-^{40}Ar等时线以及等时线年龄与模式年龄之间的关系。若等时线通过坐标原点，则说明样品中既无过剩氩，也没有放射成因氩的丢失，如图3.1a；这时，K-Ar模式年龄与等时线年龄一致，代表真实年龄。在放射成因氩丢失情况下，等时线的截距为负值，等于$^{40}Ar^*$丢失量，如图3.1b；此时，单个样品的模式年龄小于等时线年龄或真实年龄。当有过剩氩时，等时线的截距为正值，表示初始氩量，如图3.1c；这种情况下，单个样品的模式年龄大于等时线年龄或真实年龄。

^{40}K-^{40}Ar等时线法在火山岩和区域变质岩中用得较广。对于变质岩，等时线年龄可看作是变质作用的年龄。现以山西五台地区滹沱群变质岩为例来说明，如图3.2所示。

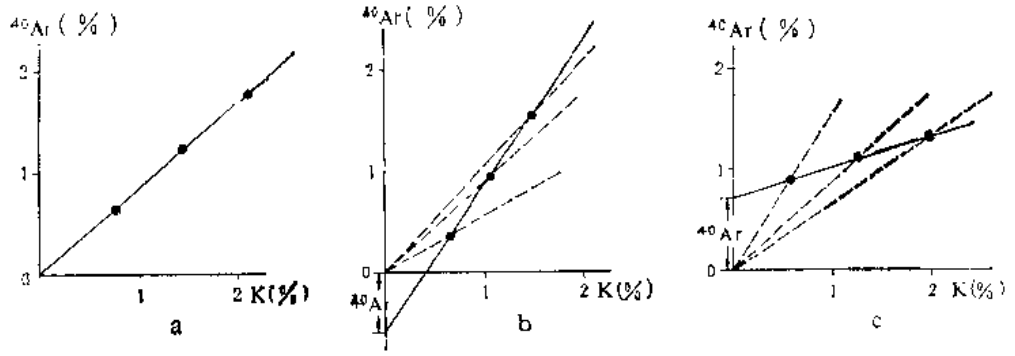


图 3.1　一组同成因样品在不同情况下的$^{40}K-^{40}Ar$等时线
(据C. T. Harper, 1970)

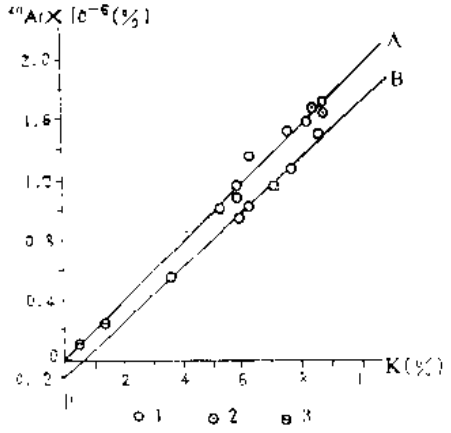


图 3.2　滹沱群变质岩$^{40}K-^{40}Ar$等时线
1.黑云母；2.白云母；3.角闪石（角闪岩）
(据钟富道，1975)

由图 3.2 可见，滹沱群变质岩中许多样品（角闪石、白云母和一部分黑云母）位于通过坐标原点的等时线A附近，相应的等时线年龄为1688±12Ma（按新衰变常数计算），反映滹沱群的变质重结晶作用年龄。此外，绢云母和部分黑云母有明显的氩丢失，构成等时线B（截距为-0.12×10^{-6}%；这可能与黑云母样品采自混合岩中的片岩残留体有关。等时线B大体与等时线A平行，年龄为1610±61Ma。

2．$^{40}K/^{36}Ar-^{40}Ar/^{36}Ar$等时线

将（3.3）式代入（3.4）式，并在等号两边除以^{36}Ar，得

$$\frac{^{40}Ar}{^{36}Ar}=\left(\frac{^{40}Ar}{^{36}Ar}\right)_0+\frac{\lambda_e}{\lambda}\frac{^{40}K}{^{36}Ar}(e^{\lambda t}-1) \qquad (3.11)$$

式中$^{40}Ar/^{36}Ar$和$^{40}K/^{36}Ar$均为实验测定值，即前者是未作大气氩扣除的总氩同位素组成，$(^{40}Ar/^{36}Ar)_0$为初始过剩氩的同位素比值。(3.11) 式是以$^{40}K/^{36}Ar$和$^{40}Ar/^{36}Ar$为坐标的等时线方程，直线的截距为$(^{40}Ar/^{36}Ar)_0$，斜率同样可用 (3.10) 式表示。

采用这种等时线法，样品中氩的析出和测定须在超高真空（低于133.322×10^{-8}Pa）条件下进行，使体系中大气氩的玷污量降低到最低限度之内，这样可认为分析所得的^{36}Ar是岩石或矿物本身所含的。此外，还必须满足下述条件：①一组成因相同的所有样品是同时形成的；②样品应具有相同的初始（过剩）$^{40}Ar/^{36}Ar$比值；③所有样品在形成之后对氩和钾保持封闭。

在等时线图上，直线的拟合优度反映了样品对氩和钾保持封闭及其具有相同初始过剩氩的符合程度。$^{40}K/^{36}Ar-^{40}Ar/^{36}Ar$等时线的主要优点是，岩石和矿物中过剩氩的存在并不影响真实年龄的测定。若等时线的截距$(^{40}Ar/^{36}Ar)_0>295.5$，说明样品中有过剩氩，单个样品的模式年龄明显偏高。现以英国哥伦比亚Tulameen基性杂岩体为例来说明。该杂岩体中许多矿物和全岩的K-Ar模式年龄与已知的地质证据相比明显偏高　其中角闪石和

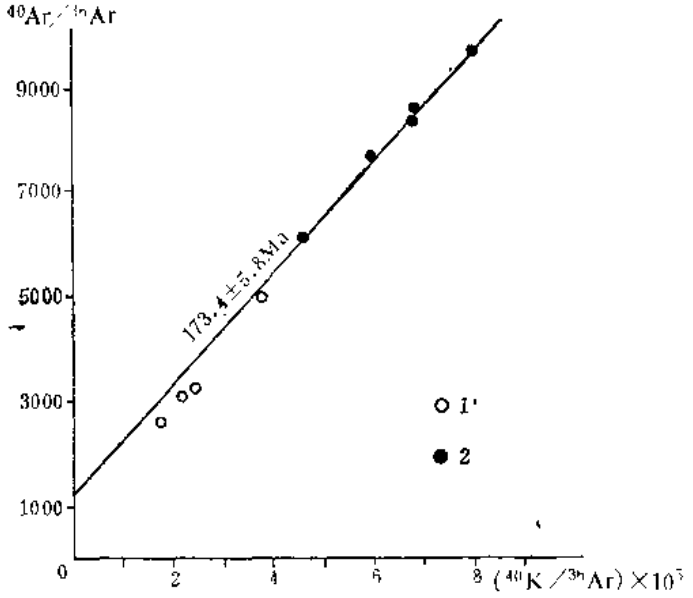


图 3.3 英国Tulameen杂岩体中角闪石和辉石的等时线图

(据J. C. Roddick等，1971)

1.辉石；2.角闪石

全岩为178—210Ma，而辉石的年龄甚至达922Ma。将角闪石和辉石样品经$^{40}K/^{36}Ar$-$^{40}Ar/^{36}Ar$等时线处理后，得到$t=173.4\pm5.8$Ma 和 $(^{40}Ar/^{36}Ar)_0=1220\pm230$，如图3.3。据计算，过剩氩约等于总氩量的20—30%。

须指出，K-Ar等时线法虽然在原理和形式上与Rb-Sr等时线法相似，但它却有更大的局限性。由于氩是一种惰性气体，比锶容易扩散，在高温甚至常温环境下都有获得或丢失的可能。上述两种等时线方法都是在一定条件下才是有效的。$^{40}K/^{36}Ar$-$^{40}Ar/^{36}Ar$ 等时线一般用来处理过剩氩样品，但只有当所有样品含有相同过剩氩同位素比值时才是适用的。^{40}K-^{40}Ar等时线大多用来处理放射成因氩丢失的样品，但每个样品中 $^{40}Ar^*$ 的丢失必须是等量的，否则就会得出无意义的年龄值。所以，对K-Ar等时线法的处理和所得数据的解释必须慎重。特别是^{40}K-^{40}Ar等时线，理论依据并不十分充分，C. T. Harper (1970) 曾对变质矿物中$^{40}Ar^*$丢失和保存的机理问题进行了详细的探讨。

第四节 $^{40}Ar/^{39}Ar$计时法

一、基本原理

$^{40}Ar/^{39}Ar$计时法是把含钾样品放入核反应堆接受快中子照射，此时^{39}K 核被打进一个中子、放出一个质子，转变成半衰期为269年的^{39}Ar，即发生$^{39}K(n,p)^{39}Ar$ 反应。用质谱计测定被照射样品中的$^{40}Ar/^{39}Ar$比值，代替通常在K-Ar法中的$^{40}Ar/^{40}K$比值，计算样品的地质年龄。

在$^{39}K(n,p)^{39}Ar$反应中，一定重量样品所产生的^{39}Ar除与样品中钾含量成正比外，还取决于照射时的中子通量、反应截面和照射时间。所以经照射后样品中所产生的^{39}Ar 原子数为：

$$^{39}Ar = {}^{39}K\Delta T\int\varphi(\varepsilon)\sigma(\varepsilon)d\varepsilon \tag{3.12}$$

式中，^{39}K是样品中该同位素的原子数，ΔT是照射持续的时间，$\varphi(\varepsilon)$是能量为ε时的快中子通量密度，$\sigma(\varepsilon)$是能量为ε时^{39}K对中子的俘获截面，积分号表示对全部入射中子的能量变化。

根据常规K-Ar法年龄公式，由^{40}K放射衰变产生的放射成因氩原子数遵循（3.3）式。将式（3.3）除以式（3.12），即得到样品停止照射后的$^{40}Ar^*/^{39}Ar$比值：

$$\frac{^{40}Ar^*}{^{39}Ar} = \frac{\lambda_e}{\lambda}\cdot\frac{^{40}K}{^{39}K}\cdot\frac{1}{\Delta T}\cdot\frac{e^{\lambda t}-1}{\int\varphi(\varepsilon)\sigma(\varepsilon)d\varepsilon} \tag{3.13}$$

显然，（3.13）式是十分麻烦的。由于入射中子的能谱和^{39}K俘获各种能量中子的反应截面是不知道的，故φ和σ这些照射参数也是难以估算的。现引进一个J值并定义为：

$$J = \frac{\lambda}{\lambda_e}\cdot\frac{^{39}K}{^{40}K}\cdot\Delta T\int\varphi(\varepsilon)\sigma(\varepsilon)d\varepsilon \tag{3.14}$$

将J值代入（3.13）式，得：

$$\frac{^{40}Ar^*}{^{39}Ar} = \frac{e^{\lambda t}-1}{J} \tag{3.15}$$

这样，只要将一个已知年龄的标准（通量监测体）与一个未知年龄的样品放在反应堆中相同位置进行照射，就可以计算出相应照射条件下的J值：

$$J = \frac{e^{\lambda t_s}-1}{(^{40}Ar^*/^{39}Ar)_s} \tag{3.16}$$

式中t_s是通量监测体的已知年龄，$(^{40}Ar^*/^{39}Ar)_s$为该监测体的测定比值。实际工作中，在核反应堆内不同位置放入若干个通量监测体，照射后分别测定它们的$^{40}Ar^*/^{39}Ar$比值，利用（3.16）式计算出相应的J值，并且绘制出J值随监测体安放位置的变化曲线。然后，根据一起照射的未知样品在反应堆照射容器内的位置，用内插法得到各个样品的J值。这时，由样品的$^{40}Ar^*/^{39}Ar$测定值，就可从（3.15）式解出年龄值：

$$t = \frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{^{40}Ar^*}{^{39}Ar}\cdot J+1\right) \tag{3.17}$$

式中$^{40}Ar^*$是指扣除了大气氩之后的放射成因氩，^{39}Ar是指核反应$^{39}K(n,p)$的产物。当用质谱计测得样品的$^{40}Ar/^{39}Ar$和$^{36}Ar/^{39}Ar$比值，就能计算：

$$\frac{^{40}Ar^*}{^{39}Ar} = \frac{^{40}Ar}{^{39}Ar} - 295.5\cdot\frac{^{36}Ar}{^{39}Ar} \tag{3.18}$$

例如，戴橦谟等（1982）测定了北京房山花岗闪长岩体中黑云母的$^{40}Ar/^{39}Ar$年龄，通量监测体采用年龄为520Ma的美国标准样品角闪石。两者放在反应堆内相同位置一起照射后，用质谱计测定并作大气氩扣除，得到黑云母和标准角闪石的$^{40}Ar^*/^{39}Ar$比值分别为22.48和99.0。显然，样品和监测体的J值相同，故利用（3.16）和（3.17）式计算黑云母的年龄：

$$t = \frac{1}{\lambda}\ln\left[\frac{^{40}Ar^*/^{39}Ar}{(^{40}Ar^*/^{39}Ar)_s}(e^{\lambda t_s}-1)+1\right]$$

$$=\frac{1}{5.543\times10^{-10}}\ln\left[\frac{22.48}{99.0}(e^{5.543\times10^{-10}\times520\times10^{6}}-1)+1\right]=131.9\text{Ma}$$

这一结果与同一样品用K-Ar稀释法得出的年龄值131.0±1.5Ma相吻合。

以上方法是将经照射后的样品在高真空系统内加热，使其一次性熔化释放出全部氩气，由其所得到的年龄称为全氩释放年龄。这种年龄的意义基本上类似于常规K-Ar模式年龄，同样受到样品中不存在过剩氩和没有放射成因 $^{40}Ar^{*}$ 丢失等条件的限制，并需要 扣除大气氩。它的主要优点是不必测定钾含量和样品用量少。

一般来说，对于K/Ca比值高的岩石或矿物 样品，可直接 通过 (3.18) 和 (3.17) 式来计算年龄。事实上，在照射时，由于中子与样品中钙、钾和氩等元素的同位素相互作用能引起许多核反应，如表3.3所示。

表 3.3 中子照射时样品中引起的核反应

(据N. R. Brereton, 1970)

产物	钙	钾	氩	氯
^{36}Ar	$^{40}Ca(n,n\alpha)$	—	—	—
^{37}Ar	$^{40}Ca(n,\alpha)$	$^{39}K(n,nd)$	$^{36}Ar(n,\gamma)$	—
^{38}Ar	$^{42}Ca(n,n\alpha)$	$^{39}K(n,d)$ $^{41}K(n,\alpha,\beta^{-})$	$^{40}Ar(n,nd,\beta^{-})$	$^{37}Cl(n,\gamma,\beta^{-})$
^{39}Ar	$^{42}Ca(n,\alpha)$ $^{43}Ca(n,n\alpha)$	$^{39}K(n,p)$ $^{40}K(n,d)$	$^{38}Ar(n,\gamma)$ $^{40}Ar(n,d,\beta^{-})$	—
^{40}Ar	$^{43}Ca(n,\alpha)$ $^{44}Ca(n,n\alpha)$	$^{40}K(n,p)$ $^{41}K(n,d)$	—	—

表3.3中所有产生^{36}Ar、^{39}Ar和^{40}Ar的核反应都影响年龄计算。因此，需要对干扰同位素进行校正，这种校正对于K/Ca比值低（<1）和年轻（<～10^{6}a）的样品尤其重要。由于最主要的干扰起因于$^{40}Ca(n,n\alpha)^{36}Ar$、$^{42}Ca(n,\alpha)^{39}Ar$和$^{40}K(n,p)^{40}Ar$三个核反应，所以通常只对它们所产生的干扰氩同位素作校正，校正公式如下：

$$\frac{^{40}Ar^{*}}{^{39}Ar}=$$

$$\frac{(^{40}Ar/^{39}Ar)_m-295.5(^{36}Ar/^{39}Ar)_m+295.5(^{37}Ar/^{39}Ar)_c(^{36}Ar/^{37}Ar)_{Ca}-(^{40}Ar/^{39}Ar)_K}{1-(^{37}Ar/^{39}Ar)_c(^{39}Ar/^{37}Ar)_{Ca}} \tag{3.19}$$

式中，下标m代表样品中测定的同位素比值，Ca和K 分别指由钙和钾的干扰核反应所产生的同位素比值，c 表示照射刚结束时样品中$^{37}Ar/^{39}Ar$比值。^{37}Ar 几乎全部是由$^{40}Ca(n,\alpha)$反应产生的，利用它的含量来指示钙干扰的程度。由于^{37}Ar的半衰期很短，从样品停止照射到进行质谱分析之间这一段时间里它已发生明显衰减，需要作如下校正：

$$(^{37}Ar/^{39}Ar)_c=(^{37}Ar/^{39}Ar)_m e^{(\ln\alpha/35.1)t_m} \tag{3.20}$$

表 3.4 反应堆照射钙、钾盐后得出的干扰氩同位素比值

(据戴橦谟等，1982)

反应堆	$(^{36}Ar/^{37}Ar)_{Ca}$ ($\times 10^{-4}$)	$(^{39}Ar/^{37}Ar)_{Ca}$ ($\times 10^{-4}$)	$(^{40}Ar/^{39}Ar)_{K}$ ($\times 10^{-2}$)
中国科学院地球化学研究所（清华大学901号堆）	3.20	10.8	0.87
美国地质调查所（特里加堆）	2.72	6.33	0.59
澳大利亚国立大学（赫勒尔德堆）	2.47	7.19	1.23
加拿大多伦多大学（麦克马斯特堆）	2.54 (2.7)	6.51 (8.5)	1.56 (3.1)

式中$(^{37}Ar/^{39}Ar)_m$为质谱计测定的比值，t_m是照射停止到样品分析之间经历的天数，35.1天是^{37}Ar的半衰期。

实验证明，在一个反应堆内，同一元素所产生的氩同位素比值是个常数。因此，钙和钾所产生的干扰氩同位素比值的校正，仅仅随反应堆而异，如表3.4所示。不同反应堆之间校正因子的差别，是由于反应堆功率、快中子与慢中子比例、中子通量和能量分布等的差异所引起的。

二、年龄谱

上述的$^{40}Ar/^{39}Ar$年龄是根据中子照射样品后，一次性熔化所释放的全部氩气来进行计算的。然而，$^{40}Ar/^{39}Ar$法的最大优越性是采用分阶段升温加热的办法。通常每个温度阶段加热时间是1小时，对每次加热所释放的氩进行纯化和质谱测定。这样，每一次实验结果就可计算出一个表面年龄；对任何一个样品来说，能得到一系列的表面年龄。若以递增加热分阶段提取氩所得的表面年龄为纵坐标，释出^{39}Ar的累积百分数为横坐标，则得到样品的年龄谱图。通过年龄谱图可判断氩在样品形成之后是否发生过丢失。如果样品自结晶作用以来对氩和钾保持封闭体系，那么每次馏分的$^{40}Ar^*/^{39}Ar$比值应该是一样的，从而给出相同的表面年龄；这时，产生一致的年龄谱，即为一条水平线。表3.5是北京房山岩体黑

表 3.5 房山岩体黑云母分段加热的$^{40}Ar/^{39}Ar$年龄

(根戴橦谟等，1982)

加热温度(℃)	$^{40}Ar/^{36}Ar$	$^{39}Ar/^{36}Ar$	$^{40}Ar^*/^{39}Ar$	释出^{39}Ar(%)	表面年龄 (Ma)
580	336.06	1.76	22.2	0.4	131.5
760	1092.80	35.70	22.2	17.3	131.5
950	2011.50	76.20	22.5	49.3	132.0
1140	2220.40	86.77	22.1	13.5	130.6
1220	1455.66	62.11	22.1	7.0	130.6
1300	2078.75	80.51	21.8	12.5	129.9

云母分段加热所释放氩气的测定数据和年龄计算结果，其年龄谱如图3.4。

从表3.5和图3.4可看出，各个温度阶段的表面年龄是大体相同的，具有一致的年龄谱，平均年龄为131.0±0.8Ma，这实际上与全氩释放年龄131.9Ma相等。说明该黑云母自形成以来，未受过任何地质热事件的扰动，保持了完好的封闭体系。

然而更常见的情况是，样品或者含有过剩氩或者自其结晶冷却以来并不保持封闭体系，这时每个气体馏份的表面年龄是不同的，产生复杂的不一致年龄谱。通过不一致年龄谱的样式和形状，不仅能了解样品的地质热历史，辨认样品是否因遭受后期加热而发生部分去气作用，而且往往还可以获得原始的形成年龄和次生的热扰动年龄。最常见的一种不一致年龄谱样式是：低温阶段释放气体的 $^{40}Ar^*/^{39}Ar$ 比值低，它可能反映氩丢失事件的年龄；随着加热温度递增，气体馏分的 $^{40}Ar^*/^{39}Ar$ 比值和表面年龄有规律地增大；最后，在年龄谱上出现一段年龄不随温度而改变的坪区，说明这些馏分是从氩保存良好的晶格位置中释出的。取这一坪区的平均年龄，称之为坪年龄，它很接近于样品的真实年龄（原始结晶年龄或冷却年龄）。根据地球和月球样品的测定结果证明，即使当 $^{40}Ar^*$ 丢失10—40%时，坪年龄仍与Rb-Sr年龄相吻合。但这种情况下，全氩释放年龄是介于样品的原始年龄与次生年龄之间的居中值，显然是没有地质意义的。

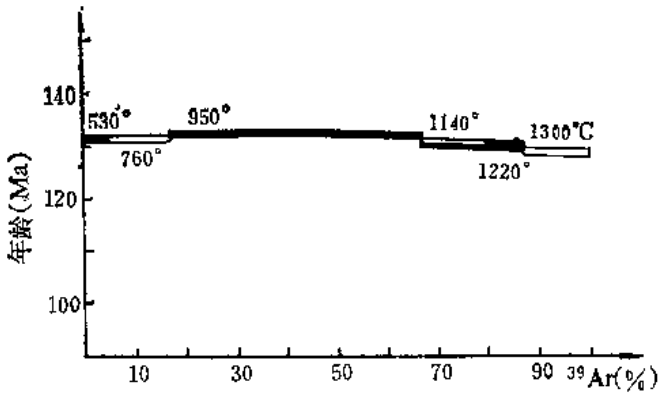


图 3.4 房山岩体黑云母分段加热年龄谱
（据戴橦谟等，1982）

例如，M. A. Lanphere等（1971）对美国加利福尼亚州东南部的前寒武纪结晶杂岩体中花岗岩的黑云母和微斜长石进行了分阶段递增加热法研究。该杂岩体的结晶年龄，根据黑云母的Rb-Sr法为1410±30Ma和锆石的U-Pb法为1450百万年，即介于1400—1450Ma之间。而黑云母和微斜长石的常规K-Ar年龄分别为1152±30和992±26Ma，明显低于结晶年龄，表明这两种矿物在以后的热事件中均有 $^{40}Ar^*$ 丢失；黑云母的氩丢失量约为20%，微斜长石丢失得更多，这与微斜长石保存氩能力低有关。年龄证据还表明，氩的丢失是由于在160－180Ma前的热扰动所引起。黑云母的 $^{40}Ar^*/^{39}Ar$ 年龄谱大体符合矿物形成后部分氩丢失的理论谱线，氩气开始释放的年龄为223±30Ma，这可能提供了后期受热事件的最大年龄（与该地区中生代火成活动的年龄一致）。随着温度的增高，在接近30%的 ^{39}Ar 释出后，达到稳定的坪。如图3.5。高温段的坪年龄为1300Ma，比常规K-Ar年龄高150Ma，但比

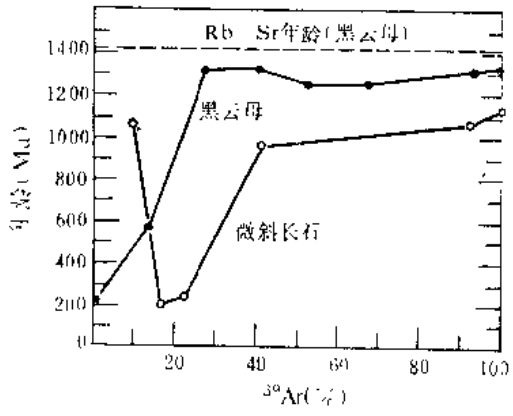


图 3.5 黑云母和微斜长石的年龄谱
（据M. A. Lanphere等，1971）

结晶年龄低100—150Ma，系代表杂岩体缓慢冷却的年龄。全氩释放年龄低于坪年龄，为1251±61Ma。

微斜长石的年龄谱与黑云母有明显不同，其第一个馏份给出的年龄为1063Ma，随后的两个馏份约为200Ma，后来又升至最大值1133±10Ma，但没有出现平稳的坪。在这种情况下，最高温度下的最大年龄可视为是结晶冷却年龄的下限。开始馏份中得到的高年龄值可能是由于晶格内扩散到非晶格位置的少量$^{40}Ar^*$在低温下容易释出的缘故。

三、$^{40}Ar/^{39}Ar$等时线

$^{40}Ar/^{39}Ar$法年龄测定与常规K-Ar法一样，也需要对大气氩进行校正。这种校正是假定^{36}Ar（除了干扰反应产生的以外）都是大气成因的和大气氩的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值等于295.5为依据。如果外来氩中包括过剩氩，即在初始结晶作用期间或以后^{40}Ar和^{36}Ar混入到样品中，那么按大气氩校正就不适合了，用递增加热方法得出的年龄谱也是没有地质意义的。过剩氩的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值通常大于295.5，但有时也小于295.5，在后一种情况下就会被误认为是由于放射成因$^{40}Ar^*$的部分丢失所致。

为了解决含有过剩氩样品的年龄测定问题，也可以像K-Ar等时线法一样，采用$^{40}Ar/^{39}Ar$等时线法（氩同位素相关图法）。若不考虑干扰核反应（对K/Ca比值高的样品是可以这样考虑的），那么照射样品在递增加热时所释放出的气体馏份的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值为：

$$(^{40}Ar/^{36}Ar)_m=\frac{^{40}Ar_e+^{40}Ar^*}{^{36}Ar_e} \qquad (3.21)$$

式中，下标m表示测定值，e是指外来氩（包括大气氩和各种成因来源的过剩氩）。式(3.21)可以改写成：

$$(^{40}Ar/^{36}Ar)_m=(^{40}Ar/^{36}Ar)_e+(^{40}Ar^*/^{39}Ar)_K(^{39}Ar/^{36}Ar)_m \qquad (3.22)$$

式中，K是由钾产生的氩。(3.22)式代表$^{40}Ar/^{36}Ar$和$^{39}Ar/^{36}Ar$坐标图上的直线，直线斜率等于$(^{40}Ar^*/^{39}Ar)_K$，由此斜率就可以从式(3.17)计算出样品的年龄。因此，(3.22)式规定的直线就是$^{40}Ar/^{39}Ar$等时线，其截距是过剩氩的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值。例如根据表3.5中的氩同位素比值可得出房山黑云母阶段加热的$^{40}Ar/^{39}Ar$等时线，如图3.6。等时线年龄为131.6百万年，截距为297.5，与大气氩的比值接近，进一步说明房山黑云母形成之后保持完好的封闭体系。

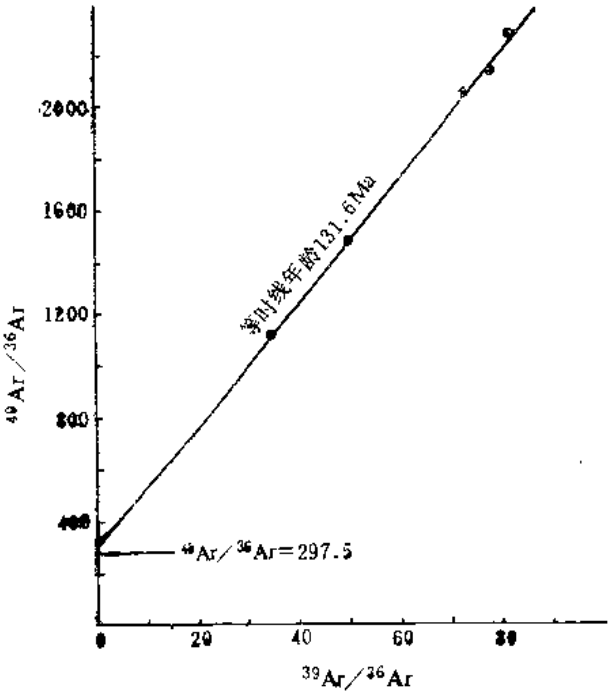


图 3.6 房山黑云母分段加热的$^{40}Ar/^{36}Ar-^{39}Ar/^{36}Ar$等时线
（据戴橦谟等，1982）

$^{40}Ar/^{39}Ar$等时线法不需要对大气氩进行校正，即使样品中含有过剩氩，只要根据递增加热释放气体中的一系列$^{40}Ar/^{36}Ar$和$^{39}Ar/^{36}Ar$测定值

就能求出样品的年龄和外来氩的 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值。同时数据点对等时线的拟合优度能反映样品是否遭受过后期热扰动。对于具有类似前面所述不一致年龄谱的样品，如果把低温馏份的数据摒弃，只用高温馏份的同位素比值来拟合等时线，同样可得到有意义年龄。

第五节 影响钾-氩年龄数据解释的几个因素

随着K-Ar法年龄数据的大量积累，出现一些与野外地质现象不相符的情况。例如，野外观察是较老的地质体，而测得的年龄却年青，或者相反；同一岩石不同矿物的 K-Ar 年龄不一致；同一样品用不同方法测得的年龄有明显差别等。这些问题给年龄数据的应用带来困难。究其原因，Ar的丢失对K-Ar年龄影响最普遍。从机理上来看，放射成因$^{40}Ar^*$的丢失有两种情况，一是连续的扩散丢失，这是由于长期的缓慢冷却造成的；二是阶段性的不连续丢失，主要由于后期地质作用使封闭体系遭到破坏所致。下面分别论述。

一、缓慢冷却史

1．火成岩的年龄解释

在缓慢冷却的情况下，岩石和矿物所处的高温环境会使放射成因子体不断地向外扩散，一直到岩石冷却到某一临界温度，子体停止向外扩散时，放射性时钟才开始启动。这就是说，在临界温度以上体系是开放的，只有冷却到临界温度时，体系才开始成为封闭。这一临界温度称为封闭温度，在此温度以下氩扩散不再起作用而放射成因$^{40}Ar^*$开始积聚，或者说在封闭温度以下，体系中因扩散作用丢失的 ^{40}Ar与^{40}Ar 聚积速率相比是可以忽略的。因此，得到的年龄并不反映岩石或矿物形成的时间，而反映了放射成因子体开始保存的时间，也就是体系开始成为封闭的时间。所以，对于深成岩体（和变质岩）的 K-Ar 年龄必须考虑缓慢冷却史的影响，因而 K-Ar 年龄仅代表被测矿物冷却到其封闭温度（开始保存放射成因$^{40}Ar^*$）以来所经历的时间，即指冷却年龄或封闭年龄，也称保存年龄。显然，这一年龄要比深成岩形成年龄或变质年龄低。但对于冷却迅速的火山岩或浅成侵入岩来说，含钾矿物在结晶之后几乎马上就聚集放射成因 $^{40}Ar^*$，所以测得的年龄接近岩体喷出或侵入的年龄。

根据对矿物中Ar扩散的研究，表明用于K-Ar法年龄测定的矿物具有不同的封闭温度。就放射成因氩而论，角闪石的封闭温度比黑云母高，因此角闪石的K-Ar时钟启动在先，黑云母时钟启动在后。如果温度平稳地下降，且在经过各自的封闭温度之后这两种矿物都对氩和钾保持封闭，那么角闪石应该指示出比黑云母更为古老的年龄。在这种情况下，一般选择角闪石的年龄值是比较合理的，因它更接近于岩石结晶年龄或变质年龄。另外，若已知两种矿物的封闭温度，则可以用两者K-Ar 年龄之间的差别来推算冷却速率。

2．变质岩的年龄解释

变质岩K-Ar年龄的解释，同变质温度有很大关系。在低级变质作用条件下，伊利石重结晶成为$2M_1$型白色含钾云母（许多情况下是多硅白云母），这些白色云母(white mica)十分适用于K-Ar年龄测定。由于绿纤石-葡萄石相到绿片岩相的变质温度往往达不到白色云母的封闭温度（约350℃），因此这些云母的年龄值可视为变质年龄。但在低级变质作用情况下，碎屑云母的存在会使年龄值偏高。因此，在变质温度约为350℃以下的地区，必须用X射线衍射法来判明白色云母是碎屑还是新形成的，通常选用结晶度较差的细粒部分。

多数情况下，板岩、千枚岩和片岩的全岩K-Ar年龄数据是不可靠的。

在高压低温变质地体中继承氩是普遍存在的，蓝闪石和多硅白云母都可以混入相当量的继承氩。通常，只有在一次变质的单阶段岩石中，才能给出接近于变质年龄的较可靠数据。对于多次变质的，或者即使是一次变质但是多阶段的岩石，应尽力避开含有继承氩的体系，因为高压作用并不能使继承氩脱离体系；所以，这时须用共成因的无钾矿物或用其它年龄测定方法来控制，才有可能得出可靠的年龄。此外，高压变质矿物蓝闪石往往会在后来的构造作用和绿片岩相变质条件下得以准稳定的重结晶，这时，蓝闪石的年龄不再代表任何高压特征的变质年龄了。所以，对蓝闪石只有在进行仔细的显微镜研究后，才能作出恰当的解释。

中、高级变质岩中，例如角闪岩相和麻粒岩相条件下，不仅从矿物学，而且就化学和同位素观点来看，平衡是容易达到的。一般说来，角闪石、白云母、黑云母和全岩都趋向于得到较为一致的年龄。但由于大部分矿物的K-Ar体系封闭温度比角闪岩相的温度要低，故测得的年龄是冷却年龄。当然，由于不同矿物的封闭温度不同，故得出的年龄值也有差别。例如，白色云母Rb-Sr体系的封闭温度为500±50℃，白色云母和黑云母K-Ar体系的封闭温度分别为350±50℃和300±50℃。它们的年龄顺序是：白色云母Rb-Sr年龄＞白色云母K-Ar年龄＞黑云母K-Ar年龄。

二、后期地质作用

后期地质作用（热扰动、动力作用、交代作用、风化作用等）能引起K-Ar封闭体系的破坏，给年龄测定结果带来不可靠性。

1．后期热扰动的影响

后期岩浆活动及区域性热力作用常带来巨大热量，引起氩的扩散丢失，使年龄偏低。在接触变质晕内热扰动的影响是很大的。氩从矿物中扩散丢失除取决于结晶化学因素、颗粒大小和形状外，温度起重要作用：① 在地表温度条件下，任何地质时代的矿物只有很少量的氩丢失；② 在100℃以下的成岩条件，持续时间为5000万年时，黑云母中氩的丢失量小于10%，而角闪石几乎没有丢失；③ 在低温变质条件下持续5000万年时，黑云母中的氩可能丢失10—90%，而角闪石中氩丢失量小于10%；④ 如果在500℃以上的高温条件下持续5000万年，所有含钾矿物中的氩将全部丢失。接触带内某些矿物对氩保存性的顺序如下：在250—300℃时氩的保存性为角闪石＞白云母＞黑云母＞金云母＞透长石＞微斜长石＞海绿石；在500℃以上时角闪石＞白云母＞透长石＞正长石＞黑云母＞金云母＞海绿石。因此，为了得到有意义的年龄，应尽可能避开接触带采样，并选择热稳定性好的矿物作为测定对象。

此外，还要考虑到由于地热增温率所引起的埋藏岩石的温度增高，如9公里深处的岩石可达到300℃，而在构造活动带不到5km深的地方就可达到这个温度。这无疑会使某些矿物中的氩明显丢失。

2．动力作用的影响

动力作用情况下的机械摩擦和破碎引起温度升高和晶体结构的破坏，使放射成因氩大量丢失。如大地震发生前，由于岩石中有相当多的^{40}Ar释放出来，会使地下水的^{40}Ar含量明显增高。在破碎带上采集的样品显然只能得到偏低的年龄。

另外，通过挤压破碎带内应力矿物和糜棱岩中粘土矿物（如闪石、多硅白云母、伊利

石和绿泥石等）的K-Ar年龄测定，有可能得出构造活动或应力作用的时间。但应在挤压破碎带中间部位取样，并须注意应力矿物和粘土矿物的鉴定和分选工作。

3．交代作用的影响

交代作用的实质是固态岩石与流体之间的物质交换。因此它必然要发生化学成分的改变和元素的带入迁出，并伴随有原有矿物结构的破坏和新矿物的形成。加之交代作用发生时的温度一般都较高，所以在交代过程中除了氩的丢失外，还有钾的带入或迁出，如钾长石的钠长石化和绢云母化及黑云母的绿泥石化都有钾的迁出，而白云母或斜长石被钾长石交代则发生钾带入，它们对K-Ar年龄的影响同样是不可忽视的。

交代作用对K-Ar年龄的影响是比较复杂的。氩的丢失和钾的带入会使年龄年青化，钾的丢失则相反，其最终的影响取决于二者相抵消的情况。在多数情况下，交代作用引起K-Ar年龄偏低。在某些情况下，如循环地下水的碱交换效应，可能等效地移去^{40}K和^{40}Ar，从而不引起年龄的变化。在个别情况下，当钾的迁出速度大于氩的丢失速度时，则年龄偏高，如绿泥石样品常显出异常高的年龄结果。

由于交代作用的复杂性，目前尚难以对每种交代作用的影响作出定量的估计。因此，选样时一定要把原生矿物同交代成因矿物分开。近矿围岩蚀变带及矿体的金云母是在成矿期形成的交代矿物，可用来测定成矿年龄。

4．化学风化作用的影响

风化作用对K-Ar年龄的影响与交代作用类似，但它主要是钾和氩的丢失，二者丢失量的相互比例，因风化作用条件和溶液性质不同而异。当氩丢失大于钾时，使年龄偏低；反之，年龄偏高；当氩和钾等量丢失时，对年龄没有影响。

此外，不同矿物抗风化的能力不同。黑云母和角闪石等暗色矿物比较容易风化，风化作用过程中形成的伊利石类矿物，可用来测定风化作用的年龄。

第六节 钾-氩法对年龄样品的要求及其优缺点

对K-Ar法来说，样品的适用性在于其中放射成因氩的保存能力，而保存能力取决于矿物的结构构造和氩在矿物中的存在状态。

一、适用的样品

1．云母类矿物

云母类含钾比较高（通常7—9%），是大多数中酸性火成岩和变质岩的常见矿物。在常规K-Ar年龄测定中，云母所获得的数据是比较理想的，因为云母的晶格结构有利于保存钾和放射成因氩。根据对云母中氩的活化能计算，白云母为355878J/mol，金云母为280516J/mol，黑云母为238648J/mol。所谓活化能是被激发的氩原子从一个单位晶胞过渡到另一单位晶胞所需的能量。上述活化能的大小足以同化学键能相比拟，如SiO_2的化学键能为372625J/mol；就是说，只有当所加的能量达到这个数值，使矿物晶格中的化学键开始破坏时，氩才能被活化而沿着晶格扩散。因此，各种云母（包括多硅白云母和绢云母）都是比较理想的测定样品。但由于它们的封闭温度较低，特别是黑云母，往往在几百度再加热情况下，Ar容易从其中跑掉。所以在复杂的变质岩中黑云母的K-Ar年龄常偏低。

2．钾长石

钾长石是主要的含钾矿物，也是许多岩石中的重要矿物成分，分布广。但大量的资料表明，钾长石对氩的保存性差，经常有10—30%的氩丢失，有时丢失量高达60—70%。对钾长石氩易丢失的机理目前认识不一致，有的认为氩丢失与条纹长石化（固溶体分离）有关，有的认为与氩沿着钾长石的两组解理扩散有关。微斜长石中氩的活化能测定结果表明有五种状态的氩，其中三种的活化能分别为62802、108857和175846J/mol，容易析出。然而，火山成因的高温钾长石（透长石和歪长石）对放射成因氩的保存能力却不亚于黑云母，目前在年轻火山岩的年龄测定中，透长石和歪长石是理想的样品。

3．角闪石

角闪石中钾呈微量元素存在，通常只有0.1—1.5%的钾含量。但近十几年来的测试结果表明，角闪石是一种适合于K-Ar年龄测定的矿物。无论是深成岩还是前寒武纪变质岩中分离出来的角闪石样品，发现其中经常没有氩的丢失。许多研究证明角闪石保存氩的能力比云母还强。但选用角闪石作为样品时其数量需要4—5倍于云母。角闪石的另一个优点是封闭温度高。

4．海绿石

海绿石是与沉积岩同时形成的含钾自生矿物，其晶体结构与云母相似。但由于海绿石化学成分不稳定，且其常常是由二八面体型的云母晶层和蒙脱石型晶层组成无序混合层结构，因此不同情况下的海绿石对于放射成因氩的保存能力各异。为了得到满意的K-Ar年龄数据，许多学者曾对海绿石的适用性进行了大量研究。实验结果表明，放射成因氩在海绿石晶格中保存性能良好；只要海绿石晶格不受变化，保存在晶格内的氩就不易扩散丢失。因此，关键问题在于如何选择可靠的海绿石样品。选择的原则是：① 样品必须新鲜，埋藏深度一般小于300m，没有任何构造变动的痕迹；② 沉积岩中海绿石类含量高（>10%），粒度粗（>200/m），碳酸盐低于10%和富含粘土矿物；③ 分离出的海绿石颗粒按不同磁化率和比重分组，每一部分都用X射线衍射方法检查，挑选膨胀层小于10%的1*Md*型云母和含K_2O高（>7.5%）的海绿石样品，最后在蒸馏水中进行超声纯化处理。严格按照上述原则选择的海绿石样品，可使年龄误差从通常的20%左右降低到约5%。很低级变质带中的海绿石可用来测定变质作用的年龄。

5．伊利石

伊利石是比海绿石分布更广的含钾粘土矿物，其晶体结构有利于放射成因氩的保存。但伊利石是否适合年龄测定，必须首先用X射线衍射方法确定它们的多形变体或结晶度。在沉积和成岩作用条件下形成的伊利石是1*M*型，而变质岩中的是2*M*和3*T*型。

6．其他矿物

除了上述矿物外，其它一些矿物有时也用K-Ar法测定年龄。例如，斜长石，主要在某些火山岩中可获得合理的年龄值；辉石虽然含钾低（<1%），但它对放射成因氩有很好的保存能力。另据研究资料，深部形成的辉石容易含过剩氩，常得出高年龄值，而在近地表结晶的辉石年龄较可靠。霞石对放射成因氩的保存能力也很好，但有时也含有过剩氩。钾盐是钾含量最高的矿物，可用于K-Ar年龄测定，但所得到的年龄偏低，只能视为样品形成时间的上限。

7．全岩

用于K-Ar测定年龄的全岩样品主要是玄武岩、细粒中基性岩、板岩、千板岩和片岩

等。玄武岩和中基性岩主要是由斜长石、辉石和角闪石这些氩保存性能良好的矿物所组成，一般给出的年龄值是可靠的。但玄武岩的任何蚀变和脱玻化作用，会导致年龄的降低。此外，高水压条件下海底喷发的枕状玄武岩，由于骤冷作用会使枕状体的玻质外壳含有过剩氩，因而应该取枕状体中心部分的全晶质样品来作年龄测定。板岩、千枚岩和云母片岩等全岩样品虽然有时也用来作K-Ar年龄测定，但在解释年龄数据时必须考虑到岩石中的矿物学特征，在条件许可情况下最好同时作单矿物测定。

总的来说，不同的矿物和岩石对放射成因氩的保存能力是不同的。即使同一矿物，氩的保存性也会有变化。因为矿物的晶体结构、粒径和构造缺陷以及后生的地质作用均产生一定的影响。因此，在采集样品时，应根据具体情况尽可能选择对氩有较好保存能力的矿物作为测定对象，必要时还需进行矿物学方面的鉴定工作。

二、样品要求和钾-氩法优缺点

野外采样技术和单矿物纯度要求基本上同Rb-Sr法。由于氩是气体元素，很容易逸出，所以采样时要特别注意避开有各种因素影响的地段。样品的粒径，全岩要求0.2—0.6mm，单矿物最好为0.2—0.4mm，个别矿物如海绿石可降低到0.1—0.2mm。样品粉碎时，要勤碎勤筛，防止因过度粉碎而引起氩丢失。所需样品的重量见表3.6。

表 3.6 K-Ar法所需样品量

样品	测定方法	样品量 (g)			
		前寒武纪	古生代	中生代	新生代
云母类、海绿石	体积法	2—5	10—15	15—30	>30
	稀释法	0.5—1	1.5—2	2—3	3—5
角闪石	体积法	5—10	20—50	30—50	
	稀释法	1—2	2—5	5—8	5—10
全岩	体积法			30—50	
	稀释法			3—7	5—10
单矿物	$^{40}Ar/^{39}Ar$法	0.1—0.5	0.5	0.5—1	0.5—1

全岩样品主要测定年轻火山岩。以选择细粒的中基性岩石为好；如果岩石中矿物结晶粗大，或有斑晶时应尽量选出单矿物来测定。

K-Ar法的优点是：

1．与Rb-Sr法一样，测定样品分布广泛，容易采集，单矿物分选简便。

2．用同一样品可进行Rb-Sr年龄测定，相互对比，有利于年龄数据的正确解释。

3．^{40}K的半衰期很长，可用于测定陨石和地球上最古老的样品。

4．氩是气体元素，与锶、铅等固体元素相比，质谱测定的灵敏度高，因而K-Ar法能测定第四纪（几千至几万年）样品的年龄。

5．样品有大气氩污染或存在过剩氩的情况下，通过适当的扣除或者用等时线方法处理，仍能获得可靠的年龄。

6．$^{40}Ar/^{39}Ar$法只需用一份样品，避免了常规K-Ar法中因不同份数样品的不均匀性所

引起的计时误差。采用分阶段升温技术，获得的坪年龄接近样品的真实年龄，年龄谱记录了样品受热历史的信息。

K-Ar法的缺点是：

1．并不是所有含钾矿物都能保存氩。样品中丢失氩的现象比较普遍，使年龄偏低。

2．沉积岩中适合K-Ar法年龄测定的对象少，常常只有海绿石可能获得较可靠的年龄。

3．体积法误差大，特别是中生代以来的样品，年龄误差大于5%，甚至高达20—30%。

4．衰变常数有多种，按其计算的年龄之间差异较大。

第四章　铀-钍-铅衰变体系

铀-钍-铅法（U-Th-Pb）可简称为铀-铅法，是最早用来测定地质年龄的一种方法。

第一节　自然界的铀、钍和铅

一、铀和钍

铀和钍属锕系元素。普通岩石中铀含量低于5ppm，钍含量一般在几个到十几个ppm，如表4.1。

表 4.1　岩石和地球各单元中铀、钍和铅的含量(ppm)

(据 K. H. Wedepohl, 1974; B. R. Doe等, 1979)

岩石和地质单元	U	Th	Pb	Th/U	U/Pb
超镁铁岩	0.014	<0.05	0.3	<3.57	0.047
玄武岩	0.4	1.3	3.2	3.25	0.125
大洋拉斑玄武岩	0.1	0.18	0.8	1.8	0.125
高原玄武岩	0.53	1.96	4	3.71	0.133
中性岩	1.8	7	15	3.89	0.120
花岗岩	4	18	24	4.5	0.167
杂砂岩	2.1	6.7	20	3.2	0.105
页岩	3.2	13.1	23	4.1	0.139
碳酸盐	2.2	1.7	5	0.77	0.440
深海粘土	1.3	7.0	55	5.38	0.024
地盾变质岩	1.7	8.5	18	5.0	0.094
普通球粒陨石	0.012	0.043	0.1	3.58	0.120
铁陨石	$n\times10^{-9}$	0.1×10^{-4}	0.17	$n\times10^{-2}$	$n\times10^{-3}$
月球	0.04	0.15		3.75	
地球	0.0143	0.0512	0.115	3.58	0.124
地幔	0.055	0.19	0.40	3.45	0.137
整个地壳	1.4	4.8	10	3.43	0.140
洋壳	0.2	0.5	1.6	2.5	0.125
陆壳	1.55	6.2	10.6	4	0.150
上地壳	3.65	12.1	19.9	3.32	0.180
下地壳	0.62	3.6	6.5	5.81	0.095
海水	3×10^{-8}	1×10^{-5}	3×10^{-5}	0.3×10^{-2}	1×10^{-2}

从表4.1看出，铀、钍富集在酸性岩石中，即随岩石的酸度增高而富集。在地球单元中，它们富集在大陆地壳，因其主要由富硅铝质的酸性岩类组成。

铀的独立矿物主要是晶质铀矿和沥青铀矿。钍的独立矿物有方钍石、钍石和硅钍石。此外，铀和钍还经常富集在某些副矿物中，如锆石、褐帘石、独居石、磷钇矿、烧绿石、易解石、磷灰石和榍石等。造岩矿物中铀和钍的含量一般为几个ppm。

在地表氧化条件下，U^{4+}转化成为铀酰离子$(UO_2)^{2+}$，即铀呈正六价。由于$(UO_2)^{2+}$易溶于水，致使铀成为活动元素，因而与不溶于水的Th^{4+}发生分离。铀呈铀酰的无机或有机络合物迁移，它的载体经常是有机质和磷酸盐。在黑色页岩中含量可以很高，部分铀进入海水。铀的表生矿物种类较多，包括氢氧化物和各种含氧盐，大多是正六价铀矿物。Th^{4+}在表生条件下仍保存在稳定的含钍矿物晶格中，小部分在有利情况下形成络合物或呈胶体形式迁移。由于粘土对钍的选择性吸附，所以在深海粘土和锰结核中钍的含量较高。

铀是放射性元素，其同位素的相对丰度为（%）：^{238}U99.275、^{235}U0.720、^{234}U 0.005。

自然界的钍同位素是^{232}Th，其丰度为100%。至于其余的钍同位素分别属于三个天然放射系列，如铀系中的^{230}Th和^{234}Th，锕铀系中的^{227}Th和^{231}Th，钍系中的^{228}Th，由于它们的半衰期很短，丰度甚微，所以通常不予考虑。

二、铅

与铀、钍一样，铅也是在较酸性岩石和地壳中富集。见表4.1。在自然界铅的最重要独立矿物是方铅矿，其次是各种硫盐。

岩石中铅的最重要载体是钾长石，其次是云母。火成岩和变质岩中钾长石的铅含量平均为53ppm，伟晶岩的微斜长石中可达98ppm，天河石中最高达1%。黑云母中平均约30—35ppm，白云母稍低；在两种云母共存情况下，铅更倾向于进入黑云母晶格中，两者之间的分配比例约为2:1。斜长石、闪石和辉石中铅含量一般是几个至十几个ppm，石英和橄榄石中均低于1ppm。另一方面，铅表现出很强的亲硫性，可形成硫化物。

水溶液中铅化合物的溶解度很低，但是当存在卤族离子时，Pb^{2+}会形成络合物，特别是氯化物络合物。因此，卤水中铅含量可高达80ppm，这种水体很可能成为铅的重要搬运剂，在一定环境下富集成矿。在表生条件下，由造岩矿物风化所释放出的铅，迁移能力较小，大多数被粘土矿物所吸附。方铅矿分解形成不溶于水的铅矾、白铅矿等矿物，往往富集在原生铅矿床的氧化带中。深海沉积物中铅含量较高，有一部分来自海底火山喷发。

自然界铅有四种稳定同位素，它们的丰度分别为（%）：^{204}Pb1.4，^{206}Pb24.1，^{207}Pb 22.1，^{208}Pb52.4。其中^{204}Pb是非放射成因的。此外，三个天然放射系中还有^{210}Pb、^{211}Pb、^{212}Pb和^{214}Pb。

根据不同来源将自然界的铅分为原生铅、原始铅、放射成因铅和普通铅。它们的含义如下：

原生铅是指地球形成以前，在宇宙原子核合成过程中与铀、钍等所有元素同时形成的铅。其中^{204}Pb较富，因此，它在计算元素合成的年龄时是很重要的。

原始铅是指形成地球的最初时刻所存在的铅。它的同位素组成相当于原生铅同位素加上自元素形成到地球形成初期这段时间内，地球物质中所积累的放射成因铅。地球各部分原始铅的组成是否均一，取决于地球形成过程延续时间的长短。如果这一过程与地球年龄相比很短促，那么地球各部分的原始铅同位素组成是相同的，反之则会有差异。通常取铁陨石中陨硫铁的铅同位素组成代表原始铅。因为，铁陨石中铀、钍含量极低，它可作为天然物质中残留下来的原始物质代表。现在大多采用美国亚利桑那州的Canyon Diablo铁陨石中的陨硫铁。据M. Tatsumoto等(1973)的资料，原始铅的同位素组成为：$^{204}Pb=1$、

$^{206}Pb=9.307$、$^{207}Pb=10.294$、$^{208}Pb=29.476$。

放射成因铅是指地球形成以后，由于铀、钍铀和钍放射衰变而形成的铅，包括^{206}Pb、^{207}Pb和^{208}Pb。它们取决于矿物中放射性元素的多少和矿物的年龄。但是，放射成因铅往往不同程度地被普通铅所污染。

普通铅是指岩石或矿物形成时从周围介质中所捕获的那部分铅，而不是岩石或矿物本身所含放射性元素衰变的铅。原始铅也是一种普通铅。同一地质环境中形成的岩石和矿物应具有相同的普通铅同位素组成。通常专指方铅矿和钾长石中的铅。

三、Th/U和U/Pb比值

由表4.1看到，U、Th、Pb的含量从超镁铁岩到花岗岩逐渐增高，但它们的增加程度并不完全相同。Th增高约360倍，U增高约285倍，Pb增高约80倍。从Th/U和U/Pb比值来看，也显出相应增高的趋势。各种岩石中Th/U比值大多在3—4范围内，唯有沉积碳酸盐的Th/U比值小于1，其原因是铀呈铀酰离子溶解于海水中，其浓度比钍高数百倍；海水中的铀与碳酸钙一起沉淀，铀很可能占据晶格中钙的位置。钍由于选择性地吸附在粘土上，所以深海粘土的Th/U比值很高。就玄武岩来说，大洋拉斑玄武岩的Th/U比值很低，而高原玄武岩的Th/U比值较高；反映了前者的源区可能是亏损地幔部分，而后者反映了原始地幔的特点。

普通球粒陨石的Th/U比值为3.58，与地球相似。地壳与地幔相比，U和Th增长的倍数大致相当，均约25倍；二者的Th/U比值也近似。上地壳相对富集U，Th/U比值低；下地壳相对富集Th，Th/U比值高。

从表4.1看出，除海水外，不论各类岩石或地球各单元中Pb的丰度大大高于U和Th，U/Pb比值均小于1。在地球岩石中，碳酸盐的U/Pb比值最高，深海粘土中最低。对岩浆岩来说，随岩石的酸性增强，U/Pb比值增高。对地球不同单元来说，上地壳中U/Pb比值最高；下地壳U/Pb比值很低，说明U相对Pb是明显亏损的。

第二节　铀-钍-铅法原理和年龄计算

^{238}U、^{235}U和^{232}Th三个天然放射性同位素经过一系列的α、β衰变后最终形成铅的稳定同位素。见图1.5、图1.6、图1.7。这三个衰变系列可分别用下列简化式来表示：

$$^{238}U\longrightarrow 8\alpha+6\beta^{-}+{}^{206}Pb \tag{4.1}$$

$$^{235}U\longrightarrow 7\alpha+4\beta^{-}+{}^{207}Pb \tag{4.2}$$

$$^{232}Th\longrightarrow 6\alpha+4\beta^{-}+{}^{208}Pb \tag{4.3}$$

在地质历史中，当上述放射系列建立起长期平衡时，就可把铀和钍同位素的衰变看作直接转化为相应的铅同位素。因此，就有三个独立的方程：

$$^{206}Pb={}^{206}Pb_0+{}^{238}U(e^{\lambda_{238}t}-1) \tag{4.4}$$

$$^{207}Pb={}^{207}Pb_0+{}^{235}U(e^{\lambda_{235}t}-1) \tag{4.5}$$

$$^{208}Pb={}^{208}Pb_0+{}^{232}Th\ (e^{\lambda_{232}t}-1) \tag{4.6}$$

将上面各式的等号两边除以^{204}Pb，则得

$$\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}=\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_0+\frac{^{238}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{238}t}-1) \tag{4.7}$$

$$\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}=\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_0+\frac{^{235}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{235}t}-1) \tag{4.8}$$

$$\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}=\left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_0+\frac{^{232}Th}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{232}t}-1) \tag{4.9}$$

求解（4.7)—(4.9）式中的 t：

$$t_{206}=\frac{1}{\lambda_{238}}\ln\left[\frac{(^{206}Pb/^{204}Pb)-(^{206}Pb/^{204}Pb)_0}{^{238}U/^{204}Pb}+1\right]=\frac{1}{\lambda_{238}}\ln\left(\frac{^{206}Pb^*}{^{238}U}+1\right) \tag{4.10}$$

$$t_{207}=\frac{1}{\lambda_{235}}\ln\left[\frac{(^{207}Pb/^{204}Pb)-(^{207}Pb/^{204}Pb)_0}{^{235}U/^{204}Pb}+1\right]=\frac{1}{\lambda_{235}}\ln\left(\frac{^{207}Pb^*}{^{235}U}+1\right) \tag{4.11}$$

$$t_{208}=\frac{1}{\lambda_{232}}\ln\left[\frac{(^{208}Pb/^{204}Pb)-(^{208}Pb/^{204}Pb)_0}{^{232}Th/^{204}Pb}+1\right]=\frac{1}{\lambda_{232}}\ln\left(\frac{^{208}Pb^*}{^{232}Th}+1\right) \tag{4.12}$$

若将（4.8）除以（4.7）式，并利用正常铀现今比值 $^{235}U/^{238}U=1/137.88$，则得方程：

$$\frac{(^{207}Pb/^{204}Pb)-(^{207}Pb/^{204}Pb)_0}{(^{206}Pb/^{204}Pb)-(^{206}Pb/^{204}Pb)_0}=\left(\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}\right)^*=\frac{1}{137.88}\left(\frac{e^{\lambda_{235}t}-1}{e^{\lambda_{238}t}-1}\right) \tag{4.13}$$

式中，$^{206}Pb/^{204}Pb$、$^{207}Pb/^{204}Pb$、$^{208}Pb/^{204}Pb$ 为样品中现今的铅同位素比值，$(^{206}Pb/^{204}Pb)_0$、$(^{207}Pb/^{204}Pb)_0$、$(^{208}Pb/^{204}Pb)_0$ 为样品形成时混入的普通铅同位素比值，$^{238}U/^{204}Pb$、$^{235}U/^{204}Pb$、$^{232}Th/^{204}Pb$ 为现今样品中相应的同位素比值，λ_{238}、λ_{235}、λ_{232} 分别是 ^{238}U、^{235}U、^{232}Th的衰变常数，t 为岩石或矿物形成以来所经历的时间。目前普遍采用的衰变常数是国际地质年代学分会（1976）推荐的值（R. H. Steiger和E. Jäger, 1977），如表4.2所列。

表 4.2 铀和钍同位素衰变常数(a^{-1})

L.R.Stieff 等（1959）	R.H.Steiger 等（1977）
$\lambda_{238}=1.5369\times10^{-10}$	$\lambda_{238}=1.55125\times10^{-10}$
$\lambda_{235}=9.7216\times10^{-10}$	$\lambda_{235}=9.8485\times10^{-10}$
$\lambda_{232}=0.48813\times10^{-10}$	$\lambda_{232}=0.49475\times10^{-10}$
$^{238}U/^{235}U=137.7\pm0.32$	$^{238}U/^{235}U=137.88\pm0.14$

（4.10）至（4.13）式是铀—钍—铅法计算年龄的基本公式。只要测得样品中铀、钍、铅的含量及铅同位素组成，并利用恰当的普通铅同位素组成，通过计算或者查表的方法，就可获得四个独立的表面年龄。如果满足下述条件的话，这些年龄值会是一致的或很接近，而且代表了岩石或矿物的形成年龄：①样品形成之后始终保持铀、钍、铅和所有中间子体的封闭体系；②所扣除的普通铅同位素比值是正确的；③铀的同位素组成是正常的，没有因同位素分馏或其他原因而改变。

现以辽宁清原县线金厂紫苏花岗岩中锆石为例（据全国同位素地质年龄数据汇编，第

四集，1986），来说明年龄计算的过程。该锆石的分析数据如下：U=575.4ppm，Th=411.8ppm，Pb=305.9ppm，$^{204}Pb=0.077\%$，$^{206}Pb=70.91\%$，$^{207}Pb=13.41\%$，$^{208}Pb=15.60\%$。

（1）计算样品中铅的原子量。根据样品的铅同位素组成和各同位素的质量，求出铅的原子量：

$$W_{Pb}=203.973\times0.077\%+205.974\times70.91\%+206.976\times13.41\%+207.977\times15.60\%=206.42$$

（2）求放射成因铅。放射成因铅等于样品的铅同位素测定值减去普通铅同位素组成。可以采用与含铀、钍矿物共生的方铅矿、硫化物或钾长石中的铅或单阶段铅作为普通铅来扣除。在此假定锆石中普通铅的同位素组成为204:206:207:208=1:14.014:14.850:33.726，这一组成大体相当于2600Ma前形成的方铅矿中铅的同位素组成。于是，可以得出：

$$^{206}Pb^{*}/^{204}Pb=70.91/0.077-14.014=906.895$$

$$^{207}Pb^{*}/^{204}Pb=13.41/0.077-14.850=159.306$$

$$^{208}Pb^{*}/^{204}Pb=15.60/0.077-33.726=168.871$$

（3）求$^{238}U/^{204}Pb$、$^{235}U/^{204}Pb$和$^{232}Th/^{204}Pb$原子比。计算公式类似于（2.4）式，因而

$$\frac{^{238}U}{^{204}Pb}=\frac{U}{Pb}\cdot\frac{A_{238}\cdot W_{Pb}}{A_{204}\cdot W_{U}}=\frac{575.4}{305.9}\cdot\frac{99.275}{0.077}\cdot\frac{206.42}{238.029}=2103.107$$

$$\frac{^{235}U}{^{204}Pb}=\frac{2103.107}{137.88}=15.253$$

$$\frac{^{232}Th}{^{204}Pb}=\frac{411.8}{305.9}\cdot\frac{100}{0.077}\cdot\frac{206.42}{232.0381}=1555.280$$

（4）计算$^{206}Pb^{*}/^{238}U$、$^{207}Pb^{*}/^{235}U$、$^{208}Pb^{*}/^{232}Th$和$(^{207}Pb/^{206}Pb)^{*}$原子比值：

$$^{206}Pb^{*}/^{238}U=906.895/2103.107=0.431217,$$

$$^{207}Pb^{*}/^{235}U=159.306/15.253=10.444240,$$

$$^{208}Pb^{*}/^{232}Th=168.871/1555.280=0.108579,$$

$$(^{207}Pb/^{206}Pb)^{*}=159.306/906.895=0.175661.$$

（5）将（4）中所得的比值分别代入（4.10）至（4.13）式，即可求出四个年龄，或查表（见参考文献[14]），得出相应的年龄：

$$t_{206}=2311Ma,\ t_{207}=2475Ma,$$

$$t_{208}=2085Ma,\ t_{207/206}=2612Ma。$$

这些年龄不一致可能是普通铅扣除不当，或者是体系没有保持封闭。如果年龄的不一致是由于放射成因铅的丢失，那么通常是$t_{207/206}>t_{207}>t_{206}>t_{208}$。这时$t_{207/206}$则最接近于真实年龄。有时矿物发生铀的丢失，表现出$t_{207/206}<t_{207}<t_{206}$，并且$t_{208}$经常是最低的，此时$t_{207/206}$同样最接近于矿物的真实年龄。对于铀、钍含量很低的矿物或全岩，由于普通铅的比例大，普通铅的扣除不当会对年龄计算造成较大误差，并且不一致年龄不具有规律性顺序。虽然接近一致的U-Th-Pb年龄可以从文献中找到，但在大多数情况下是不一致的。这时就需要通过谐和图、两阶段模式和等时线法处理来解释其年龄的地质意义。

第三节　铀-钍-铅法不一致年龄的处理

一、谐和图法

根据放射性衰变定律，有：

$$^{206}Pb^*/^{238}U = e^{\lambda_{238}t} - 1 \qquad (4.14)$$

$$^{207}Pb^*/^{235}U = e^{\lambda_{235}t} - 1 \qquad (4.15)$$

在以$^{206}Pb^*/^{238}U$为纵坐标和$^{207}Pb^*/^{235}U$为横坐标的图上，可以绘制出放射成因铅与母体铀同位素比值随时间变化的曲线。如果样品对铀和它的子体保持封闭，那么其$^{206}Pb^*/^{238}U$和$^{207}Pb^*/^{235}U$比值必定落在这条曲线上。这条曲线称作一致曲线，如图 4.1 所示。一致曲线上的所有点，都表示$t_{206}=t_{207}=t_{207/206}$。如果样品发生铅丢失或铀获得，其坐标点应位于一致曲线的下方；而铀丢失的样品数据点则位于一致曲线的上方。

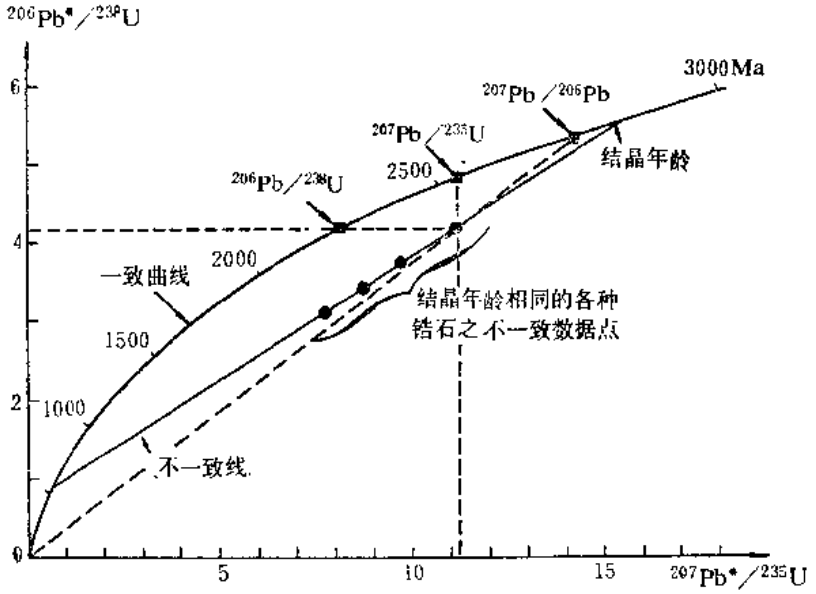


图 4.1　铀-铅谐和图

（据D. Gebauer等，1979）

若样品形成之后在某次地质事件中丢失部分放射成因铅，随后又保持封闭体系，那么一组经历相同历史的样品，在$^{206}Pb^*/^{238}U-^{207}Pb^*/^{235}U$坐标图上的数据点构成一条直线，即不一致线（详细证明见G. W. Wetherill, 1956）。不一致线上的点代表丢失不同比例放射成因铅的样品，每个点都具有不一致年龄。不一致线与一致曲线相交于两点，上、下交点分别代表样品的形成年龄和次生事件年龄。这种方法叫做谐和图法。谐和图中不一致线是用最小二乘法拟合的，其方程为：

$$^{206}Pb^*/^{238}U = a(^{207}Pb^*/^{235}U) + b \qquad (4.16)$$

式中 a 和 b 分别为直线的斜率或截距。上、下交点的年龄值是用迭代法解出的，它们必定同时满足一致曲线方程和不一致线方程。

谐和图法的主要优点是能够对不一致的U-Pb年龄作出合理的解释，目前应用很广。

例如，美国明尼苏达州Morton片麻岩，三个锆石样品都具有不一致的年龄，范围为2640—3280Ma。当用谐和图法处理后，获得上、下交点的年龄分别为3550和1850Ma，说明这些锆石非常古老，在1850Ma前经受了一次变质作用而引起铅丢失（E. J. Catanzaro, 1963）。

有时，谐和图中的不一致线可以用混合模式来解释。假定有早晚两期锆石，它们的形成年龄分别为t_1和t_2。年龄为t_1的锆石中混入了年龄为t_2的锆石，相当于早期形成的锆石在t_2时丢失了一部分放射成因铅，因而现今样品中放射成因铅与母体铀的同位素比值为：

$$^{206}Pb^*/^{238}U=(e^{\lambda_{238}t_1}-1)-n(e^{\lambda_{238}t_1}-e^{\lambda_{238}t_2}) \tag{4.17}$$

$$^{207}Pb^*/^{235}U=(e^{\lambda_{235}t_1}-1)-n(e^{\lambda_{235}t_1}-e^{\lambda_{235}t_2}) \tag{4.18}$$

合并（4.17）和（4.18）两式，消去混合比例系数n，则得：

$$\frac{^{206}Pb^*}{^{238}U}=\frac{e^{\lambda_{238}t_1}-e^{\lambda_{238}t_2}}{e^{\lambda_{235}t_1}-e^{\lambda_{235}t_2}}\cdot\frac{^{207}Pb^*}{^{235}U}+(e^{\lambda_{238}t_1}-1)-\frac{e^{\lambda_{238}t_2}-e^{\lambda_{238}t_2}}{e^{\lambda_{235}t_1}-e^{\lambda_{235}t_2}}(e^{\lambda_{235}t_1}-1) \tag{4.19}$$

（4.19）式在$^{206}Pb^*/^{238}U-^{207}Pb^*/^{235}U$坐标图上同样是一个直线方程，直线的斜率和截距取决于两期锆石的年龄。现以广西前寒武纪摩天岭花岗岩为例来说明之。

根据岩体中副矿物锆石的晶形、物理性质和化学成分的不同，可以分成三类。每类锆石可能是不同地质作用的产物。其中第一类和第二类锆石无法单独分选出，因此作为混合样品来测定。六个混合样品的表面年龄为：t_{206}=688—1114Ma，平均890Ma；t_{207}=764—1448Ma，平均1018Ma；$t_{207/206}$=356—1835Ma，平均1229Ma。显然，这些样品的年龄值是不一致的，不具有任何地质意义。对这些样品用谐和图法进行处理，获得直线方程：

$$^{206}Pb^*/^{238}U=0.0293\times{}^{207}Pb^*/^{235}U+0.0963$$

该混合线与一致曲线相交于两点，如图4.2。上交点年龄为2860Ma，是第一期锆石形成的时间；下交点年龄808Ma，是第二期锆石形成的时间。由于样品中第二类锆石约占80%以上，所以图4.2中数据点集中在下交点附近。

二、两阶段模式法

两阶段模式法又可称为乌尔里克（T. J. Ulrych）两阶段图解法，原是用来解释年轻火山岩历史的。

应用上述谐和图法时需要进行普通铅的校正。这就铀含量高的矿物如锆石来说，对其年龄结果影响很小；但对于含大量普通铅的样品如全岩来说，则影响较大。因此，采用两阶段模式和等时线法更为合适。

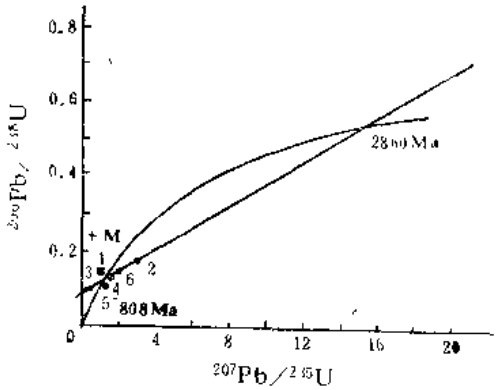


图 4.2 摩天岭岩体第一、二类锆石的谐和图
（据施实，1976）

所谓两阶段模式是指地球在T时间形成以后保持封闭直至t，为第一阶段；在t时U/Pb比值发生变化，以后又保持封闭体系直至现今，为第二阶段。由此，现今铅的比值可用下式表示：

$$\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}=\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_0+\left(\frac{^{238}U}{^{204}Pb}\right)_1(e^{\lambda_{238}T}-e^{\lambda_{238}t})+\left(\frac{^{238}U}{^{204}Pb}\right)_2(e^{\lambda_{238}t}-1) \tag{4.20}$$

$$\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}=\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_0+\left(\frac{^{235}U}{^{204}Pb}\right)_1(e^{\lambda_{235}T}-e^{\lambda_{235}t})+\left(\frac{^{235}U}{^{204}Pb}\right)_2(e^{\lambda_{235}t}-1) \tag{4.21}$$

上面两式中，等号右边第一项是地球形成时原始铅同位素比值，第二项和第三项分别表示第一阶段（$T\rightarrow t$）和第二阶段（$t\rightarrow$现在）中积累起来的放射成因铅与^{204}Pb间的比值。

为了方便起见，令$x=^{206}Pb/^{204}Pb$、$y=^{207}Pb/^{204}Pb$，$a_0=(^{206}Pb/^{204}Pb)_0$、$b_0=(^{207}Pb/^{204}Pb)_0$，$\mu_1=(^{238}U/^{204}Pb)_1$、$\mu_2=(^{238}U/^{204}Pb)_2$。同时有：

$$\alpha=\frac{x-a_0}{\mu_2}=\frac{^{206}Pb^*}{^{238}U} \tag{4.22}$$

$$\beta=\frac{y-b_0}{\mu_2}\times 137.88=\frac{^{207}Pb^*}{^{235}U} \tag{4.23}$$

于是，(4.20) 和 (4.21) 两式可改写为：

$$\alpha=\frac{\mu_1}{\mu_2}(e^{\lambda_{238}T}-e^{\lambda_{238}t})+(e^{\lambda_{238}t}-1) \tag{4.24}$$

$$\beta=\frac{\mu_1}{\mu_2}(e^{\lambda_{235}T}-e^{\lambda_{235}t})+(e^{\lambda_{235}t}-1) \tag{4.25}$$

由此，可以得出结论：

（1）一系列t相同但现今U/Pb比值（或μ_2）不同的地球样品，在以$^{206}Pb^*/^{238}U(\alpha)$为纵坐标和$^{207}Pb^*/^{235}U(\beta)$为横坐标的图上构成一条直线。证明如下：由(4.24)和(4.25)式，消去μ_1/μ_2，得

$$\alpha=\frac{e^{\lambda_{238}T}-e^{\lambda_{238}t}}{e^{\lambda_{235}T}-e^{\lambda_{235}t}}\cdot\beta+(e^{\lambda_{238}t}-1)-\frac{e^{\lambda_{238}T}-e^{\lambda_{238}t}}{e^{\lambda_{235}T}-e^{\lambda_{235}t}}(e^{\lambda_{235}t}-1) \tag{4.26}$$

此式是一个直线方程，直线的斜率和截距只取决于地球年龄T和U-Pb体系发生变化或扰动的时间t。

（2）方程（4.26）所规定的直线与一致曲线的上交点给出地球年龄T，下交点给出U-Pb体系发生变化或扰动的时间t。根据（4.24）和（4.25）式，可以证明：

当　$\mu_1=\mu_2$时，$\alpha_0=e^{\lambda_{238}T}-1$，$\beta_0=e^{\lambda_{235}T}-1$；

当　$\mu_1=0$时，$\alpha_t=e^{\lambda_{238}t}-1$，$\beta_t=e^{\lambda_{235}t}-1$。

就是说，坐标为(α_0,β_0)和(α_t,β_t)的两个点分别与一致曲线上年龄为T和t的两点重合。

因此，按两阶段模式，只要选取一组t相同的地球样品，测定其中的$^{206}Pb/^{204}Pb$、$^{207}Pb/^{204}Pb$、$^{238}U/^{204}Pb$比值，由（4.22）和（4.23）式计算出它们的α和β值。用最小二乘法拟合一条直线，直线与一致曲线的上、下交点分别是地球年龄和U-Pb体系发生变化或扰动的时间。

现以我国珠穆朗玛峰地区变质岩的两阶段模式来说明。该地区变质岩的分析数据和计算的α、β、μ_1值如表4.3。

表 4.3 珠穆朗玛峰地区变质岩两阶段模式的有关数据

（据范嗣昆等，1975）

样品序号	U (ppm)	Pb (ppm)	$\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}$ (x)	$\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}$ (y)	$\frac{^{206}Pb^*}{^{238}U}$ (α)	$\frac{^{207}Pb^*}{^{235}U}$ (β)	$\left(\frac{^{238}U}{^{204}Pb}\right)_2$ (μ_2)	$\left(\frac{^{235}U}{^{204}Pb}\right)_1$ (μ_1)
1	4.8	21.8	19.80	16.05	0.704	53.33	14.55	9.25
2	14.8	28.5	21.38	16.05	0.340	22.32	34.78	8.85
3	9.2	37.0	19.25	15.87	0.609	47.27	15.90	8.73
4	4.9	23.0	18.75	16.01	0.664	55.67	13.84	8.83
5	5.8	20.4	19.18	15.97	0.516	41.06	18.63	8.49

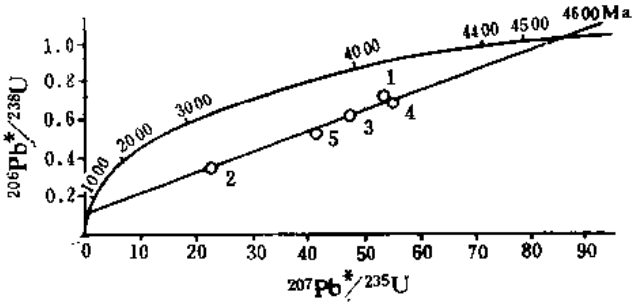


图 4.3 珠穆朗玛峰地区变质岩的两阶段模式图

（据范嗣昆等，1975）

最后用最小二乘法处理得如下线性方程：

$$\alpha = 0.0107\beta + 0.0948$$

求得 $\alpha_0 = 1.018$，$\beta_0 = 86.00$，$T = 4590\text{Ma}$；

$\alpha_t = 0.104$，$\beta_t = 0.870$，$t = 644\text{Ma}$。

年龄t与用Rb-Sr等时线法测得该变质岩的年龄650Ma相吻合。它代表该地区最早发生的一次区域变质作用的时间。其两阶段模式图如图4.3。

三、等时线法

等时线法是全岩年龄测定中普遍采用的一种数据处理方法。它不仅可以获得样品的真实年龄，而且还可以得到混入矿物的普通铅同位素组成。其优点是不需要作普通铅校正。

设一组样品同时形成，并同时混入普通铅，即各矿物中混入的普通铅组成相同，则它们的同位素比值遵从（4.7）、（4.8）、（4.9）和（4.13）式的关系。（4.7）和（4.8）式是U-Pb等时线方程，（4.9）式是Th-Pb等时线方程，（4.13）式是Pb-Pb等时线方程。它们分别在 $^{206}Pb/^{204}Pb - ^{238}U/^{204}Pb$、$^{207}Pb/^{204}Pb - ^{235}U/^{204}Pb$、$^{208}Pb/^{204}Pb - ^{232}Th/^{204}Pb$ 和 $^{207}Pb/^{204}Pb - ^{206}Pb/^{204}Pb$ 坐标图中呈一条直线，即等时线。凡是具有相同普通铅同位素组成、形成年龄相同的一组岩石或矿物的数据点应当落在该直线上。通过最小二乘法计算出直线的斜率，再由斜率得到样品的年龄。

一般来说，由于铀容易发生丢失，全岩样品的U-Pb等时线经常是不成功的。Th-Pb等时线则是可靠的，甚至对于铀丢失约37—88%的花岗岩样品，仍得到很好的Th-Pb等

时线。Pb-Pb等时线的优点是只需要测定一组样品的铅同位素组成，而且等时线年龄不受铅的近期丢失所影响。

例如我国东北辽河群浪子山组Pb-Pb等时线年龄的确定。样品采自辽河群浪子山组标准剖面亮甲附近和三道岭，进行了全岩铅同位素分析，其数据如表4.4。

这些数据给出了相当好的Pb-Pb全岩等时线，如图4.4。等时线年龄为1977±49Ma，反映了样品在铅同位素均一化作用较好的条件下沉积。

表 4.4 鞍山—本溪辽河群浪子山组全岩Pb-Pb数据

（据陈毓蔚等。1981）

序号	采样地点及岩性	铅同位素组成（%）				$\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}$	$\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}$
		^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb		
1	鞍山四花岭，黑色板岩	1.42	24.48	22.02	52.09	17.29	15.55
2	辽阳亮甲，粉砂岩	0.99	29.59	16.98	52.44	29.77	17.03
3	辽阳亮甲，黑色板岩	1.38	25.26	21.49	51.87	18.25	15.53
4	辽阳亮甲，黑色板岩	1.33	25.63	20.94	52.12	19.33	15.79
5	本溪三道岭，绢云母石英片岩	1.00	38.00	18.00	43.00	38.00	18.00
6	本溪三道岭，绢云母石英片岩	1.00	27.64	16.71	54.65	27.64	16.71
7	本溪三道岭，大理岩	1.27	27.87	20.38	50.48	21.94	16.05

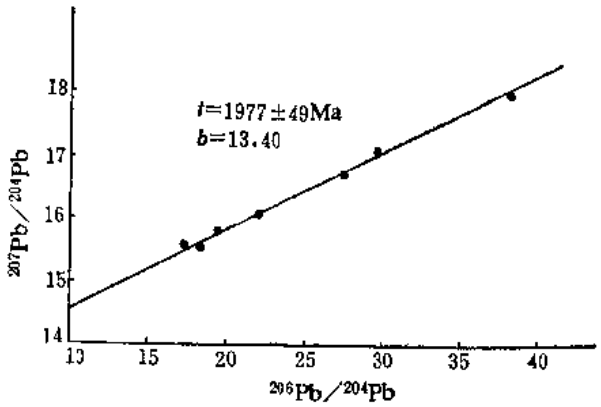


图 4.4 辽河群浪子山组全岩Pb-Pb等时线

（据陈毓蔚等，1981）

四、不一致年龄的解释模式

造成U-Th-Pb表面年龄不一致的原因很复杂，既牵涉到矿物的化学成分、结构构造、物理性质、母体和子体元素的存在状态等内在因素，又要考虑温度、压力、溶液的性质和数量、后期地质活动的规模和强度等外在因素。目前认为主要原因有各种热事件、构造活动、蚀变作用、化学风化、放射成因铅的扩散作用、核反冲作用和射气作用等。这些原因在绝大多数情况下引起铅的丢失。有时某些矿物也会丢失铀。鉴于铅丢失的原因不同，一些学者提出了各种模式来解释不一致年龄。通常，各种模式对于谐和图中的上交点（原始年龄）地质意义的理解没有争议，但对下交点（次生年龄）意义的解释却很不相同。可供选择的模式有：

1。插入事件模式

这是一种最常应用的经典模式。U-Pb 体系在其形成后的某一次地质事件中被认为是

开放的，有放射成因铅的丢失。此时，上交点是锆石的原始结晶作用年龄，下交点为插入事件的年龄。如果在岩石变质作用期间，辐射损伤的锆石发生重结晶，由于铅不利于进入锆石的晶格而被部分地逐出，则粒度最细的锆石经常丢失铅最多，那么下交点代表变质作用年龄。此外，化学淋滤或蚀变作用也可处理为一次插入事件，来解释晶质铀矿和独居石的不一致年龄。

2．扩散模式

有些学者认为矿物中的放射成因铅自始至终以一定的速率向外缓慢迁移，其扩散速度与矿物性质、粒度及外界条件有关。扩散作用所造成的铅丢失是缓慢的低温持续丢失。如图4.5所示，数据点落在一条其上部几乎是直线的曲线上；只有当放射成因铅由于扩散作用丢失70％或更多时，数据点才位于不一致线的弯曲部分。在这种情况下，不一致线的直线段外推部分与一致曲线的下交点无地质意义，上交点为矿物的结晶年龄。所以，若按插入事件模式或其他模式来处理扩散丢失铅的样品时就会得到一个虚假的下交点年龄。

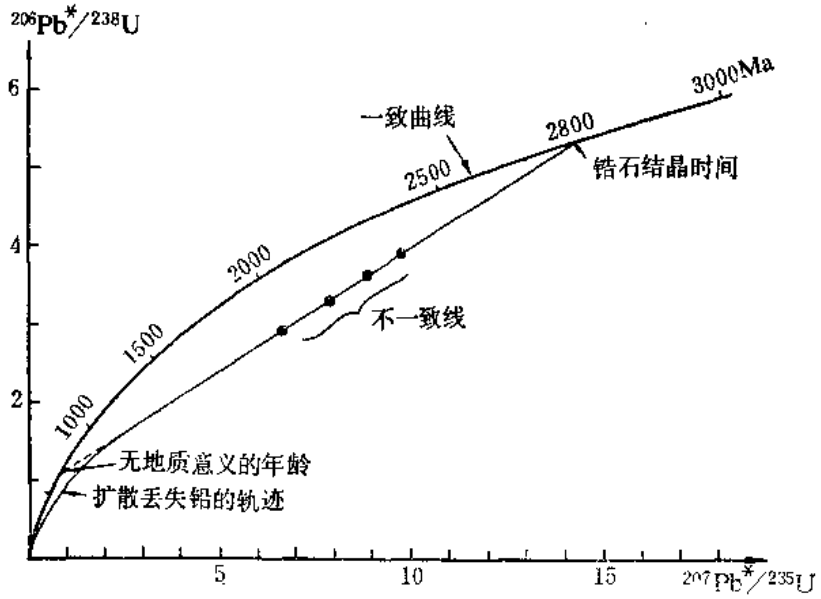


图 4.5 扩散模式谐和图

（据G. R. Tilton, 1960）

G. R. Tilton（1960）根据晶体是有效半径为 a 的球体、铀及其中间子体的扩散与铅相比可忽略不计、扩散系数 D 是一个与时间无关的常数等假设，导出了一个把矿物中子体与母体的比值同 D/a^2 和矿物年龄联系起来的方程。这一扩散方程的解在谐和图上构成一条曲线，如图4.5中年龄为28亿年的扩散曲线。很明显，对于 $D/a^2<50\times10^{-12}a^{-1}$ 的U-Pb体系，均位于一条直线上；但当 $D/a^2>50\times10^{-12}a^{-1}$ 时，数据点偏离直线而趋近原点。在前寒武纪地区，如果没有任何证据来证明下交点标志一次地质事件的话，那么这种模式常被采用。

3．扩容模式

含铀矿物因放射性衰变可产生辐射损伤，如锆石的蜕晶质现象。辐射损伤导致了微细管道的形成，它可以使水进入其中并溶解放射成因铅；这些水原先被紧紧地束缚在矿物内。当地壳上升时由于压力的骤减，使蜕晶质锆石微细管道中的水连同溶解的放射成因铅

一起逸出。因此，放射成因铅的丢失与基岩的隆起和剥蚀有关。Tilton（1960）在用谐和图处理不同大陆古老含铀矿物的不一致年龄时，发现大约在500—600Ma前发生了一次铅丢失，但至今还没有证实曾发生过相应的变质事件。按照扩容模式，由每个地盾区含铀矿物的谐和图所确定出的下交点，可能表示该地区前寒武纪结晶基底杂岩隆起和剥蚀的时间。

4．蚀变模式

蜕晶质锆石中蚀变区域的U-Pb年龄比其余非蚀变部分的年轻。因此，不同蚀变程度的蜕晶质锆石、酸淋滤出的蚀变部分和酸淋滤后剩余锆石的数据点构成了一条不一致线。如图4.6。显然，谐和图上的下交点应是蚀变区的形成年龄。据研究资料，锆石蚀变区的铅丢失时间与北美已知的Grenville事件有关。

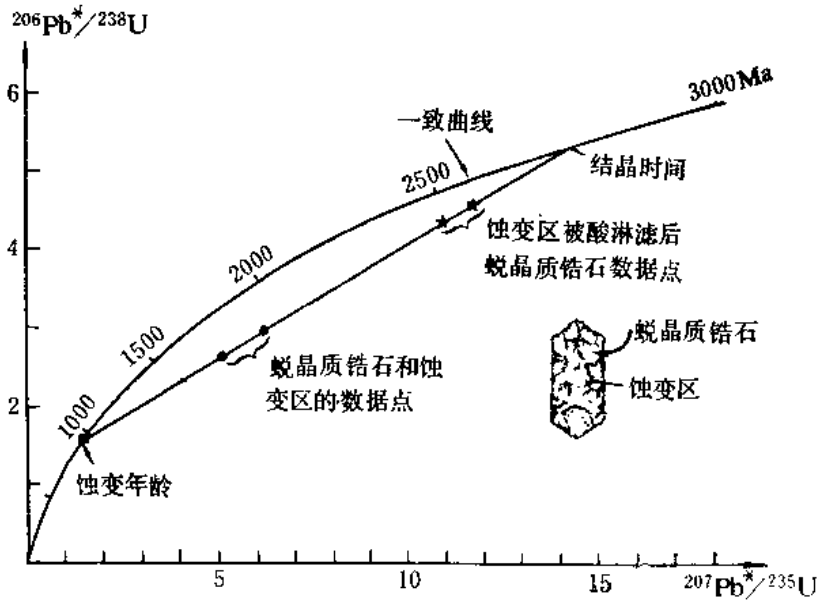


图 4.6 蚀变模式谐和图

（据T. E. Krogh等，1975）

5．低温退火模式

此模式基于这样一个事实，即高度辐射损伤的锆石，在大约300℃或者更低的温度下会发生重结晶作用并造成铅的丢失。在漫长的地质历史中，或者是任何一次微弱的热脉冲，或者在地下深处埋藏时的升温，都有足够的能量使强烈蜕晶质锆石重结晶。因此，谐和图上的下交点无地质意义。从古老地盾区的许多锆石所得到的下交点年龄，若并未标志任何地质事件，那么可采用低温退火模式来予以解释。

6．混合模式

两种非同期形成的不同类型锆石以不同比例相互混合的结果，也会出现线性排列的数据点。这时，上、下交点分别代表两类锆石的结晶年龄。比如，在高级变质地体中，一类是古老的锆石，另一类是变质作用期间形成的锆石。有时在同一晶体中包含两类锆石。

7．复杂模式

这种模式适用于一次以上事件铅丢失或者铅的事件丢失叠加在扩散丢失之上的复杂历史。U-Pb体系在此情况下也会产生数据点的线性排列，如图4.7。

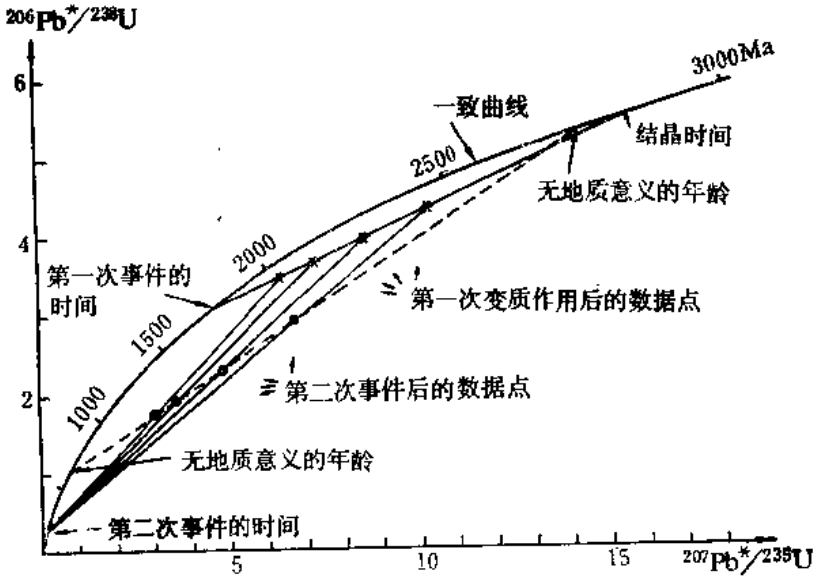


图 4.7 复杂模式谐和图
(据Wetherill等，1963)

此时，谐和图的下交点年龄值介于两次插入事件的年龄之间，无地质意义；上交点年龄值小于但较为接近原始结晶年龄。复杂模式大多见于多次变质的地体中。

在以上模式中，如果铅丢失发生在现代，则不一致线必定通过坐标原点，上交点年龄等于$t_{207/206}$年龄。

除上述模式外，在解释不一致年龄时，还须考虑到下列一些因素。

核反冲作用（指放射性核素衰变时放出的 α 粒子给予生成核一定反冲能量的现象）可能使放射成因铅脱离原子晶格，而变得易于被淋滤迁移，导致年龄值偏低。核反冲作用的大小取决于α 粒子所给予的反冲能量，钢铀系的核反冲最显著，铀系次之，钍系最小。所以核反冲作用对 t_{207} 年龄值影响最大。

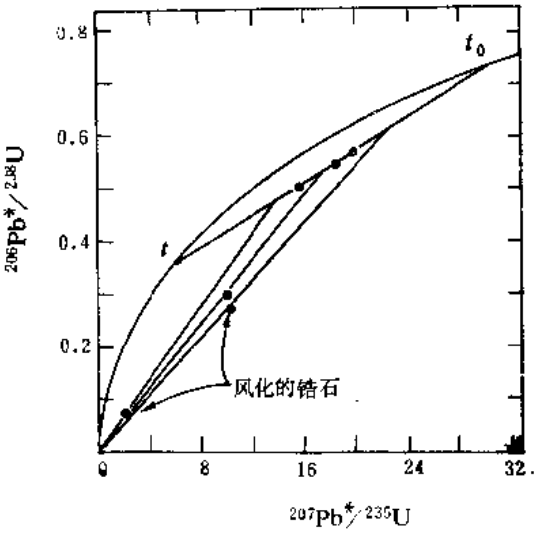


图 4.8 受化学风化影响的谐和图
(据Catanzaro，1963；Stern等，1966)

射气作用（指 U-Th-Pb 体系的中间子体氡气从含铀、钍矿物中析出的现象）导致 t_{206} 年龄值明显偏低。在三个天然放射系列中，铀系中有 ^{222}Rn，钢铀系中有 ^{219}Rn，钍系中有 ^{220}Rn，这些氡气容易扩散。由于^{219}Rn和 ^{220}Rn 的半衰期很短，当它们尚未扩散出去就已变成各自的子体，所以射气作用对它们的影响很小。而^{222}Rn 的半衰期较长，在其衰变为子体之前有充分的时间扩散，最终造成$^{206}Pb^*$ 的选择性丢失。因此，强烈的射气作用使 t_{206}年龄值偏低，$t_{207/206}$年龄偏高。

化学风化作用对地表样品的不一致年龄也产生重要影响。例如，美国明尼苏达州 Mor-

ton片麻岩中锆石样品，用谐和图处理后得到上交点年龄为3550Ma（E. J. Catanzaro, 1963）；如图4.8。另一方面，片麻岩风化形成的残留粘土中锆石的数据点都位于新鲜锆石不一致线的下方，甚至已丢失高达85%的放射成因铅。这些风化锆石的表面年龄很不一致，并且不呈线性排列，然而有些样品的$t_{^{207}Pb/^{206}Pb}$年龄十分接近这些锆石的结晶年龄。

第四节　铅同位素的演化和普通铅法计时

一、铅同位素的演化

铅同位素比值的变化有助于解决岩石和矿床的成因问题，它不仅可以探讨岩浆的产生和金属元素富集的原因，而且还能确定这些作用发生的时间。自从A. O. Nier(1938, 1941)报道了不同来源方铅矿中铅同位素组成变化的资料后，许多学者进行了建立定量的地球铅同位素演化模式的研究。按照这些模式，地球的年龄和普通铅矿物的年龄都可以测定，并能追溯铅的来源和演化过程。

考虑地球是一个U、Th和Pb均匀分布的封闭体系，其年龄为T，那么铅同位素比值的增长可用下式表示：

$$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_t=\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_0+\frac{^{238}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{238}T}-1)-\frac{^{238}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{238}t}-1) \tag{4.27}$$

对于$(^{207}Pb/^{204}Pb)_t$和$(^{208}Pb/^{204}Pb)_t$，可写出类似方程式。为了书写简便，令a_0、b_0、c_0分别代表原始铅的同位素比值$(^{206}Pb/^{204}Pb)_0$、$(^{207}Pb/^{204}Pb)_0$、$(^{208}Pb/^{204}Pb)_0$，$\mu=^{238}U/^{204}Pb$，$V=\mu/137.88=^{235}U/^{204}Pb$，$W=\mu k=^{232}Th/^{204}Pb$，这里$k=^{232}Th/^{238}U$。因此，任何$t$时的普通铅同位素比值可写成：

$$(^{206}Pb/^{204}Pb)_t=a_0+\mu(e^{\lambda_{238}T}-e^{\lambda_{238}t}) \tag{4.28}$$

$$(^{207}Pb/^{204}Pb)_t=b_0+\frac{\mu}{137.88}(e^{\lambda_{235}T}-e^{\lambda_{235}t}) \tag{4.29}$$

$$(^{208}Pb/^{204}Pb)_t=c_0+W(e^{\lambda_{232}T}-e^{\lambda_{232}t}) \tag{4.30}$$

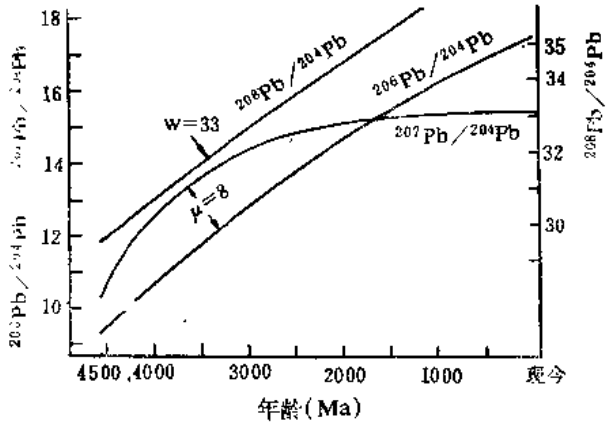


图 4.9　铅同位素组成随时间的增长

也就是说，普通铅等于原始铅加上自地球形成到该普通铅产生期间所积累起来的放射成因铅。因此，地球普通铅实际上是原始铅与不同比例的放射成因铅相混合的铅，它们的同位素组成除了与其产生的时间t有关外，还取决于原先体系的μ和W值，而μ和W值又反映了U/Pb和Th/Pb比值。地球年龄和原始铅同位素组成是常数，据（4.28）至（4.30）式画出给定μ和W值时铅同位素比值随时间的增长曲线，如图4.9。

然而，在地球发生化学分异后，U/Pb和Th/Pb比值出现了区域性差异。只有对于普通球粒陨石和地幔这样的单元，它们的μ和W值相当于或接近于地球的平均μ和W值，仍

可用前面的方程来描述普通铅的演化。

凡是在一个U-Th-Pb体系中演化的普通铅叫做正常铅。这种铅的增长遵循单阶段演化模式，始终保持封闭体系，即μ和W值恒定，所以也叫单阶段铅。自然界的正常铅是在U/Pb和Th/Pb比值变化范围很窄的源区中演化的，可能来自地幔。

许多普通铅的同位素组成与相应时代的正常铅不一致，称之为异常铅。异常铅的演化经历了一个以上的U-Th-Pb体系，体系多次开放，使μ和W值发生阶段性的变化，所以异常铅也称为多阶段铅。多阶段铅的增长不再遵循（4.28）至（4.30）式那样的单阶段演化模式，它们的同位素比值演化可用下列通式表示：

$$^{206}Pb/^{204}Pb=a_0+\sum_{i=1}^{n}\mu_i(e^{\lambda_{238}t_{i-1}}-e^{\lambda_{238}t_i}) \tag{1.31}$$

$$^{207}Pb/^{204}Pb=b_0+\frac{1}{137.88}\sum_{i=1}^{n}\mu_i(e^{\lambda_{235}t_{i-1}}-e^{\lambda_{235}t_i}) \tag{4.32}$$

$$^{208}Pb/^{204}Pb=c_0+\sum_{i=1}^{n}W_i(e^{\lambda_{232}t_{i-1}}-e^{\lambda_{232}t_i}) \tag{4.33}$$

二、普通铅法计时的一般原理和基本假设

U-Th-Pb法和普通铅法计时从根本上讲都与U-Pb和Th-Pb体系的衰变有关，但二者在原理上有实质差别。U-Th-Pb法以含铀、钍矿物和岩石为测定对象，它是依据铀和钍从时间t到现今的衰变与铅的相应增长规律，所测定的年龄是指岩石或矿物从其形成并保持封闭以来所经历的时间。普通铅法的测定对象是矿石铅和不含铀、钍的岩石铅，如方铅矿、黄铁矿、钾长石和年轻火山岩等；它依据自地球形成时间T到普通铅最终从其含U、Th体系中脱离的t时间之内铅的增长规律，所测定的年龄实际上是地球年龄减去自地球形成到铅矿物最后生成所经历的时间，因此也就是普通铅从源区分离以来到现今的时间。

普通铅法年龄测定中有几个基本假设：（1）在地球形成的最初阶段，原始铅同位素组成到处都相同；（2）以后铅同位素比值发生的变化都是放射成因铅以不同比例混入原始铅的结果；（3）铅矿物记录了它形成时源区的铅同位素组成，并反映该源区的U/Pb和Th/Pb比值特征；（4）铅从U、Th体系中分离出来形成铅矿物时起同位素组成不再发生变化，现今测得的铅同位素比值就是铅矿物形成时的同位素组成。

普通铅包括正常铅和异常铅，尽管不同的年龄计算方法有各自的模式，但一般原理和基本前提是相似的。此外，普通铅法测定年龄时须先知道原始铅的同位素组成和地球年龄，目前一般是通过陨石铅的研究获得的。

陨石是与地球同时形成的小行星碎块。假设行星体在太阳系中形成时，太阳星云中的铅同位素是均匀的。这样，陨石的年龄就是地球年龄，陨石中的非放射成因铅即代表原始铅。通常选取迪亚布洛峡谷（Canyon Diablo）铁陨石的陨硫铁铅，据M. Tatsumoto等（1973）的资料，其$a_0=9.307\pm0.006$，$b_0=10.294\pm0.006$，$c_0=29.476\pm0.018$，$T=4570$Ma。目前正常铅演化模式中所采用的参数如表4.5。

三、正常铅及其年龄测定

正常铅是指非含U、Th的矿石、矿物中的铅，如方铅矿、黄铁矿、硫盐、长石、石英等矿石矿物和造岩矿物中的铅。换句话说，就是这些矿物形成之后，其铅同位素组成不再

表 4.5 正常铅演化模式中采用的参数①

正常铅演化模式		地球年龄 (Ma)	原始铅			源区		现代铅			$\frac{^{234}U}{^{235}U}$
			a_0	b_0	c_0	μ	W	a	b	c	
H.H. 模式	K.G.	4570	9.307	10.294	29.476	8.07	32.16				137.88
	F.	4550	9.307	10.294	29.476						137.8
	李.夏.	4485	9.307	10.294	29.476	9.26	36.30	18.615	15.791	38.494	137.88
	C.R.	4470	9.307	10.294	29.476	9.145					137.88
	D.S.	4430,4570	9.307	10.294	29.476	9.58	36.50	18.773	15.681	38.736	137.8
	H.	4560	9.56	10.42	29.71						137.8
	K.	4550	9.56	10.42	30.00	8.99	35.55	18.66	15.79	39.06	137.8
	R.P.	4510	9.50	10.36	29.49						137.8
现代铅模式	C.R.	4169				9.137	36.058	18.465	15.642	38.507	137.88
	R.S.F.	4500				9.08	34.20	18.72	15.82	38.80	137.8
	R.F.C.	4560				11.02	40.80	18.80	15.67	39.19	137.8
P 值线性外插模式 (C.R.)		1.509	9.307	10.294	29.476	8.327 ~ 10.751	31.368 ~ 41.250	18.824	15.671	38.893	137.88
正常铅两阶段模式 (Stacey等, 1975)		4570(I)	9.307	10.294	29.476	7.19	33.21	18.700	15.628	38.630	137.88
		3700(II)	11.152	12.998	31.230	9.71	36.84				

① 表中的μ和W是指按整合矿床中铅同位素比值所拟合的一条单阶段增长曲线的特定参数。
K.G.(V.Köppel和M.Grünenfelder,1979),
F.(G.Faure,1977), 李.夏.(李俊华和夏德兴, 1978),
C.R.(G.L.Cumming和J.R.Richards,1975),
D.S.(B.R.Doe和J.S.Stacey,1974), H.(E.I.Hamilton,1965),
K.(E.R.Kanasewich,1968), R.P.(R.D.Russell和R.M.Farquhar,1960),
R.S.F.(R.D.Russell,R.L.Stanton和R.M.Farquhar,1960),
R.F.C.(R.D.Russell,R.M.Farquhar和G.L.Cumming,1960)。
60年代的模式采用的衰变常数: $\lambda_{238}=0.1537\times10^{-9}a^{-1}$, $\lambda_{235}=0.9722\times10^{-9}a^{-1}$, $\lambda_{232}=0.0499\times10^{-9}a^{-1}$。
其余模式均采用表4.2中所列的新衰变常数。

发生变化。因此，正常铅法年龄测定的基础就是封闭体系中普通铅的单阶段演化模式。

单阶段模式年龄的测定方法也称作霍姆斯-豪特曼法（Holmes-Houtermans法），简称H.H.模式，是A. Holmes(1946) 和F. G. Houtermans(1946)提出的。其基本方程如(4.28)--(4.30) 式所示。式中$(^{206}Pb/^{204}Pb)_t$、$(^{207}Pb/^{204}Pb)_t$和$(^{208}Pb/^{204}Pb)_t$分别以x、y和z表示之。将（4.29）和（4.28）式相除，可以消去μ：

$$\frac{y-b_0}{x-a_0}=\Phi=\frac{1}{137.88}\left[\frac{e^{\lambda_{235}T}-e^{\lambda_{235}t}}{e^{\lambda_{238}T}-e^{\lambda_{238}t}}\right] \tag{4.34}$$

通过（4.34）式就能够测定具有单阶段模式的普通铅年龄。图4.10是H. H. 模式年龄的图示。

从图 4.10 看到铅的增长线构成了一簇从原始铅坐标点向外散开的扇形曲线，每一条曲线都代表某个特定μ值或μ和W值的源区中$^{206}Pb/^{204}Pb$和$^{207}Pb/^{204}Pb$或$^{208}Pb/^{204}Pb$比值随时间的增长。从图 4.10a同时还可看到一个通过原始铅点的扇形直线簇，直线的斜率就是（4.34）式中的Φ值，它只取决于t。这些直线就是等时线，在同一时间t从源区分离出来的所有单阶段铅必然都落在其中的某一条等时线上。铅增长曲线都在$t=0$的零等时线上

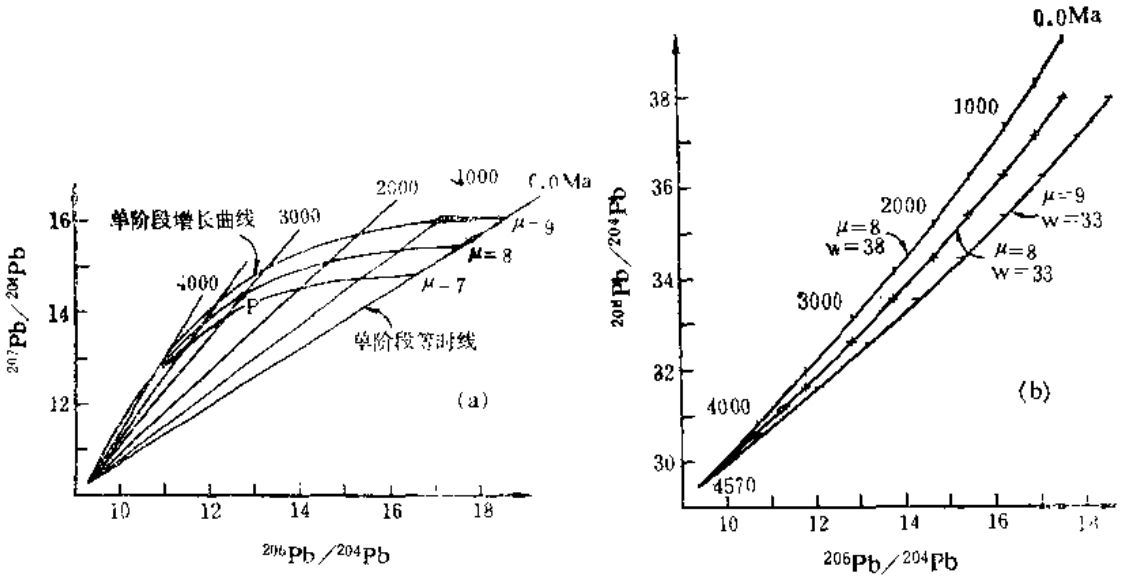


图 4.10 Holmes-Houtermans模式图

终止。事实上，零等时线也就是陨石等时线，故也称为地球年龄线，地球和陨石中所有现代单阶段铅都落在这条直线上。这样，对于正常铅而言，每个坐标点既位于一条增长曲线上又落在一条等时线上，例如图4.10a中P点的坐标代表了30亿年前从 $\mu=8$ 的源区分离出来的普通铅样品的同位素比值。所以，只要测得普通铅样品的同位素比值，就可按(4.34)式计算出Φ值，得到样品的模式年龄，并由（4.28）和（4.30）式解出μ和W值。

现举例来说明Φ值年龄的计算。河北省兴隆县高板河硫化物矿床中方铅矿的同位素组成：$^{206}Pb/^{204}Pb=16.559$，$^{207}Pb/^{204}Pb=15.529$，$^{208}Pb/^{204}Pb=36.116$（据冯钟燕等，1985）。按照（4.34）式，

$$\Phi=(15.529-10.294)/(16.559-9.307)=0.72187$$

若采用D. S. 的参数，通过线性内插计算得到：

$$t=1.3\times10^9+0.1\times19^3\times0.01123/0.01461=1.377\times10^9\text{a}$$

将计算出的模式年龄代入（4.28）和（4.30）式就能解出源区的特征参数：

$$\mu=\frac{16.559-9.307}{1.9881-1.2381}=9.67,\quad W=\frac{36.116-29.476}{1.2537-1.0705}=36.24。$$

因而源区的U/Pb和Th/U比值为：

$$\frac{U}{Pb}=9.67\times\frac{1.445}{99.275}\times\frac{238.029}{207.215}=0.1617,$$

$$\frac{Th}{U}=\frac{36.24}{9.67}\times\frac{99.275}{100}\times\frac{232.038}{238.029}=3.63。$$

模式年龄值及源区μ和W值的地质可靠性取决于铅具有单阶段历史的假设。

四、异常铅及其年龄测定

1. 异常铅的基本特征

异常铅是指任何非单阶段的普通铅。即在一个以上U-Th-Pb体系中进行演化的普通铅，所以又称多阶段铅。大多数地质样品中的铅，特别是后成脉状矿床中的铅经常是异常铅。

它具有明显的特点：①同位素组成是可变的，在一个矿床内部、同一矿体的不同部位、甚至一个大的方铅矿晶体中变化较大；②与正常铅相比，多数情况下富含放射成因铅，尤其是富含^{206}Pb和^{208}Pb；③用单阶段模式计算出的年龄与真实年龄不符，经常是显著偏低，甚至为零或负值，但也有偏高的；④相同来源和相同演化历史的铅样品，其同位素组成在$^{206}Pb/^{204}Pb$-$^{207}Pb/^{204}Pb$和$^{206}Pb/^{204}Pb$—$^{208}Pb/^{204}Pb$图上具线性关系，这些直线称为异常铅线，往往具有等时线意义。

对异常铅的形成方式主要有两种解释：一是混合铅模式，包括两种正常铅以不同比例相互混合和一种正常铅中混入了不同数量放射成因铅的作用；另一是两阶段或多阶段铅增长模式，铅的演化经历了两个或两个以上的不同μ值源区。

2．混合铅模式

对于由两种正常铅的不完全混合所产生的异常铅，在$^{206}Pb/^{204}Pb$-$^{207}Pb/^{204}Pb$和$^{206}Pb/^{204}Pb$-$^{208}Pb/^{204}Pb$图上均表现为线性排列，但直线的斜率与年龄无关。混合线在单阶段增长曲线上交于t_1和t_2两点，分别代表了两种正常铅的形成年龄。如果异常铅是在较新的正常铅分离后很快以不同比例与古老的正常铅混合，那么t_2也就是异常铅的矿化年龄。否则，矿化年龄晚于t_2，确切数值无法知道。这类异常铅的存在与否实际上取决于正常铅假设的可靠性。

另一种混合铅是普遍的，放射成因混染物起源于大陆壳花岗质岩石中的锆石或独居石等含铀、钍矿物。如图4.11所示，t_1是产生放射成因铅的源岩年龄，t_2是铅析出后很快加入到均一正常铅中的时间，即矿化年龄。在t_1到t_2这段时间内聚积的放射成因铅为：

$$\left(\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}\right)^{*}=\frac{1}{137.88}\left[\frac{e^{\lambda_{235}t_1}-e^{\lambda_{235}t_2}}{e^{\lambda_{238}t_1}-e^{\lambda_{238}t_2}}\right] \tag{4.35}$$

在$^{206}Pb/^{204}Pb$-$^{207}Pb/^{204}Pb$图上的异常铅线斜率为：

$$R=\frac{^{207}Pb/^{204}Pb-(^{207}Pb/^{204}Pb)_s}{^{206}Pb/^{204}Pb-(^{206}Pb/^{204}Pb)_s}=\left(\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}\right)^{*} \tag{4.36}$$

式中$(^{207}Pb/^{204}Pb)_s$和$(^{206}Pb/^{204}Pb)_s$为异常铅线与单阶段增长曲线的交点坐标，也就是正常铅的同位素比值。因此，R就是放射成因混染物的$^{207}Pb/^{206}Pb$比值，这种混染物以不同数量加入正常铅中，就产生了一套异常铅样品，如图4.12。此时，混合线的斜率是有时间意义的：

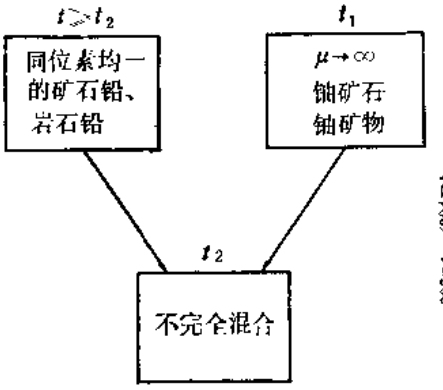


图 4.11　包含放射成因铅的混合模式

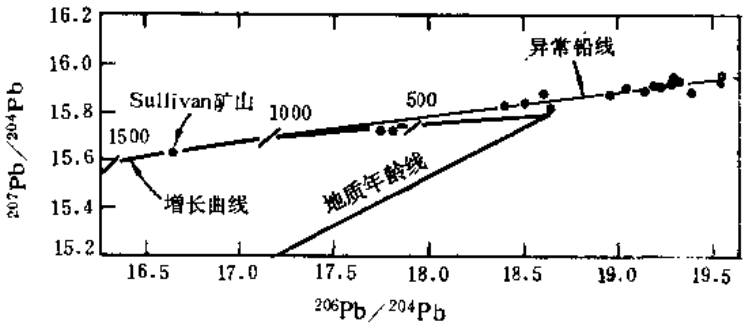


图 4.12　异常铅的混合线
（据Sinclair，1966）

$$R=\frac{1}{137.88}\left[\frac{e^{\lambda_{235}t_1}-e^{\lambda_{235}t_2}}{e^{\lambda_{238}t_1}-e^{\lambda_{238}t_2}}\right] \tag{4.37}$$

同样，在$^{206}Pb/^{204}Pb-^{208}Pb/^{204}Pb$图中，异常铅线的斜率为：

$$R'=\left(\frac{^{208}Pb}{^{206}Pb}\right)^{*}=\frac{^{232}Th}{^{238}U}\left[\frac{e^{\lambda_{232}t_1}-e^{\lambda_{232}t_2}}{e^{\lambda_{238}t_1}-e^{\lambda_{238}t_2}}\right] \tag{4.38}$$

但应注意，由于含U、Th体系各个部分的Th/U比值可能不同，故未必出现线性排列。

对于正常铅与放射成因铅互相混合的模式，由图4.11可知，有三个年龄值。比如，有些矿区，主矿床是整合的大型矿体，铅同位素组成稳定，附近的“卫星”矿床是小型的脉状矿体，同位素组成明显变化。如果所有矿体的铅同位素比值呈现线性排列，大矿体的铅又落在单阶段增长曲线上，那么可以把小矿体的铅解释为大矿体的铅受到不同数量放射成因铅混染的结果。这样，t就是大矿体（正常铅）的矿化年龄，t_1是放射成因铅的源岩年龄，t_2则是小矿体（异常铅）的矿化年龄。在进行年龄计算时，先拟合异常铅线的直线方程。

正常铅的矿化年龄按求Φ值年龄的方法直接由共同位素比值计算出。在无法获得正常铅样品的情况下，可通过解出异常铅线与单阶段增长曲线的交点来计算t。t求出后，可进一步获得正常铅源区的μ、W值和Th/U比值。

下面以加拿大东南部不列颠哥伦比亚Kootenay Arc地区为例说明。该地区有许多硫化物矿床，其中最大的Sullivan矿体产于前寒武纪沉积地层中，其余矿床是由交代作用形成的，被交代岩石包括从早寒武纪的灰岩到侏罗纪的花岗岩。采自这一地区16个矿床的21个方铅矿样品，在$^{207}Pb/^{204}Pb-^{206}Pb/^{204}Pb$及$^{208}Pb/^{204}Pb-^{206}Pb/^{204}Pb$坐标图上均构成一条直线，直线的斜率分别为$R=0.1084\pm0.0026$（见图4.12）和$R'=1.298$。Sillivan矿体的铅非常稳定，平均为：$^{206}Pb/^{204}Pb=16.63$、$^{207}Pb/^{204}Pb=15.635$、$^{208}Pb/^{204}Pb=36.58$，恰好落在整合铅的增长曲线上，这表明该地区异常铅是混染了不同量放射成因铅的Sullivan型铅。

对于Sullivan矿床，采用正常铅演化的H. H. 模式，按照（4.34）式得：

$$\Phi=(15.635-10.42)/(16.63-9.56)=0.7376$$

因此，这种铅的模式年龄$t=1330$Ma。再据（4.28）和（4.30）式，获得源区的特征参数：

$$\mu=(16.63-9.56)/(2.0124-1.2268)=9.0$$

$$W=(36.58-30.00)/(1.2548-1.0685)=35.32$$

$$Th/U=(35.32/9.0)\cdot(0.99275)\cdot(232.038/238.029)=3.80$$

对于其余矿床中的异常铅（$R=0.1084$），若矿化年龄$t_2=170$Ma（与侏罗纪火成活动有关），则可由（4.37）式，解得$t_1=1700$Ma。这表明Kootenay Arc地区放射成因混染铅来自下伏的基底，基底岩石的平均Th/U比值可由（4.38）式解出：

$$^{232}Th/^{238}U=1.298(1.2984-1.0264)/(1.0885-1.0084)=4.41,$$

$$Th/U=4.41\times0.99275\times232.038/238.029=4.27。$$

3．两阶段铅演化模式

经历了两个不同μ和W值的含铀、钍体系的铅样品：

$$x=a_0+\mu_1(e^{\lambda_{238}T}-e^{\lambda_{238}t_1})+\mu_2(e^{\lambda_{238}t_1}-e^{\lambda_{238}t_2}) \tag{4.39}$$

对于y和z，可写出类似方程。就是说，该普通铅具有两阶段的演化历史。第一阶段时间从

T到t_1，在以μ_1和W_1值为特征的体系中演化；第二阶段自t_1至t_2，在μ_2和W_2的体系中演化；t_2时，铅从含铀、钍系统中分离出来，此后它的同位素组成不再变化。如图 4.13，一个同位素均一化的体系，在t_1时发生了分异，形成各种亚体系，每个亚体系都有自己的μ值；时间t_2时，铅从这些亚体系分离出。在t_1时，铅的同位素比值为：

$$a_1=(^{206}Pb/^{204}Pb)_1=a_0+\mu_1(e^{\lambda_{238}T}-e^{\lambda_{238}t_1}) \tag{4.40}$$

对于b_1和c_1可写出类似方程。a_1、b_1和c_1也就是第二阶段的初始铅比值。经过一段时间的演化，到了t_2时，任何一个铅样品的同位素比值将是：

$$x=a_1+\mu_2(e^{\lambda_{238}t_1}-e^{\lambda_{238}t_2}) \tag{4.41}$$

$$y=b_1+V_2(e^{\lambda_{235}t_1}-e^{\lambda_{235}t_2}) \tag{4.42}$$

$$z=c_1+W_2(e^{\lambda_{232}t_1}-e^{\lambda_{232}t_2}) \tag{4.43}$$

将（4.41）和（4.42）式联立，得到：

$$\frac{y-b_1}{x-a_1}=\frac{1}{137.88}\left[\frac{e^{\lambda_{235}t_1}-e^{\lambda_{235}t_2}}{e^{\lambda_{238}t_1}-e^{\lambda_{238}t_2}}\right] \tag{4.44}$$

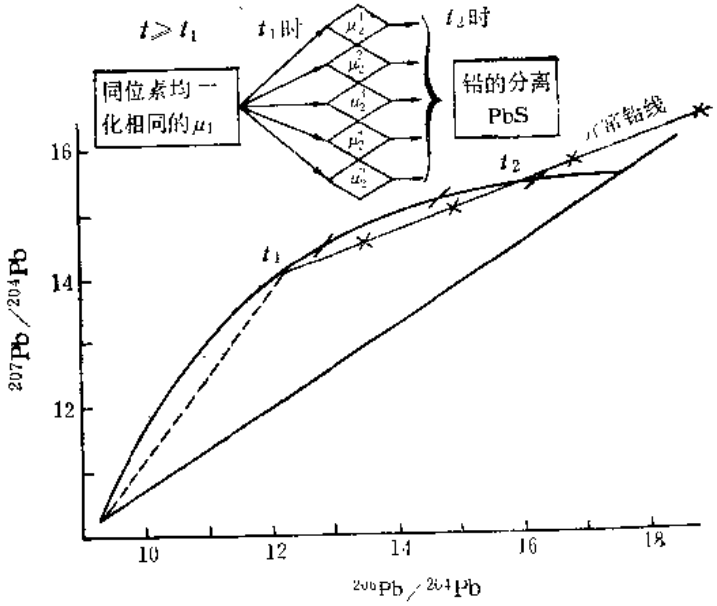


图 4.13 一个有代表性的两阶段体系

这是一个通过以a_1和b_1为坐标点的直线方程，直线的斜率：

$$m=\frac{1}{137.88}\left[\frac{e^{\lambda_{235}t_1}-e^{\lambda_{235}t_2}}{e^{\lambda_{238}t_1}-e^{\lambda_{238}t_2}}\right] \tag{4.45}$$

这个方程与（1.37）式类似，但它是第二阶段等时线。该等时线与第一阶段增长曲线的交点坐标即为a_1和b_1，此点与原始铅坐标点的连线为第一阶段等时线，这个交点也是第二阶段增长曲线的起点，见图4.13。

这样，一套在t_1时有相同同位素组成，尔后又在具有不同μ_2值体系中演化，最终在t_2时一起分离出的铅样品，在以$^{207}Pb/^{204}Pb$和$^{206}Pb/^{204}Pb$为坐标的图上必为一条直线，这条直线是异常铅线。

第五节　铀-钍-铅法对年龄样品的要求及其优缺点

一、适用的样品和要求

用于U-Pb法的放射性矿物和锆石等副矿物应该没有非晶质化，切忌其中含有硫化物如方铅矿的包裹体。同样要求样品新鲜，并具代表性。适用于U-Pb法的样品为：

1．单矿物：主要有锆石、独居石和榍石，其次有磷灰石、烧绿石、褐帘石、钍石、易解石、晶质铀矿和沥青铀矿等。还需同时采集用来作扣除普通铅的同时代方铅矿或长石。如果采集不到这种方铅矿或长石，则可用普通铅同位素组成的理论值来进行校正，以便计算年龄。常用的几种矿物用量如表4.6。

表 4.6　U-Th-Pb法所需样品量

（据中国科学院地质所，1980）

用量（g） 矿物 时代	锆石 独居石 榍石	磷灰石	晶质铀矿 沥青铀矿 钍石	方铅矿 长石
早元古代	0.4	2—3	0.3	0.1—1
晚元古代	0.6	4—6	0.5	用作普通铅法或普通铅校正
古生代	1	5—10	1	

当使用锆石测定年龄时，如果从同一样品中选出的锆石具有不同物理性质，则要分开测。因其物理性质如电磁性、颜色、比重和晶形不同，反映其形成时的物理化学环境和以后的变化不同。

2．全岩：包括花岗岩、花岗片麻岩、黑色页岩等，通常用来作Pb-Pb法，测定大于10亿年的年龄。样品量通常取用10g。全岩样品要破碎一公斤左右，经过过筛缩分，均匀混合，以保证样品的原岩代表性和可靠性。

二、优缺点

铀-钍-铅法的优点在于，用同一样品可以根据$^{206}Pb/^{238}U$、$^{207}Pb/^{235}U$、$^{208}Pb/^{232}Th$和$^{207}Pb/^{206}Pb$比值获得四个年龄结果，它们之间可以进行对比。如果四个年龄数据一致或很接近，则表明所测样品自结晶以来其中的母体和子体同位素处于封闭体系，保存性良好。因此，所测年龄结果是可靠的。如果四个年龄数据相差较大（20%以上），表明放射性体系被破坏，就需进一步找其原因。一般认为引起放射性体系破坏的原因有：①所测样品形成之后，在其存在的地质历史时期遭受了后生地质作用（变质作用、热液蚀变作用、表生风化作用等）的破坏，使放射性元素及其衰变产物发生迁移；②由于放射衰变引起的放射化学作用常常促使矿物晶格破坏，甚至产生完全的非晶质化现象，导致放射性元素及其衰变产物由矿物中转移出来。

其次，铀-钍-铅法的测试分析手段较完善，准确度较高。

铀-钍-铅法的缺点是，衰变常数不一致。因此，计算结果不同，易引起混乱。所以计算

时一定要注明所引用的衰变常数和其它参数。其次，在三个天然放射系列中各有一个中间子体产物为气体，如铀系列中的^{222}Rn，锕系列中的^{219}Rn，钍系列中的^{220}Rn。它们和所有气体一样，易扩散丢失，导致最终子体产物铅含量降低，从而使测定的年龄值偏低。再有，由于铀-钍-铅法有放射性，实验室条件要求高，需具备防护保健设施。

第五章　其他年龄测定方法

第一节　钐-钕法

早在30年代初G. Hevesy和W. F. Libby等（1932，1933）就分别发现了Sm具有天然放射性，然而直到五十年代初才知道这种放射性是由^{147}Sm引起的，^{147}Sm经过一次α衰变形成稳定的^{143}Nd。然而由于^{147}Sm衰变能和放射性比度都很低，难以测准；其衰变常数直到60年代，采用了高分辨率的放射性测量技术，才得以准确地测定。

70年代初野津宪治等（Notsu等，1973）首次进行了Juvinas无球粒陨石和金伯利岩筒的榴辉岩包体中Sm和Nd的同位素分析和年龄测定。次年G. W. Lugmair(1974)用Sm-Nd法测定了Juvians无球粒陨石内部等时线年龄和$^{143}Nd/^{144}Nd$比值。随后D. J. DePaolo等和R. K. O'Nions等（1976，1977）用Sm-Nd法对地球样品进行了测定。

现在Sm-Nd法已在陨石、月岩、地球样品的年龄测定中得到了广泛的应用。同时Nd同位素已成为探讨太阳系行星、地壳和地幔演化以及岩石成因等方面的示踪剂。

一、自然界的钕和钐

钕和钐是周期表中ⅢB族的镧系元素，原子序数分别为60和62。镧系元素属稀土元素，钕和钐为轻稀土元素。稀土元素的电子构型相似，它们的化学性质和地球化学行为十分近似，在自然界总是一起出现。同时由于它们在岩石或矿物中的含量又很低，因而钐和钕的提取和化学分离难度较高，要求在超微量低本底实验室中进行。

稀土元素是亲石元素，主要富集在硅酸盐相中。钕和钐在各类岩石中的平均含量如表5.1所示。从表5.1中可以看出，由超基性岩、基性岩、中性岩、酸性岩到碱性岩，Nd和Sm的含量显著增高。岩石中Sm的含量一般为几个ppm，Nd的含量是Sm的2—7倍。另一方面，超基性岩和基性岩的Sm/Nd比值较高，特别是阿尔卑斯型橄榄岩和某些二辉橄榄

表 5.1　岩石中钐和钕的平均含量(ppm)

(据K.H.Wedepohl,1970,W.V.Boyuton,1984)

元　素	球粒陨石	超基性岩	玄武岩	安山岩	花岗岩	霞石正长岩	页　岩	灰　岩	海　水	地　壳
Nd	0.60	2.49	13.57	35.51	46.0	107.58	30.5	4.6	2.8×10^{-6}	17.0
Sm	0.195	0.61	4.46	6.89	8.3	23.43	6.9	1.4	4.5×10^{-7}	4.2
Sm/Nd	0.325	0.215	0.329	0.194	0.180	0.218	0.226	0.304	0.161	0.247

岩包体中的Sm/Nd比值均高于球粒陨石，甚至可达0.8或更高；中性岩和酸性岩中Sm/Nd比值则低于球粒陨石。这一特征是Sm-Nd体系所独有的，其它衰变体系中母体与子体元素的比值（Rb/Sr、K/Ar、U/Pb等）都是在酸性岩中最高。就此而言，Sm-Nd法更适合于基性岩和超基性岩的年龄测定。

稀土元素在自然界呈三价离子出现。从镧到镥，REE^{3+}的离子半径（六次配位）自1.032 Å减至0.861 Å，Nd^{3+}和Sm^{3+}的半径分别为0.983 Å和0.958 Å。它们并不单独出现在矿物中，而是与其它稀土元素一起或者见于诸如氟碳铈矿、独居石、铌钇矿、黑稀金矿等稀土矿物中，或者以类质同像形式加入其它矿物晶格内。与稀土发生类质同像置换的元素有Ca^{2+}(1.00 Å)、Th^{4+}(0.94 Å)、U^{4+}(0.89 Å)、Mn^{2+}(0.83 Å) 和Zr^{4+}(0.72 Å) 等。因此，含钙的造岩矿物中富集有较多的Nd和Sm。一般来说，成份较为复杂的造岩矿物中Nd和Sm的含量较高，如单斜辉石和角闪石中Nd为10—40ppm，Sm为数个ppm，斜方辉石中稍低，黑云母中Nd和Sm含量可达50ppm和250ppm或更高。斜长石含较低的Nd和Sm，通常分别为<1ppm和几个ppm，石榴石中的Nd和Sm含量介于单斜辉石与斜长石之间，磷灰石中则含有高达上千ppm的Nd和数百ppm的Sm。就Sm/Nd比值来看，以深色矿物较高，尤其是辉石和石榴石通常接近或高于球粒陨石的Sm/Nd比值，但有的辉石也可能较低；斜长石和磷灰石等浅色矿物的Sm/Nd比值则明显低于球粒陨石。

Sm和Nd各有7个天然同位素，它们的丰度如表5.2。

表 5.2 Sm、Nd同位素丰度（%）

（据N.E.Holden,1980）

Sm	^{144}Sm	^{147}Sm	^{148}Sm	^{149}Sm	^{150}Sm	^{152}Sm	^{154}Sm
	3.1	15.1	11.3	13.9	7.4	26.6	22.6
Nd	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{148}Nd	^{150}Nd
	27.16	12.18	23.80	8.29	17.19	5.73	5.63

Sm同位素中，^{147}Sm、^{148}Sm和^{149}Sm是放射性的，经α衰变后均可转变为Nd的同位素，但由于^{148}Sm和^{149}Sm的半衰期太长（$>10^{14}a$），故可视为稳定同位素。^{147}Sm的半衰期据多次测定，取其加权平均值为$(1.060\pm0.008)\times10^{11}a$，衰变常数是$6.54\times10^{-12}a^{-1}$。Nd同位素中$^{144}Nd$是放射性的，其半衰期为$2.1\times10^{15}a$，实际上也可视为稳定同位素。

岩石和矿物形成过程中Sm和Nd的化学分馏作用很小，其样品中$^{143}Nd/^{144}Nd$比值的变化范围一般只有千分之几；由于^{147}Sm的半衰期很长，在46亿年内陨石中$^{143}Nd/^{144}Nd$比值的增加还不到1.2%；而$^{143}Nd/^{144}Nd$比值变化万分之一将导致40Ma的误差。因此，需要精度高达十万分之几的质谱计才能满足Nd同位素的分析测定。

Sm-Nd与K-Ar、Rb-Sr和U-Pb等体系相比，受交代和变质作用的影响较小；并且由于母体与子体的化学性质相似，$^{143}Nd^*$形成之后很自然地继承晶格中母体的位置，而不易逃逸。因此，Sm-Nd体系在漫长的地质历史中易保持封闭。所以Sm-Nd法在研究和测定古老岩石年龄方面具有重要意义。

二、钐-钕法原理和模式年龄

1．原理和年龄计算公式

Sm-Nd法计时的基本原理是根据$^{147}Sm\rightarrow{}^{143}Nd+\alpha$这一衰变过程。根据放射性衰变定律，并为了质谱测定的方便，再除以^{144}Nd，故有

$$\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}=\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_i+\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}(e^{\lambda t}-1) \tag{5.1}$$

式中$^{143}Nd/^{144}Nd$和$^{147}Sm/^{144}Nd$为样品的现今测定值，$(^{143}Nd/^{144}Nd)_i$为样品形成时的初始比值，t是样品从形成到现在的时间。利用（5.1）式计算t的关键是要知道初始比值。须指出，用质谱计测定$^{143}Nd/^{144}Nd$比值时，要用两种非放射成因的钕同位素恒定比值作标准。目前国际上对钕同位素组成采用两类参数：一类是用$^{146}Nd/^{144}Nd=0.7219$或$^{148}Nd/^{144}Nd=0.241572$作为标准，由此得到球粒陨石或地球的$^{143}Nd/^{144}Nd$现代平均值为0.51264（有的文献采用0.512638）；另一类是$^{146}Nd/^{142}Nd=0.636151$或$^{150}Nd/^{142}Nd=0.2096$，也就是$^{146}Nd/^{144}Nd=0.724134$，按此获得球粒陨石或地球的$^{143}Nd/^{144}Nd$现代平均值是0.51184（有的文献用0.511836或0.511847）。显然，采用前一类标准时，样品的$^{143}Nd/^{144}Nd$比值要比用后一类标准时大。因此在综合分析来自不同实验室的数据时，必须考虑其所用标准。进行相互对比或作图时，所有数据应当用相同的钕同位素标准。假若取球粒陨石或地球中$^{147}Sm/^{144}Nd$的现代平均比值为0.1967（也曾用过0.1936），相当于Sm/Nd比值为0.325，则可由（5.1）式计算出陨石或地球形成时的$^{143}Nd/^{144}Nd$初始比值为0.506633（按第一类参数）或0.505833（按第二类参数）。

由于自然界中Sm与Nd之间的分馏很小，$^{143}Nd/^{144}Nd$比值变化范围窄，因而无法象确定锶的初始比值那样来直接确定钕的初始比值，而是根据$^{143}Nd/^{144}Nd$的演化曲线假定地球和陨石具有共同的钕同位素初始比值，用以来计算模式年龄。

2．模式年龄

以根据某种模式假设的钕同位素初始比值来计算的年龄称为模式年龄。为了计算模式年龄，D. J. DePaolo和G. J. Wasserburg（1976）提出了CHUR（Chondrite Uniform Reservoir）概念，即球粒陨石均一库；意指用CHUR或平均球粒陨石的Sm/Nd比值代表地球或未经化学分异的原始地幔的Sm/Nd比值。

这样，CHUR地幔源中Nd同位素的演化方程为：

$$I^{Nd}_{CHUR}(t)=I^{Nd}_{CHUR}(0)-(^{147}Sm/^{144}Nd)^0_{CHUR}(e^{\lambda t}-1) \tag{5.2}$$

式中$I^{Nd}_{CHUR}(0)=0.51264$，$(^{147}Sm/^{144}Nd)^0_{CHUR}=0.1967$，分别代表CHUR地幔源中$^{143}Nd/^{144}Nd$和$^{147}Sm/^{144}Nd$的现今比值；$I^{Nd}_{CHUR}(t)$为CHUR地幔源中在$t$时的$^{143}Nd/^{144}Nd$比值，它是时间的函数。假若地壳岩石产生于CHUR地幔源，并且稀土元素的化学分馏作用主要发生在CHUR源区分异和形成地壳岩石的时候，那么岩石的$^{143}Nd/^{144}Nd$初始比值也就是CHUR源区产生它那时所具有的$^{143}Nd/^{144}Nd$演化值，即$(^{143}Nd/^{144}Nd)_i=I^{Nd}_{CHUR}(t)$。因而将（5.2）式代入（5.1）式后，可得

$$t^{Nd}_{CHUR}=\frac{1}{\lambda}\ln\left[\frac{I^{Nd}_{CHUR}(0)-^{143}Nd/^{144}Nd}{(^{147}Sm/^{144}Nd)^0_{CHUR}-^{147}Sm/^{144}Nd}+1\right] \tag{5.3}$$

这就是由现今样品中$^{143}Nd/^{144}Nd$和$^{147}Sm/^{144}Nd$的测定值来计算模式年龄或t^{Nd}_{CHUR}年龄的公式。所以，t^{Nd}_{CHUR}年龄就是地壳岩石从CHUR地幔源中形成时起至现在所经历的时间。模式年龄的另一种表达形式是

$$t^{Nd}_{CHUR}=\frac{1}{\lambda}\ln\left[\frac{\varepsilon_{Nd}(0)\cdot I^{Nd}_{CHUR}(0)\times 10^{-4}}{f_{Sm/Nd}\cdot(^{147}Sm/^{144}Nd)^0_{CHUR}}+1\right] \tag{5.4}$$

式中

$$\varepsilon_{Nd}(0)=\left[\frac{^{143}Nd/^{144}Nd}{I^{Nd}_{CHUR}(0)}-1\right]\times 10^4 \tag{5.5}$$

$$f_{Sm/Nd}=\left[\frac{^{147}Sm/^{144}Nd}{(^{147}Sm/^{144}Nd)^{0}_{CHUR}}-1\right] \tag{5.6}$$

$\varepsilon_{Nd}(0)$是岩石中Nd同位素的现今比值相对于CHUR地幔源中Nd同位素现今比值的万分偏差，它与分馏因子$f_{Sm/Nd}$有关，$f_{Sm/Nd}$表示地壳岩石产生时CHUR地幔源分馏程度的参数。$f_{Sm/Nd}>0$和$\varepsilon_{Nd}(0)>0$往往是海洋玄武岩的特征，$f_{Sm/Nd}<0$和$\varepsilon_{Nd}(0)<0$则是大陆岩石的特点。

模式年龄适用于古老样品，特别是太古代的深变质岩。例如，S. B. Jacobsen和G. J. Wasserburg (1978) 对挪威Lofoten-Nesteralen太古代混合岩的年龄测定。由于该混合岩遭受了麻粒岩相变质作用，Rb-Sr和U-Pb系统受到严重扰动，而Sm-Nd保持良好的封闭性，模式年龄是2390—2640Ma，平均约2600Ma，代表了这个地区混合岩的形成年龄。

模式年龄也应用于沉积岩，其有用程度取决于沉积物的Sm/Nd比值是否与它们的源区物质相同。研究资料表明Sm-Nd体系在沉积和成岩作用期间能够保持封闭，因而Sm Nd模式年龄可作为它们源区年龄的估计值。M. T. McCulloch和G. J. Wasserburg(1978)分析了美国衣阿华州和我国南京黄土的Sm-Nd同位素组成。衣阿华黄土的$\varepsilon_{Nd}(0)=-14.1$，$f_{Sm/Nd}=-0.411$，$t^{Nd}_{CHUR}=1360\pm60$Ma，这与北美古生代页岩的$\varepsilon_{Nd}(0)=-14.-5$和$t^{Nd}_{CHUR}=1520\pm70$Ma十分接近，而页岩则源于前寒武纪混合岩。南京黄土的$\varepsilon_{Nd}(0)=-10.2$，$f_{Sm/Nd}=-0.410$，$t^{Nd}_{CHUR}=1000\pm50$Ma。Sm/Nd体系不受风化作用的影响，例如美国明尼苏达河谷Morton片麻岩的强烈风化产物（主要由石英和高岭石组成），$t^{Nd}_{CHUR}=3580\pm30$Ma，与新鲜片麻岩的年龄完全一致。

三、等时线年龄

等时线方法无须对样品的钕同位素初始比值作任何假设，即可求得岩石形成的时间，并同时获得源区的钕同位素比值。(5.1)式实际上就是等时线方程。对于一组保持封闭体系具有相同初始比值的同源样品，在以$^{147}Sm/^{144}Nd$为横坐标和$^{143}Nd/^{144}Nd$为纵坐标的图上构成一条直线，直线的截距是$(^{143}Nd/^{144}Nd)_I$（或简写成为I_{Nd}），斜率m与样品的形成时间有关：

$$m=e^{\lambda t}-1 \tag{5.7}$$

Sm-Nd等时线有效地应用于陨石、月球和地球古老样品的年龄测定。例如，南非Onverwacht群火山岩的样品，尽管橄榄石蛇纹石化、长石绢云母化、玻璃质脱玻化，Rb-Sr体系受到严重扰动，仅得到2570±40Ma的年龄值；但Sm－Nd全岩等时年龄为3540±30Ma，$(^{143}Nd/^{144}Nd)_I=0.50809\pm0.00004$，这反映了火山作用的时间和火山岩的地幔来源。一般来说，一组同源的基性和超基性岩中，Sm/Nd比值的差异足以满足等时线年龄的要求；酸性岩类的Sm/Nd比值变化小，往往不宜单独作等时年龄，但可用于模式年龄测定。斜方辉石、单斜辉石、斜长石和磷灰石等矿物是内部等时线年龄测定的常用对象，它们的Sm－Nd比值差异能符合等时线年龄测定的需要。

对于前寒武纪岩石，特别是太古代岩石，由等时线获得的$(^{143}Nd/^{144}Nd)_I$大多恰好落在CHUR演化线上，说明地球早期岩石的成因与CHUR地幔源有密切联系。将参数$\varepsilon_{Nd}(t$定义为：

$$\varepsilon_{Nd}(t)=\left(\frac{(^{143}Nd/^{144}Nd)_t}{I^{Nd}_{CHUR}(t)}-1\right)\times 10^4 \qquad (5.8)$$

它表示岩石形成时的Nd同位素初始比值相对于同时间的CHUR地幔源中Nd同位素演化值的万分偏差。当$\varepsilon_{Nd}(t)\approx 0$时，证明岩石形成于CHUR地幔源，此时等时线年龄的含义与模式年龄一样。另有一些岩石，尤其是年轻的岩石，$\varepsilon_{Nd}(t)$明显偏离于$\varepsilon_{Nd}(t)=0$的演化线，这时t^{Nd}_{CHUR}年龄值是没有意义的，等时线年龄则代表岩石从非CHUR地幔的二次源区形成的时间。$\varepsilon_{Nd}(t)>0$时，岩石形成于亏损地幔源区；$\varepsilon_{Nd}(t)<0$时，岩石的源区或者是大陆壳或者是富集地幔。

对年轻火山岩的Nd同位素研究表明，$^{143}Nd/^{144}Nd$与$^{87}Sr/^{86}Sr$比值之间呈现出良好的负相关关系。这种相关性为探讨地壳和上地幔演化、岩石成因、物质来源及岩石蚀变作用提供了重要依据。洋中脊玄武岩的$^{87}Sr/^{86}Sr$最低，而ε_{Nd}最高；大陆高原玄武岩的$^{87}Sr/^{86}Sr$最高，ε_{Nd}最低；海岛和岛弧玄武岩介于二者之间。大洋中脊玄武岩的ε_{Nd}(+6—+13，平均+10)与大陆高原玄武岩的ε_{Nd}(−5—+4，平均0)之间呈现出明显差别，这意味着地幔中存在性质不同的源区。大陆玄武岩的源区是未经化学分馏的原始地幔，即CHUR地幔源；洋中脊玄武岩的源区则是具有高Sm/Nd比值的亏损地幔。此外，目前已有资料证明，在大陆和海洋下面存在着富集型地幔，金伯利岩、富钾熔岩和南印度洋Kerguelen群岛火成岩显然起源于这种地幔。利用Nd-Sr同位素相关性还可以鉴别海洋玄武岩是否受到了海水蚀变作用的影响，受蚀变影响的岩石偏离ε_{Nd}-ε_{Sr}相关线，ε_{Sr}（表示样品中$^{87}Sr/^{86}Sr$比值相对于原始地幔源区其比值的万分偏差）大大增高。根据Nd和Sr同位素比值的研究，也可了解大陆岩浆岩的地壳混染作用。

第二节　^{14}C法（放射性碳法）

一、自然界的^{14}C

自然界有三种碳同位素：^{12}C—98.89%，^{13}C—1.11%，^{14}C—1×10^{-12}%。其中^{14}C是宇宙成因的放射性同位素。

宇宙射线与大气中N、O、C稳定同位素之间的核反应均能产生^{14}C，如$^{14}N(n,p)^{14}C$、$^{16}O(p,3p)^{14}C$、$^{16}O(n,2pn)^{14}C$、$^{13}C(n,\gamma)^{14}C$等，其中最重要的是第一个反应。可以认为，地球上的天然^{14}C主要是在大气圈上层（12—16km）由宇宙射线中的热中子与大气氮相互作用形成的。由于宇宙射线在通过大气层后能量几乎耗尽和^{14}C的半衰期只有5730a，故岩石中基本不存在宇宙成因^{14}C。另一方面，^{14}C形成的同时，又进行衰变，即$^{14}C\rightarrow{}^{14}N+\beta^-$。当宇宙射线的组成和强度恒定时，$^{14}C$的形成和衰变两个过程处于动态平衡。若宇宙射线在地球表面产生的中子平均数约为2.6个中子/cm^2·s，则计算地球上的^{14}C总量约80t，每年生成的^{14}C约9.7kg。

碳在自然界分布很广。地球上碳的总量约达$3.2\times10^{16}t$分布在与大气CO_2发生交换的各种形式的含碳物质中，这种有交换关系的碳称为交换碳，它仅占地球总碳的千分之一；而其余的主要是作为各种碳酸盐和其他含碳岩石保存的，它们是不参加交换的“死碳”。^{14}C随着交换碳参与大气圈、生物圈和水圈（通称三个交换储库）的交换循环，最终逐渐达到平衡。这个过程是，^{14}C在大气圈上层形成，并很快地被氧化或者与CO_2分子中的稳

定碳同位素发生交换反应，随着大气的对流和大部分CO_2溶解在海水中，$^{14}CO_2$分子迅速地均匀混合于整个大气圈和水圈。另一方面，植物通过光合作用吸收了大气圈或水圈中含有^{14}C的CO_2，动物食了植物，也获得^{14}C；这样^{14}C又均匀地分布在整个生物圈中。

显然，对于上述过程，在忽略同位素分馏效应的情况下，可以认为各交换储库中^{14}C的放射性比度（指单位质量物质中的放射性活度）是恒定的。E. C. Anderson和W. F. Libby(1951) 收集了世界各地生长的树木，测得陆地植物样品的^{14}C放射性比度平均值为15.3±0.5dpm/g（即每分钟每克碳衰变的次数），与纬度和植物的种属无关。他们还分析了一个南极海豹油样品，放射性比度为15.69±0.30dpm/g。据W. F. Libby(1955) 的资料，现代贝壳样品的平均^{14}C比度为15.9dpm/g。这些实验结果与理论计算值是吻合的。与现代大气中CO_2处于平衡状态的碳物质，称为现代碳，其放射性比度的最佳估计值是13.56±0.07dpm/g (I. Karlen等，1966)，也就是现代碳的衰变率，即等于现今大气中^{14}C的产生率。

二、^{14}C法原理和年龄计算

^{14}C主要是在12—16km的高空中以近于恒定的速率产生，而后通过大气循环、水循环、植物光合作用、生物体新陈代谢、海洋交换等过程，以大致恒定的数量均匀地分布于大气圈、水圈和生物圈中所有参与交换的含碳物质中。如果含碳物质一旦停止了与外界发生交换，例如植物和动物死亡、碳酸钙沉淀后不再与大气及水中CO_2进行交换；那末，有机体和碳酸盐中的^{14}C得不到新的补充，原始的^{14}C放射性就因衰变而呈指数减少：

$$A=A_0\,e^{-\lambda t} \tag{5.9}$$

式中，A是含碳样品中^{14}C放射性比度的测定值，以每分种每克碳或每克苯的衰变次数为单位（dpm/g）；A_0是处于交换运动中碳的放射性比度，也就是样品中碳物质作为活有机体存在时的初始比度，其数值可以用现代碳的^{14}C放射性比度13.56dpm/g（碳）来代表；t是样品碳停止^{14}C交换（生物体死亡）以来到现今所经历的时间，即被测样品的^{14}C年龄；λ是^{14}C的衰变常数，相应的半衰期为5730±40a（1962年在英国剑桥举行的第五届放射性碳年龄测定国际会议上推荐的），但目前发表的许多^{14}C年龄数据仍是采用5568±30 a来计算的。因此，只要测出样品中^{14}C的放射性比度，或者通过测量现代碳与样品碳的放射性之比值，就可计算出样品的年龄：

$$t=\frac{5730}{\ln 2}\ln\frac{A_t}{A} \tag{5.10}$$

^{14}C测定年龄的基本原理是建立在如下假设的基础之上：①^{14}C在所有交换储库中分布均匀，现代碳的放射性比度是一常数，不随地理位置和物质种类而变化；②若干万年以来，大气CO_2的^{14}C放射性比度不随时间而变化，样品的初始放射性A_0与现代碳的比度相同；③样品在停止了^{14}C的交换以后，就保持封闭，不再受到周围环境和后期作用的影响。

目前^{14}C法可测的年龄一般不超过五万年，最大限度是七万年。因此凡是几万年以来曾经在生物圈、大气圈和水圈中发生过^{14}C交换的含碳物质均可作为样品进行测定。例如，动植物的残骸（木头、木炭、果实、种子、兽皮、骨头、象牙），含同生有机质的沉积物（泥炭、淤泥）和土壤，生物碳酸盐（贝壳、珊瑚）和原生无机碳酸盐（石灰华、苏打、天然碱），含碳的古代文化遗物（纸、织物、陶瓷、铁器）等等。

在 ^{14}C 年龄测定中，除了保证样品的代表性和可靠性（尤其要避免年轻碳的玷染）外，最重要的问题是现代碳放射性比度的精确性和正确性。1958年以前，各国的实验室还没有统一的现代碳标准，而是采用十九世纪的树木作标准。1958年，美国国家标准局（NBS）提供了草酸标准（SRM-4990）。1962 年第五届放射性碳国际会议上正式确定使用 NBS 草酸标准。依据与1890年橡木的放射性对比，以此草酸1950年的放射性比度的95%作为现代碳国际标准的比度，也就是19世纪树木的初始放射性。即

$$A_0=0.95A_{ox}(1950)=13.56\pm0.07\text{dpm/g（碳）} \tag{5.11}$$

式中 $A_{ox}(1950)$ 是 NBS 草酸标准1950 年的放射性比度，其数值为 14.27 ± 0.07dpm/g（碳）。

^{14}C年龄也可以用公元（A. D.）或公元前（B. C.）来表示年。

事实上，采用现代碳标准作为A_0的假设并不是十分准确的。主要原因是：（1）大气圈放射性碳含量在过去曾发生过变化；（2）植物光合作用从大气摄取 CO_2 时产生同位素分馏；（3）碳酸盐岩溶解作用放出的“死碳”对放射性碳的稀释。后一种情况大多发生在石灰岩地区，往往造成地下水、碳酸盐和淡水生物样品的年龄偏老；如果知道“死碳”玷污的百分率，就可以计算出样品的实际年龄。

三、大气圈中^{14}C含量变化对年龄的影响

^{14}C年龄测定中的一个突出问题是大气中 ^{14}C 含量曾发生过明显变化，这种变化从树轮年代学的研究得到了证实。大气 ^{14}C的变化，是由人为的和自然的两方面原因所造成。

人为方面的原因包括工业效应和核试验效应。前者又称休斯效应，是指工业革命以来由于大量燃料的燃烧，使大气中进入非放射性 CO_2，其结果是二十世纪树木的放射性比十九世纪的平均要低 2%。核试验效应是本世纪四十年代开始的原子弹、氢弹试验直接造成的。核爆炸时形成的大量中子几乎都被大气中 ^{14}N俘获，因而使大气CO_2 的 ^{14}C放射性大幅度上升，尤其是在核试验高峰期，大气圈的 ^{14}C可猛增一倍。上述效应对 ^{14}C年龄的影响，可通过选用工业革命之前的树木样品作为现代碳标准的办法来消除。若采用近百年来生长的树木样品做现代碳标准，则须进行必要的校正。

大气 ^{14}C 发生变化的自然因素主要有：①宇宙射线强度的变化；②地球磁场的改变；③全球性气候的变更。宇宙射线强度与太阳活动、超新星爆炸等天体物理过程有关，它直接影响着大气圈 ^{14}C 的产生率。地球磁场对宇宙射线起着屏蔽作用，气候则引起碳交换储库大小的变化。由于这些因素造成了大气圈 ^{14}C 含量的非恒定性，在这种情况下样品的^{14}C年龄并不代表其真实年龄。因此一些学者对 ^{14}C 年龄与真实年龄之间的关系进行了研究。H. E. Suess（1970）得出^{14}C年龄与树轮年龄之间的经验曲线，只要测出样品的 ^{14}C年龄，就可从经验曲线查出样品的真实年龄。H. N. Michael 和E. K. Ralph 等人（1970，1973）采用平均偏离值校正法求得样品的真实年龄。W. M. Wendland 等（1971）应用多次回归分析，得出^{14}C年龄（t）与样品真实年龄（T）之间的关系式：

$$T=112+0.690\,t+0.152\times10^{-3}t^2-0.138\times10^{-7}t^3$$

放射性 ^{14}C法主要应用于第四纪地质历史的研究，以及古地理、古气候、海洋学、考古学等方面。例如，确定第四纪全新世的下限为10000±2000 a；湖南长沙马王堆一号汉墓距今2130±95 a 等。

第三节　铀系不平衡法年龄测定

一、概述

铀系不平衡法（简称铀系法）是利用天然放射性系列（主要是铀系）中某些中间产物的放射性衰减或积累来进行地质计时的一种方法。U-Pb 法的基本条件是母体与子体建立长期平衡，适合老于几百万年的样品。而铀系法则以母体与其子体之间处于不平衡状态为前提的，应用于年轻样品的年龄测定。铀系法实际上包含了许多不同的计时方法，由于放射性同位素的半衰期各不相同，因而每种方法的年龄测定范围也不一样。目前，用于铀系年代学的同位素主要是^{234}U、^{230}Th、^{210}Pb和^{231}Pa，有时还有^{226}Ra、^{234}Th和^{228}Th等，这些方法能够测定的时间范围由几年到一百万年。铀系法填补了^{14}C与K-Ar 法之间的年代空白，在同位素年代学上占有特殊地位。

铀系法在建立第四纪以来各种地质事件的时间序列、示踪火山作用、研究海洋物质的来源、迁移和沉积速率以及古气候等方面日益显出重要作用。

铀的衰变系列包含了多种不同元素的放射性同位素。由于它们在地球化学性质上的差异，导致了在地质过程中铀的衰变链被断开。例如化学风化、溶解和沉淀、悬浮粘土矿物的吸附、元素和同位素的扩散迁移、α粒子反冲作用，以及在地球深处岩浆的形成及其在地表的结晶作用等，都会破坏母体与子体的平衡状态，造成各子体之间彼此分离开来。其结果就有两种情况：一是系列中的某个同位素与它的母体分离，随后则以该同位素的半衰期所决定的速率发生衰变；二是系列中的某个同位素与其子体分离开，这个同位素作为母体沉积下来后不断衰变并造成其子体的积累，直至再次建立放射性平衡为止。这两种情况均能使放射性平衡遭到破坏，出现子体同位素的过剩或不足，铀系法正是利用这种子体的过剩或不足来测定年轻地质样品的年龄。第一种情况下，分离出的同位素是无补偿的，即相对于其母体是过剩的，该子体与其母体的放射性活度比值大于 1；依据无补偿子体的衰减来进行年龄测定的方法，称作子体过剩方法。第二种情况中，子体是有补偿的，它相对于母体是不足的，该子体与其母体的放射性活度比值小于 1；依据子体产物不断累积来进行年龄测定的方法，称作子体不足方法。

有关铀系不平衡的各种计时方法列于表5.3。

同其他地质年代学方法一样，铀系法也是在一定的假设前提下计算年龄。这些前提是：①测定年龄的同位素在样品中处于封闭体系，即形成之后没有发生得失；②在子体过剩情况下，该同位素的初始活度必须准确地知道，通常假定在形成样品的环境中这个活度保持不变；③对于子体不足的情况，在母体沉积的时候不存在它的子体；④样品中没有碎屑组分的混染。

二、不平衡铀法

^{234}U是^{238}U经过下列衰变产生的：$^{238}U \rightarrow ^{234}Th \rightarrow ^{234}Pa \rightarrow ^{234}U$。如果含铀矿物中建立了长期平衡，则$^{234}U$的衰变率等于$^{238}U$的衰变率，即$^{234}U/^{238}U$活度比等于1。然而，天然水、风化带和近代碳酸盐样品的^{234}U与^{238}U之间并不处于平衡状态。通常水中$^{234}U/^{238}U$的比值大于1。

在地表氧化环境中，铀呈可溶的铀酰络合物出现，通过水循环最终进入海洋。一般水

表 5.3 铀系不平衡年龄测定方法

方法		核素	$T_{\frac{1}{2}}$(a)和λ(a^{-1})	计时范围（a）	测定对象	应用范围
过剩子体衰减法	不平衡铀法 ^{234}U—^{238}U	^{234}U	2.48×10^{5} 2.795×10^{-6}	≤1250×10^{3}	碳酸盐（珊瑚、钟乳石），水体（河、湖、海水）	碳酸盐和水体的地质年龄
	镭—钍法 ^{230}Th—^{232}Th	^{230}Th	7.52×10^{4} 9.217×10^{-6}	≤400×10^{3}	深海沉积物（海泥、锰结核），火山岩	地质年龄，深海沉积速率，锰结核形成速率
	镭—镤法 ^{230}Th—^{231}Pa	^{230}Th ^{231}Pa	5.817×10^{4} 1.1915×10^{-5}①	≤300×10^{3}	深海沉积物（海泥、锰结核）	同 上
	铅—210法	^{210}Pb	22.3 3.108×10^{-2}	≤100	积雪、高山冰川，湖泊、港湾和近海沉积物	冰雪年龄和降水量，沉积物的沉积速率
	不平衡钍法 ^{228}Th—^{232}Th	^{228}Th	1.9131 0.3623	≤10	滨海和湖相淤泥	浅水中沉积速率
	钍—234法	^{234}Th	24.1d $2.876\times10^{-2}d^{-1}$	≤100 d	浅水沉积物	浅水中快速沉积速率
不足子体累积法	镭—铀法 ^{230}Th—^{234}U	^{230}Th ^{234}U	1.079×10^{5} 6.422×10^{-6}①	≤350×10^{3}	各种碳酸盐，磷块岩，骨化石，牙齿，火山岩	地质年龄，海面升降，考古学
	镤—铀法 ^{231}Pa—^{235}U	^{231}Pa	3.28×10^{4} 2.1132×10^{-5}	≤200×10^{3}	海洋和陆地碳酸盐（珊瑚、贝壳、钙质生物软泥、洞穴堆积、钙华、钟乳石等），骨、牙齿	同 上
	镭—镤法 ^{230}Th—^{231}Pa	^{230}Th ^{231}Pa		≤300×10^{3}		
	镭—铀法 ^{226}Ra—^{238}U	^{226}Ra	1.60×10^{3} 4.332×10^{-4}	≤10×10^{3}	同 上	同上，应用有限，常用来检验封闭体系

① 有效半衰期，$\lambda=\lambda_{231}-\lambda_{235}$或$\lambda=\lambda_{230}-\lambda_{234}$。

中溶解的^{234}U比^{238}U多，其原因：①原生含铀矿物中铀衰变使晶格广泛受到辐射损伤，处于损伤部位的^{234}U与占据稳定晶格位置的^{238}U相比更容易被水淋滤出去。②α和β粒子发射过程中由于轨道电子的丢失或者^{234}U错位与^{238}U原始位置之间能级的改变，增加氧化势，使氧化作用增强。这种氧化作用导致损伤部位的^{234}U优先淋滤。③在^{238}U衰变过程中，由于α粒子的反冲作用将^{234}Th排出矿物颗粒，平均寿命只有三十五天的^{234}Th通过短寿命的^{234}Pa很快衰变为^{234}U，从而造成水质中^{234}U活度增高。

放射性衰变定律$N=N_0\,e^{-\lambda t}$同样是铀系法计算年龄的基础。

考虑到样品形成时^{238}U的存在，因而^{234}U在矿物形成以后的放射性活度为：

$$^{234}U_A=^{234}U_{AX}+^{234}U_{AS} \tag{5.12}$$

式中$^{234}U_A$是单位重量样品中^{234}U放射性活度的现今测定值，$^{234}U_{AX}$是单位重量样品中无补偿的过剩^{234}U的现今活度，$^{234}U_{AS}$是样品中与^{238}U处于长期平衡的^{234}U的现今活度。若样品中^{238}U的现今活度为$^{238}U_A$，则有$^{234}U_{AS}=^{238}U_A$；由于在样品存在期间^{238}U的活度可视为不变，因而$^{238}U_A$也就是^{238}U的初始活度。过剩^{234}U的衰变服从如下规律：

$$^{234}U_{AX}=^{234}U^0_{AX}e^{-\lambda_{234}t} \tag{5.13}$$

这里$^{234}U^0_{AX}$是过剩^{234}U的初始活度，如果样品形成时^{234}U的初始活度为$^{234}U^0_A$，就有：

$$^{234}U^0_{AX}=^{234}U^0_A-^{234}U_{AS} \tag{5.14}$$

根据以上方程可以得到：

$$^{234}U_A=^{238}U_A+(^{234}U^0_A-^{238}U_A)\,e^{-\lambda_{234}t} \tag{5.15}$$

除以不变的^{238}U放射性活度，得到：

$$\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)_A-1=\left[\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)^0_A-1\right]e^{-\lambda_{234}t} \tag{5.16}$$

式中$(^{234}U/^{238}U)_A$和$(^{234}U/^{238}U)^0_A$分别是样品现今的和初始的$^{234}U/^{238}U$活度比。

^{234}U—^{238}U法已用于测定海相和非海相环境中沉积的生物和无机碳酸钙的年龄。碳酸钙的$(^{234}U/^{238}U)^0_A$比值可用沉淀出该物质的水体之$^{234}U/^{238}U$活度比来表示，对于海水可采用1.14。例如，根据^{234}U—^{238}U法测定了我国广西大岩洞穴中石笋的年龄，其结果是石笋自69万年前开始沉积，约至4万年前停止发育。表明石笋生长了60多万年（赵树森等，1986）。目前这个方法测定珊瑚比较有效，而软体动物的介壳由于动物死亡后吸收铀，不适合年龄测定。对于非海相碳酸钙，由于陆地水的$^{234}U/^{238}U$比值可变性，使年龄的可靠性受到一定的影响。

三、镤-钍法

镤是指钍的放射性同位素^{230}Th，属于^{238}U衰变系列的成员，它的直接母体是^{234}U，子体是^{226}Ra。钍与铀不一样，在地表保持四价状态，被固体表面吸附。海水中钍的含量很低，其中由河流带入的是^{232}Th，而^{230}Th则是因海水中过剩^{234}U的衰变所产生的。^{230}Th生成后被碎屑颗粒吸附沉淀于海底或者进入像钙十字沸石或重晶石一类的自生矿物中。这意味着^{230}Th与其母体分离，富集在深海沉积物中。据类似（5.12）式，深海沉积物中^{230}Th的总活度（dpm/g）为

$$^{230}Th_A=^{230}Th_{AX}+^{230}Th_{AS} \tag{5.17}$$

$^{230}Th_{AX}$是样品中无补偿^{230}Th的活度，$^{230}Th_{AS}$是样品中^{234}U衰变所补偿的^{230}Th的活度。

假若沉积物中^{234}U含量小到可以忽略不计，那么只考虑过剩$^{230}Th_{AX}$的衰变：

$$^{230}Th_{AX} = {}^{230}Th^{0}_{AX} e^{-\lambda_{230} t} \quad (5.18)$$

$^{230}Th^{0}_{AX}$是沉积物刚沉积时^{230}Th的初始活度。这个方程是镓-钍法计时的基本公式。若在方程两边除以恒定的^{232}Th活度，则得

$$(^{230}Th/^{232}Th)_{AX} = (^{230}Th/^{232}Th)^{0}_{AX} e^{-\lambda_{230} t} \quad (5.19)$$

其实，在一个岩芯剖面中，$(^{230}Th/^{232}Th)_{AX}$是海底以下任何深度处沉积物中可滤取部分的活度比，$(^{230}Th/^{232}Th)^{0}_{AX}$是海水与沉积物之间界面上新鲜沉积物的同一比值，$t$是某深度处沉积物沉积以来所经历的时间。海底表面沉积物的$(^{230}Th/^{232}Th)^{0}_{AX}$比值明显大于1。但由于河流所带入的$^{232}Th$数量不同，所以这一比值也表现出相应的区域性变化。例如在南太平洋为143—158，而在北太平洋为25—58，印度洋为28—80，大西洋仅为1.5—19。

镓-钍法测定深海沉积物年龄还应满足以下条件：①在某特定大洋盆地中，最近几十万年里^{230}Th和^{232}Th按相同的比例同时从海水中沉淀，即$(^{230}Th/^{232}Th)^{0}_{AX}$比值一直保持恒定；②$^{230}Th$和$^{232}Th$的存在形式相同，且它们在沉积物中没有迁移；③沉积物中不含或者除去了碳酸盐矿物。

镓-钍法常用于测定开阔大洋的沉积速率。如果沉积速率是恒定的，即有$a=h/t$(h为海水与沉积物界面以下的深度)，将其代入（5.19）式并取对数，得到：

$$\lg(^{230}Th/^{232}Th)_{AX} = \lg(^{230}Th/^{232}Th)^{0}_{AX} - \lambda h/a \cdot \ln 10 \quad (5.20)$$

这是一个直线方程。因此，只要对以$\lg(^{230}Th/^{232}Th)_{AX}$与$h$为坐标的数据点拟合一条直线，就可利用直线的斜率$m$来计算沉积速率：

$$a = -\frac{\lambda}{m \cdot \ln 10} = -\frac{\lg 2}{m \cdot T_{1/2}} \quad (5.21)$$

镓-钍法的研究已经表明，依据不含碳酸盐和蛋白石的深海沉积物得到的沉积速率，介于0.5mm/1000a直到50mm/1000a之间。例如，我国向阳红10号船取自太平洋加罗林地区水深4900m以下的两个岩芯样品，根据铀系法测定其沉积速率为2.8—4.2mm/1000a。这样慢的沉积速率证明与深海环境有关（周秀云等，1986）。

四、镓-铀法

大洋和地表沉积的碳酸钙含有可观的铀（0.1到5ppm，甚至更高），但不含钍；因而在刚刚沉积的碳酸盐中^{230}Th的初始活度等于零。若^{234}U与^{238}U建立了长期平衡，则由^{234}U衰变引起的^{230}Th活度的增长如下式：

$$^{230}Th_{AS} = {}^{238}U_{A}(1 - e^{-\lambda_{230} t}) \quad (5.22)$$

事实上，碳酸钙中$(^{234}U/^{238}U)_{A} > 1$，过剩$^{234}U$也产生$^{230}Th$，直到其衰变完为止。$^{230}Th$活度随时间而增长：

$$^{230}Th_{AX} = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} {}^{234}U^{0}_{AX}(e^{-\lambda_{234} t} - e^{-\lambda_{230} t}) \quad (5.23)$$

这里，过剩^{234}U的初始活度为：

$$^{234}U^{0}_{AX} = {}^{234}U^{0}_{A} - {}^{234}U_{AS} = {}^{234}U^{0}_{A} - {}^{238}U_{A} \quad (5.24)$$

$^{234}U^{0}_{A}$是碳酸盐刚沉积时^{234}U的总活度，$^{234}U_{AS}$是与^{238}U建立了长期平衡的^{234}U的活度($^{234}U_{AS} = {}^{238}U_{A}$)。利用（5,24）式，再将（5.22）和（5.23）两式相加，则得

$$^{230}Th_{A} = {}^{238}U_{A}(1 - e^{-\lambda_{230} t}) + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}}({}^{234}U^{0}_{A} - {}^{238}U_{A})(e^{-\lambda_{234} t} - e^{-\lambda_{230} t}) \quad (5.25)$$

式中$^{230}Th_A$是现今样品中镤的总活度。方程两边同除以不变的^{238}U活度，得到：

$$\left(\frac{^{230}Th}{^{238}U}\right)_A=(1-e^{-\lambda_{230}t})+\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230}-\lambda_{234}}\left[\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)_A^0-1\right](e^{-\lambda_{234}t}-e^{-\lambda_{230}t}) \quad (5.26)$$

利用（5.16）式，上式可写为：

$$\left(\frac{^{230}Th}{^{238}U}\right)_A=(1-e^{-\lambda_{230}t})+\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230}-\lambda_{234}}\left[\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)_A-1\right][1-e^{-(\lambda_{230}-\lambda_{234})t}] \quad (5.27)$$

除以 $(^{234}U/^{238}U)_A$得：

$$\left(\frac{^{230}Th}{^{234}U}\right)_A=\frac{1-e^{-\lambda_{230}t}}{(^{234}U/^{238}U)_A}+\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230}-\lambda_{234}}\left[1-\frac{1}{(^{234}U/^{238}U)_A}\right][1-e^{-(\lambda_{230}-\lambda_{234})t}] \quad (5.28)$$

这就是镤-铀法的年龄计算公式。它的前提是初始体系中只有铀，而不存在^{230}Th。^{230}Th活度随时间不断增长，直至$(^{230}Th/^{234}U)_A=1$为止。因此只要测出现今样品中$^{230}Th/^{234}U$和$^{234}U/^{238}U$的活度比，就可计算任何碳酸钙样品的年龄。此方法也适合于年轻火山岩，但由于火山岩中$(^{234}U/^{238}U)_A=1$，（5.28）式就可简单地表示为：

$$(^{230}Th/^{234}U)_A=1-e^{-\lambda_{230}t} \quad (5.29)$$

其实，对于碳酸盐样品，在t小于三万年范围内，$(^{234}U/^{238}U)_A$的变化并不影响年龄计算结果，所以也可用（5.29）式来计算它们的年龄。

五、铅-210法

过剩^{210}Pb源自于^{222}Rn的衰变。^{222}Rn是铀系的一个中间产物，它以每分钟每平方厘米大约四十二个原子的速率从地表逸入大气。尔后^{222}Rn经过一系列短寿命子体而衰变成^{210}Pb。^{210}Pb在对流层中滞留大约数天到一个月，便随降水与大气分离沉积在冰雪中，或者进入湖泊和大陆沿岸海洋中的沉积物。

无补偿^{210}Pb的衰变现象，首先被利用来测定极地的粒雪年龄和堆积速率。设$^{210}Pb^0_{Ax}$为积雪表面（$h=0$）的过剩^{210}Pb活度，$^{210}Pb_{Ax}$为深度h处雪样的^{210}Pb现今活度，则

$$^{210}Pb_{AX}=^{210}Pb^0_{AX}e^{-\lambda_{210}t} \quad (5.30)$$

这个计时公式的前提是在某一特定地区，百多年来无补偿^{210}Pb的大气通量是恒定的，也就是雪中初始活度一直保持不变。令积雪的堆积速率$a=h/t$，则

$$\lg^{210}Pb_{AX}=\lg^{210}Pb^0_{AX}-\lambda h/a\cdot\ln 10 \quad (5.31)$$

这是以$\lg^{210}Pb_{AX}$和h为坐标的直线方程。只要对一组取自积雪表面以下不同深度的样品，拟合成一条相应的直线，那么直线的截距确定了初始活度，斜率m与堆积速率a有关（$a=-\lambda/m\cdot\ln 10$）。若将雪样岩芯深度折合成对等水深，则可得到年平均降水量。例如，G. Crozaz等（1964）确定出南极洲Base Roi Baudouin（南纬70°26′，东经24°19′）的年平均降水量为45±3cm，与用其他方法所得到的结果一致，该地区的^{210}Pb初始活度大约为75dph/kg（为每公斤样品每小时衰变的次数）。

^{210}Pb法同样可以测定湖泊和近海沉积物的年龄和沉积速率。水体中的^{210}Pb有两个来源：一是由于降雨使^{210}Pb从大气中析出后进入水体；二是直接由水中的^{226}Ra衰变而产生。^{210}Pb在陆地水和近岸海水中滞留大约一个月至一年，便进入沉积物。当沉积物中只有这些无补偿^{210}Pb时，仍可直接用（5.30）和（5.31）式来计算。但在沉积物中存在着^{226}Ra

及其衰变所补给的 ^{210}Pb 情况下，则须作如下校正：

$$^{210}Pb_{AX}=^{210}Pb_{A}-^{210}Pb_{AS} \tag{5.32}$$

这里，$^{210}Pb_{A}$是现今样品中^{210}Pb总活度的测定值，$^{210}Pb_{AS}$是同一样品中 ^{226}Ra 补偿的^{210}Pb活度。$^{210}Pb_{AS}$在沉积物刚形成时并不存在，它随着^{226}Ra的衰变而不断积累：

$$^{210}Pb_{AS}=^{226}Ra_{A}(1-e^{-\lambda_{210}t}) \tag{5.33}$$

$^{226}Ra_{A}$是现今样品中^{226}Ra的活度（设$^{226}Ra_{A}\approx^{226}Ra_{A}^{0}$，$\lambda_{210}-\lambda_{226}\approx\lambda_{210}$）。因而：

$$^{210}Pb_{A}=^{210}Pb_{AX}^{0}\,e^{-\lambda_{210}t}+^{226}Ra_{A}(1-e^{-\lambda_{210}t}) \tag{5.34}$$

这是一个以$^{210}Pb_{A}$和$^{226}Ra_{A}$为坐标的直线方程，直线的斜率和截距分别与年龄和 ^{210}Pb初始活度有关。事实上，$^{210}Pb_{AS}$ 可以通过分析无补偿 ^{210}Pb 已经衰变完的深部沉积物而确定出来，然后利用（5.32）式扣除这一部分^{210}Pb活度后，再代入（5.30）和（5.31）式。不过，严格地说，不同深度 h 的沉积物所需扣除的$^{210}Pb_{AS}$并不是恒定的，而应按下式计算：

$$^{210}Pb_{AS}=^{210}Pb_{AS}^{*}\cdot h/h^{*} \tag{5.35}$$

式中$^{210}Pb_{AS}^{*}$是过剩^{210}Pb全部衰变完时沉积物（其深度为h^{*}）中^{210}Pb的现今活度，它等于沉积物中最小的$^{210}Pb_{A}$测定值。在h^{*}深度以下的沉积物中^{210}Pb的活度又增大。

第四节　裂变径迹法

一、裂变径迹法的原理和年龄计算

天然矿物中所含U、Th等放射性同位素的原子核能自发裂变成碎片，这一过程在岩石或矿物中形成长而窄的径迹，称之为裂变径迹。裂变径迹的长度约 $10\mu m$，而径迹的数目则与矿物的形成时代呈正比。因此，可以利用裂变径迹法来确定岩石、矿物的地质年龄。

天然矿物中能产生裂变径迹的重核有^{238}U、^{235}U和^{232}Th。^{238}U的自发裂变半衰期约$1.01\times10^{16}a$，^{235}U的自发裂变半衰期$3.5\times10^{17}a$，而^{232}Th的自发裂变半衰期大于$10^{21}a$，所以天然样品的裂变径迹中^{238}U的贡献约占99.97%以上，^{235}U 和 ^{232}Th 的自发裂变在年龄测定中可以忽略不计。

若假定铀含量（即自发裂变径迹）在整个矿物中分布是均匀的，则单位体积内的裂变径迹数目与矿物中的铀含量、矿物存在时间及铀的自发裂变常数成如下关系：

$$C=^{238}U(e^{\lambda t}-1)\frac{\lambda_{f}}{\lambda} \tag{5.36}$$

式中 C 为单位体积内的裂变径迹数，^{238}U为每立方厘米样品中 ^{238}U的原子数，λ_{f} 为 ^{238}U的自发裂变常数$6.85\times10^{-17}a^{-1}$（据R. L. Fleischer等）或$8.5\times10^{-17}a^{-1}$(据G. A. Wagner)、λ为铀的总衰变常数，t 为矿物年龄。

将矿物用相应化学试剂蚀刻后，若蚀变深度为 h，此时在蚀刻表面能观察到的径迹密度为：

$$\rho_{t}=^{238}U(e^{\lambda t}-1)\frac{\lambda_{f}}{\lambda}\left[(1-\sin\theta_{c})h+\frac{R_{0}}{2}\cos^{2}\theta_{c}\right] \tag{5.37}$$

式中θ_{c}为矿物记录径迹的蚀刻临界角，R_{0}为蚀刻径迹的平均长度。

自然界中 ^{238}U 与 ^{235}U 的丰度比是恒定的，为$^{238}U/^{235}U=137.88$，或 $^{235}U/^{238}U=7.25\times10^{-3}$。通过测定每立方厘米样品内的$^{235}U$原子数，就可求出每立方厘米内的 ^{238}U 原子数。

而^{235}U的原子数通常用热中子活化法测定，即通过热中子照射使它产生新的诱发径迹。经蚀刻后可以看出矿物照射后的诱发裂变径迹密度：

$$\rho_i = {}^{235}U\sigma\phi\left[(1-\sin\theta_c)h+\frac{R_0}{2}\cos^2\theta_c\right] \tag{5.38}$$

式中^{235}U为每立方厘米的^{235}U的原子数，σ为^{235}U的热中子诱发裂变截面（$582\times10^{-24}cm^2$）ϕ为热中子剂量，R_0为诱发裂变径迹的平均长度。

若自发裂变径迹与诱发裂变径迹的蚀刻条件完全相同，则由（5.37）和（5.38）二式可得：

$$\left(\frac{\rho_s}{\rho_i}=\frac{\lambda_f}{\lambda}\cdot\frac{I}{\sigma\phi}(e^{\lambda t}-1\right) \tag{5.39}$$

$$t=\frac{1}{\lambda}\ln\left(1+\frac{\lambda}{\lambda_f}\cdot\frac{\rho_s}{\rho_i}\cdot\frac{\sigma\phi}{I}\right) \tag{5.40}$$

若$t<5\times10^8$a，则上式可简化为：

$$t=\frac{1}{\lambda_f}\frac{\sigma\phi}{I}\cdot\frac{\rho_s}{\rho_i} \tag{5.41}$$

式中$I={}^{238}U/{}^{235}U=137.88$。

（5.40）和（5.41）二式便是裂变径迹法计算年龄的公式。

应用（5.40）、（5.41）二式计算年龄时，需要建立在以下假设基础上：①自发裂变的半衰期是恒定的，不受物理和化学环境的影响；②自然界^{238}U与^{235}U的丰度比是一个常数；③所有的自发裂变径迹都是^{238}U的自发裂变产生的，而所有的诱发裂变径迹都是由^{235}U的热中子诱发裂变产生的；④样品中的铀含量分布均匀，自发裂变径迹和诱发裂变径迹的蚀刻条件和蚀刻径迹显示的特征应该相同；⑤样品形成以来，对于铀和裂变径迹都应是一个封闭体系，既没有铀的得失，也没有径迹的消减。

一般说来，前四个假定是能够满足的，但最后一个前提自发裂变径迹的全部保存看来是难以保证的。根据自发裂变和诱发裂变径迹密度直接由（5.40）或（5.41）式计算出的年龄是裂变径迹的表现年龄。如果样品中的自发裂变径迹没有损失，表面年龄则可代表样品的真实年龄。例如新疆富蕴县邱拉克赛7号伟晶岩脉的白云母：$\rho_s=2.0\times10^3/cm^2$，$\rho_i=4.1\times10^4/cm^2$，$\phi=7.38\times10^{15}/cm^2$（王庆隆等，1984）；采用$\lambda_f=6.85\times10^{-17}a^{-1}$，代入（5.40）式，得到裂变径迹表面年龄为218Ma，与K-Ar年龄值（200—230Ma）基本上是吻合的。但在许多情况下，由于自发裂变径迹有损失，则表面年龄往往偏低。

同其他年龄测定方法相比较，裂变径迹计时的优点是：①所测定的年龄范围很宽，从不到一百年到几十亿年；②样品适应性广，只要样品中产生的自发裂变径迹密度大于1—$10/cm^2$，都适合于作年龄测定；③不必购置昂贵的实验设备，方法本身易于推广。主要缺点是：①操作不当就比较容易造成放射性污染；②径迹密度统计是一件繁杂的工作，计数容易受到解理、晶体缺陷和擦痕等的干扰，对于铀含量很低的年轻样品（$\rho_s<100/cm^2$），径迹的统计是很费时的。

二、裂变径迹的蚀刻

自然状态的裂变径迹非常细小，要用高倍电子显微镜才能见到。通过选择适当的化学试剂在特定条件下对矿物的磨光面进行腐蚀处理的方法，叫做蚀刻。蚀刻时，损伤区物质

表 5.4 一些矿物的蚀刻条件

矿 物	蚀 刻 剂	温 度 (℃)	时 间
磷灰石	浓HNO_3	25	10—30 s
	5% HNO_3	20	45 s
榍 石	浓HCl	90	30—90min
	1HF:2HCl:3HNO_3:6H_2O	20	6min
锆 石	100N NaOH	270	1.25 h
白云母	48% HF	20	20min
绿帘石	6g NaOH + 4ml H_2O(37.5N NaOH)	159	150min
火山玻璃	24% HF	25	60 s

在试剂的作用下优先溶解，这样，蚀刻后的径迹在一台普通光学显微镜下放大二百至一千倍就可以观察。蚀刻剂的选择和蚀刻条件随矿物而异，一些矿物的蚀刻条件如表 5.4。这些条件在一般情况下是适用的。但有时由于各个样品的具体特征不同，所以在选择最佳蚀刻条件，如蚀刻剂的浓度、蚀刻温度和时间时可能稍有差异。

蚀刻径迹一般易与位错、晶体缺陷、擦痕等非径迹蚀刻坑区别开来。矿物中的蚀刻裂变径迹是直线型的，最大长度约20μm 左右，呈杆状或短棒状；径迹的取向是随机的，其分布与铀的分布一致；而非径迹蚀刻坑往往是定向排列的。玻璃中的蚀刻径迹具有明显的圆形和宽圆形。准确地鉴别蚀刻径迹是年龄测定中的重要一环。

目前对标本中裂变径迹数目的统计主要是在光学显微镜下利用网格微尺来进行的，计数结果用每平方厘米面积内的径迹数目即径迹密度来表示。很多矿物和玻璃中的自发裂变径迹密度可以达到几百到几千，甚至更高。有时还需要测定径迹的长度和直径。

三、裂变径迹的稳定性

大部分固体中的裂变径迹在常温下可以保持长期稳定。然而在高温下，随着曾被带电离子作用所造成的损伤愈合，裂变径迹逐渐衰退。实验结果表明，温度是控制固体中裂变径迹衰退的最重要因素。

在一个给定温度下，不同矿物和玻璃之间的径迹衰退速率不同。因此在同样时间和温度下两种不同的共生矿物可能具有不同的裂变径迹年龄。而这种年龄的不一致性却可以提供关于样品受热历史的信息。表 5.5 列出用温度反映不同矿物和玻璃的退火性质，即在一小时内所有径迹消失所需要的温度。

不同物质的退火温度各异，因此，在矿物存在的地质历史中，如果受到了后期热事件的影响，就可能毁掉热事件前在矿物中存在的径迹，从而造成该矿物的裂变径迹年龄比Rb-Sr法，U-Pb法甚至K-Ar法的年龄低。为消除这一影响，可采用退火实验方法加以校正。其依据是，随退火程度的增加，裂变径迹密度减少，同时剩余径迹长度也随之变小。

表 5.5 10^5Pa下，一小时之内丢失全部径迹需要的退火温度

（根据Mccorkell，1974）

物质	退火温度（℃）	物质	退火温度（℃）
石英	1050	白磷钙矿	584
透辉石	885	易变辉石	525±25
钠长石	775	橄榄石	509
绿帘石	715	紫苏辉石	475±25
锆石	700±25	含云母	450
石榴石	685	硬火石	450
铬榴石	670	磷灰石	340
角闪石	630	方解石	320±25
榍石	620	富公墨	500
白云母	620	玄武质玻璃	300

通过退火实验，把蚀刻径迹长度减小程度对应于裂变径迹减少的情况作出校正曲线。所以，只要求得天然自发裂变径迹与诱发裂变径迹的长度比，由校正曲线就能把原来未衰退的自发裂变径迹密度推算出来。从而可以算出样品未受热力影响的裂变径迹年龄，并且可推算出样品的受热历史。

第六章　稳定同位素地球化学基础

稳定同位素地球化学的重要内容之一，就是研究自然界稳定同位素的丰度及其变化。而稳定同位素丰度发生变化的主要原因是同位素的分馏作用，即轻同位素和重同位素在物质间的分配发生变化，一些物质（或一部分物质）中富集轻同位素，而另一些物质（或另一部分物质）中相对富集重同位素。特别是一些质量较轻的元素，如H、C、O、S等，同位素质量数都比较小，因此它们的相对质量差别也就比较大。例如，H与D的质量相差为100%，^{12}C与^{13}C相差8.3%，^{16}O与^{18}O相差12.5%，^{32}S与^{34}S相差6.2%；而^{204}Pb与^{206}Pb的质量仅差约1%。所以，质量数小的同位素分馏更明显，这对地质作用来说具有重要意义。这也是目前稳定同位素地球化学涉及的同位素主要是氢、碳、氧、硫等的原因所在。

第一节　同位素组成和同位素分馏的表示方法

一、δ值

稳定同位素组成可以用同位素比值或δ值来表示。在稳定同位素的早期研究工作中，是用两种同位素的丰度比值来表示的，如H/D、$^{12}C/^{13}C$、$^{16}O/^{18}O$和$^{32}S/^{34}S$等，但由于这种表示法不便于相互对比，后来就逐渐地改为δ值表示，其表示式为：

$$\delta(‰)=\left(\frac{R_{样品}}{R_{标准}}-1\right)\times 1000 \qquad (6.1)$$

式中R代表重同位素与轻同位素的比值。对于氢、碳、氧和硫元素，各选取两个丰度最大的天然同位素，即$R=D/H$、$^{13}C/^{12}C$、$^{18}O/^{16}O$和$^{34}S/^{32}S$，相应的δ标记分别是δD、$\delta^{13}C$、$\delta^{18}O$和$\delta^{34}S$。在陨石研究中也采用$\delta^{17}O$、$\delta^{33}S$和$\delta^{36}S$值，其对应的$R=^{17}O/^{16}O$、$^{33}S/^{32}S$和$^{36}S/^{32}S$。

由（6.1）式可知，δ值是指样品中某元素的稳定同位素比值相对于标准相应比值的千分偏差。

δ标记法能清楚地反映出同位素组成变化的方向和程度。例如，若样品的$\delta^{18}O=+10‰$，说明样品的$^{18}O/^{16}O$比值比标准高10‰；若样品的$\delta^{18}O=-10‰$，说明样品比标准低10‰。样品的δ值愈高，反映重同位素愈富集。

二、分馏系数

分馏系数是指化学体系经过同位素分馏过程后，在一种化合物（或一部分馏份）中两种同位素浓度比与另一种化合物（或另一部分馏份）中相应同位素浓度比之间的商。假定把一个体系分成A和B两部分，N和n分别为A和B中重同位素浓度（原子分数或百分数），$1-N$和$1-n$为相应的轻同位素浓度。则：

$$\alpha_{A-B}=\frac{N}{1-N}\Big/\frac{n}{1-n} \qquad (6.2)$$

α称为同位素分馏系数。通常$\alpha \approx 1$，同位素在不同物质或不同物相间分布不均匀的现象

叫同位素分馏。分馏系数表示同位素分馏的程度，它反映了两种物质之间同位素相对富集或亏损的大小。$\alpha_{A-B}>1$，表示A物质比B物质富集重同位素；$\alpha_{A-B}<1$，则指A比B富集轻同位素。例如水在20℃时蒸发，液相和汽相中^{18}O浓度分别为0.2%和0.198%，^{16}O浓度相应为99.8%和99.802%，那么水与蒸气之间氧同位素分馏系数

$$\alpha_{水-气}=\frac{0.2\%}{99.8\%}\Big/\frac{0.198\%}{99.802\%}=1.010$$

就是说，水中的^{18}O含量比蒸气中要高10‰。α值偏离1愈大，两种物质之间的同位素分馏程度也就愈大；$\alpha=1$时，物质间没有同位素分馏。

在自然界，分馏系数是指两种矿物或两种物相之间的同位素比值之商，通常表达式为：

$$\alpha_{A-B}=R_A/R_B \tag{6.3}$$

式中R_A和R_B分别为两种物质的同位素比值，如D/H、$^{13}C/^{12}C$、$^{18}O/^{16}O$和$^{34}S/^{32}S$等。

根据（6.1）式，可以把R_A和R_B表示为：

$$R_A=(1+\delta_A/1000)R_{标准} \tag{6.4}$$

$$R_B=(1+\delta_B/1000)R_{标准} \tag{6.5}$$

将（6.4）和（6.5）式代入（6.3）式，得到

$$\alpha_{A-B}=\frac{1+\delta_A/1000}{1+\delta_B/1000}=\frac{1000+\delta_A}{1000+\delta_B} \tag{6.6}$$

（6.6）式有许多方便之处。只要测得一个体系内两种物质的δ值，利用上式就可以得到同位素分馏系数α。$\alpha_{A-B}\geqslant 1$时，$\delta_A\geqslant\delta_B$；$\alpha_{A-B}<1$时，$\delta_A<\delta_B$。因此，两种物质的$\delta$值差别愈大，同位素分馏程度就愈大。

三、$10^3\ln\alpha$和Δ值

对理想气体同位素平衡分馏的理论计算表明，在一定的温度范围内，同位素分馏程度的$10^3\ln\alpha$值与温度T或T^2有确定的函数关系。实验测定表明，大多数矿物对体系或矿物-水体系，在有地质意义的温度范围内，$10^3\ln\alpha$的数值与T^2成反比，如果作$10^3\ln\alpha$对T^{-2}关系图即可得到一条直线。所以在稳定同位素地球化学研究中，$10^3\ln\alpha$是一个十分有用的数值。此外，对于大多数地质体系，利用$10^3\ln\alpha$来讨论同位素分馏问题可以简化同位素数据处理。

根据（6.6）式，可得到：

$$\alpha_{A-B}-1=(\delta_A-\delta_B)/(1000+\delta_B) \tag{6.7}$$

和

$$\ln\alpha_{A-B}=\ln(1+\delta_A/1000)-\ln(1+\delta_B/1000) \tag{6.8}$$

如果$\delta\ll 1000$，那么$1000\pm\delta\approx 1000$和$\ln(1+\delta/1000)\approx\delta/1000$，于是（6.7）和（6.8）式简化为简单的近似关系式：

$$\delta_A-\delta_B\approx 10^3(\alpha_{A-B}-1)\approx 10^3\ln\alpha_{A-B} \tag{6.9}$$

定义为$\Delta_{A-B}=\delta_A-\delta_B$，则得到近似公式：

$$\Delta_{A-B}\approx 10^3\ln\alpha_{A-B} \tag{6.10}$$

（6.10）式表明，$10^3\ln\alpha$的数值能近似地用两种物质同位素组成的差值来表示。因此，只要测得样品的δ值，就可直接计算出$10^3\ln\alpha$值。$10^3\ln\alpha$同样表示物质间同位素分馏程度的

大小，具有与α相似的作用，称为简化分馏系数（reduced fractionation factor）。对于处于同位素平衡的地质体系，其$10^3\ln\alpha$常常与$1/T^2$呈正比关系，因此用简化分馏系数$10^3\ln\alpha$代替分馏系数α讨论体系的同位素分馏性质，利用$10^3\ln\alpha$值绘制同位素分馏曲线、拟合同位素分馏方程式和计算同位素平衡温度。

应当指出，利用上述近似关系式时，要注意这些公式是有条件的。一般地说，$|\delta_B|\leqslant 10$、$\Delta_{A-B}\leqslant 10$或$\alpha_{A-B}\leqslant 1.01$时，（6.9）和（6.10）式才成立。对于碳、氧和硫同位素（δ值的实验精度±0.1），大多数天然体系中δ和Δ绝对值小于10，近似关系式是适用的。对于氢同位素（实验精度为±1），只有当$|\delta_B|\leqslant 20$和$\Delta_{A-B}<40$时，（6.10）式才能使用，许多情况下必须用精确公式（6.6）进行计算。

四、标准

样品的δ值总是相对于某个标准而言的。对同一个样品来说，比较的标准不同，得出的δ值也各异。所以对样品的同位素组成进行对比时，必须采用同一标准；或者将各实验室的数据换算成国际公认的统一标准，这样所获得的δ值才有实际应用价值。

一个好的标准应该满足以下要求：①在世界范围内作为零点；②同位素组成均一，且大致为天然同位素组成变化范围的中间值；③数量相当大，以供长期使用；④化学制备和同位素测定操作简易。实际上，完全符合这些要求的标准是不多的。目前国际上承认的标准有：

1. SMOW(Standard Mean Ocean Water) 是标准平均海洋水，作为氢和氧同位素的世界统一标准。它是H. Craig(1961) 通过美国国家标准局的水样NBS-1来定义的：

$$(D/H)_{SMOW}=1.050(D/H)_{NBS-1} \tag{6.11}$$

$$(^{18}O/^{16}O)_{SMOW}=1.008(^{18}O/^{16}O)_{NBS-1} \tag{6.12}$$

其同位素组成（$\delta D=0$，$\delta^{18}O=0$）在实验精度范围内与大西洋、太平洋和印度洋开放洋区500—2000m深处平均海水样品的测定值（$\delta D=-0.7—+0.9‰$，$\delta^{18}O=-0.07—+0.14‰$）是一致的。SMOW的$D/H=156\times10^{-6}$，$^{18}O/^{16}O=2005\times10^{-6}$。

NBS-1是取自美国Potomac河水的蒸馏水，其$D/H=149\times10^{-6}$，$^{18}O/^{16}O=1989.4\times10^{-6}$；$\delta D=-47.1‰$，$\delta^{18}O=-7.89‰$，均相对于SMOW。美国国家标准局分发的另一个参照标准NBS-1A，是黄石公园的融化雪水，相对于SMOW，其$\delta D=-183.2‰$，$\delta^{18}O=-24.29‰$。

2. V-SMOW(Vienna SMOW) 是奥地利维也纳国际原子能委员会向世界各实验室分发的一个标准。它是采自太平洋纬度0°、经度180°海域的海水；为了配制与SMOW的同位素组成一致的水样，加入了少量其他水。V-SMOW的$D/H=(155.76\pm0.05)\times10^{-6}$，$^{18}O/^{16}O=(2005.2\pm0.45)\times10^{-6}$。相对于SMOW，其$\delta D=-0.2‰$，$\delta^{18}O=0‰$。

国际原子能委员会配制和分发的另一个水标准是富含轻同位素的南极冰融水，称作SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation)。其$D/H=89.02\times10^{-6}$，$^{18}O/^{16}O=1893.9\times10^{-6}$；相对于SMOW，它的$\delta D=-428‰$，$\delta^{18}O=-55.5‰$。

此外，对于氢和氧同位素，目前有一些固体标准正在准备中。如NBS-28（非洲玻璃石英砂）和NBS-30（美国英云闪长岩中的黑云母），但目前文献中所报道的测定值还没有趋于一致。例如NBS-28，$\delta^{18}O(SMOW)=9.09—10.0‰$，不同实验室的测定结果差别很大。

3. PDB(Peedee Belemnitella) 是美国南卡罗莱纳州白垩系皮狄组地层内的美洲拟箭石的鞘，一种碳酸钙样品，用作碳同位素的世界统一标准，有时也作为沉积碳酸盐氧同位素的标准。其$^{13}C/^{12}C=1123.72\times10^{-5}$，$^{18}O/^{16}O=2067.1\times10^{-6}$；$\delta^{13}C(PDB)=0$，$\delta^{18}O(SMOW)=30.86‰$。PDB原来只是美国芝加哥大学实验室的工作标准，用来测定贝壳化石的氧同位素组成，进行海洋古温度的研究。这个标准的数量不多，早已被耗尽。但文献中仍沿用它作为标准来表示碳同位素组成，在古气候研究中也用作碳酸盐样品氧同位素的标准。

NBS-20和NBS-21是两种经常使用的标准。前者是西德Bavaria州的侏罗系索仑霍芬（Solenhofen）灰岩，相对于PDB，其$\delta^{13}C=-1.06‰$，$\delta^{18}O=-4.14‰$；后者是光谱纯石墨，其$\delta^{13}C(PDB)=-28.10‰$。由于NBS-20在制备时可能有污染，现在一般不再将它作为标准。

NBS-18和NBS-19是两种碳酸盐标准。前者为火成碳酸岩，其$\delta^{13}C(PDB)=-5.03‰$，$\delta^{18}O(PDB)=-23.00‰$；后者是大理岩，其$\delta^{13}C(PDB)=1.95‰$，$\delta^{18}O(PDB)=-2.20‰$。

4. CDT(Canyon Diablo Troilite) 是美国亚利桑那州迪亚布洛峡谷铁陨石中的陨硫铁，用作硫同位素的世界统一标准。其$^{32}S/^{34}S=22.22$，或$^{34}S/^{32}S=4500.45\times10^{-5}$，$\delta^{34}S=0$。

LTB-1和LTB-2为我国确定的硫同位素工作标准。LTB-1是吉林盘石红旗岭铜—镍矿床中的磁黄铁矿，其$^{32}S/^{34}S=22.227\pm0.003$，$\delta^{34}S(CDT)=-0.32\pm0.13‰$。LTB-2是江西德兴杨村硫磺矿中的黄铁矿，其$^{32}S/^{34}S=22.179\pm0.004$，$\delta^{34}S(CDT)=1.84\pm0.20‰$。

此外，我国在1978年以前，$\delta^{34}S$值数据曾先后采用过Tr_{235}和Tr_1陨石作为标准来表示的。Tr_{235}的$\delta^{34}S(CDT)=0.52‰$，Tr_1的$\delta^{34}S(CDT)=-2.16‰$。

任一样品相对于不同标准的δ值之间的关系，可以通过下面公式来换算：

$$\delta_{x/s_1}=\delta_{x/s_2}+\delta_{s_2/s_1}+\delta_{x/s_2}\cdot\delta_{s_2/s_1}/1000 \tag{6.13}$$

式中x指样品，S_1和S_2为两种不同的标准。根据（6.1）和（6.3）式，有：

$$\delta_{s_2/s_1}=(\alpha_{s_2-s_1}-1)\times1000 \tag{6.14}$$

所以，（6.13）式也可改写成：

$$\delta_{x/s_1}=\alpha_{s_2-s_1}\cdot\delta_{x/s_2}+\delta_{s_2/s_1} \tag{6.15}$$

因此，只要知道一种标准相对于另一种标准的δ值，就可以利用（6.13）式进行换算。例如，$\delta^{18}O_{PDB/SMOW}=30.86$，代入（6.13）式，得

$$\delta^{18}O_{x/SMOW}=1.03086\delta^{18}O_{x/PDB}+30.86 \tag{6.16}$$

$$\delta^{18}O_{x/PDB}=0.97006\delta^{18}O_{x/SMOW}-29.94 \tag{6.17}$$

第二节 同位素效应

由于同位素不同，引起单质或化合物在物理、化学性质上发生变化的现象称为同位素效应。一种元素可以有几种同位素，因此对于同一化合物的分子会有许多不同同位素所组成的分子变种。这些不同的分子变种称为同位素分子。以天然水为例，氢有H和D两种同位素（不考虑痕量T），氧有^{16}O、^{17}O和^{18}O三种同位素，所以水有九种同位素分子：$H_2{}^{16}O$、$H_2{}^{17}O$、$H_2{}^{18}O$、$HD^{16}O$、$HD^{17}O$、$HD^{18}O$、$D_2{}^{16}O$、$D_2{}^{17}O$、$D_2{}^{18}O$。从元素的观点看，这些

分子都是氢和氧的化合物，仍然是一个物质，但它们的分子量是不同的，最轻的水分子质量数为18，最重的为22。

显然，同位素质量的相对差别愈大，所引起的物理和化学性质上的同位素效应就愈大。如H与D之间，同位素效应最大。

同位素效应可分为物理的同位素效应、热力学同位素效应和动力学同位素效应等三个方面。

一、物理的同位素效应

物理的同位素效应是指由于同位素质量不同而引起一系列物理及物理化学性质的差异，如密度、三相点、蒸气压、粘度、折射率、热学性质、电学和磁学性质、光谱谱线及盐类的溶解度等。表6.1列举了三种水分子的某些物理性质。

表 6.1 $H_2{}^{16}O$、$H_2{}^{18}O$和$D_2{}^{16}O$的若干物理性质

(J.Hoefs,1980)

物理性质	$H_2{}^{16}O$	$H_2{}^{18}O$	$D_2{}^{16}O$
分子量	18.01057	20.01481	20.02312
密度(20℃,g/cm³)	0.9979	1.1106	1.1051
最大密度时的温度（℃）	3.98	4.30	11.24
熔点（℃）	0.00	0.28	3.81
沸点（℃）	100.00	100.14	101.42
蒸气压(100℃,Pa)	101325	100831.7	96205.4
粘度(20℃时，10^{-3}Pa·s)	1.002	1.056	1.247

显然，这些同位素分子在物理性质上的差异，造成它们在物理和地球化学行为方面的不同。如在电磁场中产生差异运动，这种现象是质谱测定和同位素电磁分离的基础。又如，自然界的蒸发、凝聚、扩散作用等都表现出不同程度的同位素效应。

二、热力学同位素效应

热力学同位素效应主要研究化学平衡和相平衡过程中的同位素效应。同位素在热力学和物理化学性质上的差别能够导致天然化学反应中发生相当大的同位素效应。这种效应可归因于同位素分子的能量不同，量子理论是说明同位素物理化学性质差别和热力学同位素效应的理论基础。

已知，分子的内能实际上是各种型式能量的总和：

$$E_{内}=E_{电}+E_{核}+E_{平}+E_{转}+E_{振}$$

式中$E_{电}$为电子绕核运动的能量，$E_{核}$为核自旋的能量，$E_{平}$为分子平移运动能量，$E_{转}$为分子转动能量，$E_{振}$为分子中原子间振动的能量。电能仅与元素的核外电子数目有关，故相同元素的不同同位素分子的电能相同。核自旋能与原子核的自旋量子数有关，但由于影响很小，一般不予考虑。平动能和转动能尽管因各同位素分子的质量不同而有所差别，但它们所受的影响都不大。因此，各同位素分子的能量不同，主要与振动能有关；而分子的振动能与同位素质量密切有关。

在简谐振动情况下，振动能量为：

$$E_{振}=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu \qquad (6.18)$$

h 为普朗克常数（6.626176×10^{-34}J/s）；ν为分子中原子振动的基本频率，n为振动量子数。

当温度$T\to0$K时，$n=0$，此时分子的振动能最低，称之为零点振动能，简称零点能：

$$E_0=\frac{1}{2}h\nu \tag{6.19}$$

就是说，最低能级并不是能量曲线的极小值，而是要高出$\frac{1}{2}h\nu$。零点能只是与振动的基本频率成正比，而原子振动的基本频率则与分子中原子的质量（折合质量）平方根成反比，即：

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}} \tag{6.20}$$

f为原子间结合的弹力常数，μ为折合质量：

$$\mu=\frac{M_1M_2}{M_1+M_2} \tag{6.21}$$

M_1和M_2分别为构成分子的两个原子的质量。显然，μ随着任一原子质量的增长而增大。

总之，同位素物质的能量差异主要取决于分子中原子的振动频率，而这种频率又取决于原子的质量。

当分子中某一原子被较重的同位素取代之后，相应的零点能和振动频率分别为

$$E_0^*=\frac{1}{2}h\nu^* \tag{6.22}$$

和

$$\nu^*=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu^*}} \tag{6.23}$$

于是有

$$\frac{E_0^*}{E_0}=\frac{\nu^*}{\nu}=\sqrt{\frac{\mu}{\mu^*}} \tag{6.24}$$

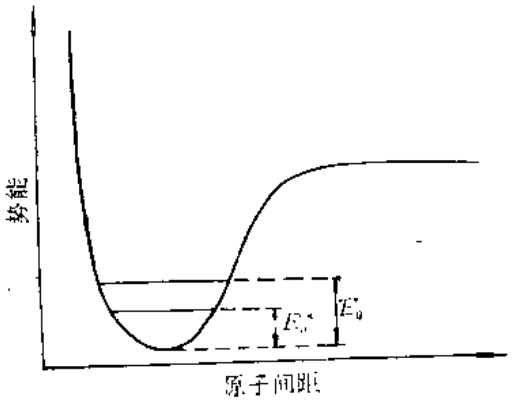


图 6.1 双原子分子的能量曲线和同位素分子的零点能
（据J. Bigeleisen，1965）

因为$\mu<\mu^*$，所以$E_0>E_0^*$。也就是说，在化学式相同的分子中，轻同位素分子的零点能比重同位素分子的大。如图 6.1 所示。上面的水平线（E_0）表示轻同位素分子的零点能，下面的线（E_0^*）表示重同位素分子的零点能。这意味着轻同位素形成的键比重同位素的键要弱，较容易破裂；或者说其离解能较小。因此，在物理和化学过程中，含轻同位素的分子比含重同位素的分子更活跃、容易参与作用。

三、动力学同位素效应

动力学同位素效应主要研究化学反应速度方面的同位素效应。在化学反应过程中，反应物本身因同位素取代改变了能态，从而引起化学反应速度的差异。一般轻同位素物质的

反应速度比重同位素物质快，这叫做动力学同位素效应。

在化学反应的经典碰撞理论中，反应速度常数 k 可用阿累尼乌斯方程表示：

$$k=Ae^{-E_a/RT} \tag{6.25}$$

式中 A 称为指数前因子或频率因子，$e^{-E_a/RT}$ 称为活化能因子，E_a 为反应的活化能，R 为气体常数，T 为绝对温度。(6.25) 式把速度常数 k 分解为频率因子和活化能因子两项。活化能是使不起反应的一般分子转化为能起反应的活化分子所需要的最小动能；活化能因子等于活化分子分数，即活化分子在反应物分子中所占的比例；而频率因子则与活化分子转化为生成物分子的速度有关。

先讨论频率因子 A，据气体动力学理论，分子AB与C发生反应时，其碰撞频率为：

$$Z=\bar{\sigma}^2\left(8\pi RT\cdot\frac{M_{AB}+M_C}{M_{AB}\cdot M_C}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{6.26}$$

式中 $\bar{\sigma}$ 为分子的平均碰撞直径，$\bar{\sigma}=\frac{1}{2}(\sigma_{AB}+\sigma_C)$，$\sigma_{AB}$ 和 σ_C 分别为分子AB和C的分子直径，M_{AB} 和 M_C 分别为两种分子的质量。

当AB分子中的A被其较重的同位素A*取代后，仍同样与C物质反应，相应的反应速度常数为 k^*。设同位素取代后分子的 σ 不变，即 $\sigma_{AB}=\sigma_{A^*B}$，故 $\bar{\sigma}=\bar{\sigma}^*$；又设 $P=P^*$（P 和 P^* 分别代表重同位素取代前和取代后分子的可几率因子）。于是有：

$$\frac{A}{A^*}=\frac{PZ}{P^*Z^*}=\frac{\left(\frac{M_{AB}+M_C}{M_{AB}\cdot M_C}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{M_{A^*B}+M_C}{M_{A^*B}\cdot M_C}\right)^{\frac{1}{2}}}=\sqrt{\frac{M_{A^*B}(M_{AB}+M_C)}{M_{AB}(M_{A^*B}+M_C)}} \tag{6.27}$$

再来看活化能因子 $e^{-E_a/RT}$，其中 E_a 是活化能。现代化学反应理论认为，化学反应的进行是反应物分子AB与C先生成一个处于不稳定过渡状态中的活化络合体 A.B.C，然后活化络合体再分解为生成物分子。使反应物分子活化或解离所需要的活化能等于活化络合体的能级与反应物分子的能级之差：

$$E_a=N_0(\varepsilon-E_0) \tag{6.28}$$

ε 为势阱深度，E_0 为零点能，N_0 为阿伏伽德罗常数。因此，在过渡状态理论中，将活化能看作反应物转变为生成物所必需跨越的势垒。

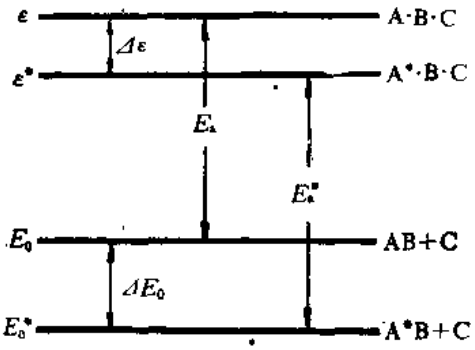


图 6.2 不可逆反应的能级图

对于一对互相竞争的不可逆同位素反应，$AB+C\xrightarrow{k}P$ 和 $A^*B+C\xrightarrow{k^*}P^*$，它们的反应速度常数之比为：

$$\frac{k}{k^*}=\frac{A}{A^*}\cdot e^{-\Delta E_a/RT}=\sqrt{\frac{M_{A^*B}(M_{AB}+M_C)}{M_{AB}(M_{A^*B}+M_C)}}\cdot e^{(\Delta E_0-\Delta\varepsilon)/kT} \tag{6.29}$$

式中 ΔE_a 为反应的活化能之差，即 $\Delta E_a=E_a-E_a^*=N_0(\Delta\varepsilon-\Delta E_0)$；$\Delta\varepsilon=\varepsilon-\varepsilon^*$，为活化络

合体A·B·C与A*·B·C的势阱深度差；$\Delta E_0=E_0-E_0^*$，为反应物分子AB与A*B的零点能差；等号右边的kT中的k为玻耳兹曼常数($k=R/N_0$)。(6.29)式就是动力学同位素效应的基本关系式。反应速度常数k/k^*比值的大小反映动力学同位素效应的程度，比值大者说明同位素效应强。上述反应的能级如图6.2所示。

(6.28)和(6.29)式中的活化能是以一摩尔物质的量来计算的，而零点能是对一个分子而言的。图6.2中的能量则全部是按等量物质考虑的。

由(6.29)式可见，等式右边分为两部分。第一部分为频率因子A与A^*的比值，这是由质量引起的动力学同位素效应值，与温度无关。由于$M_{A^*B}>M_{AB}$，所以$A/A^*>1$。第二部分是活化能因子的比值$e^{(\Delta E_0-\Delta\varepsilon)/kT}$，通常由于$\Delta\varepsilon<\Delta E_0$(见图6.2)，故$e^{(\Delta E_0-\Delta\varepsilon)/kT}>1$；但实际上往往缺乏活化络合体的结构数据，一般设$\Delta\varepsilon=0$，于是(6.29)式可写为：

$$\frac{k}{k^*}=\sqrt{\frac{M_{A^*B}(M_{AB}+M_C)}{M_{AB}(M_{A^*B}+M_C)}}\cdot e^{(\nu-\nu^*)h/2kT} \qquad (6.30)$$

这时，在一定温度下，$e^{(\nu-\nu^*)h/2kT}$也取决于分子AB与A*B的质量差，由(6.24)式可知，$\nu>\nu^*$和$E_0>E_0^*$，故$e^{(\nu-\nu^*)h/2kT}>1$。

总之，反应速度常数$k>k^*$，就是说，在不可逆的同位素反应中，轻同位素分子的反应速度要比重同位素分子快，因而在反应生成物中优先富集较轻的同位素。

以上各方面的同位素效应都可归因于同位素分子的质量差异，而且它们又是造成同位素分馏的原因。

第三节　同位素平衡分馏

同位素平衡分馏可以包括许多机理很不相同的物理化学过程，但这些过程最终都达到了同位素分布的平衡状态。一旦同位素平衡状态建立后，只要体系的物理、化学性质不发生变化，则同位素在不同矿物或物相中的分布就维持不变。这就是同位素平衡状态的特点。体系处于同位素平衡状态时，同位素在两种矿物或两种物相间的分馏称为同位素平衡分馏。在讨论同位素平衡分馏时，可以不考虑同位素分馏的具体机理，而是把所有的平衡分馏看作是同位素交换反应的结果。

一、同位素交换反应

同位素交换反应的特点是不发生通常的化学反应，而只是在不同化合物之间、不同相之间或某个分子的不同同位素之间发生同位素分配的变化。简言之，两种(或更多种)分子间同一元素的同位素互相交换位置的反应叫做同位素交换反应。因此，在同位素交换反应中，就化学分子来说，没有发生变化；而对某个元素的同位素而言，在分子间发生了交换。

1．同位素交换反应的分类

(1)同位素分子变种之间的歧化反应。这是发生于同种化学分子的不同同位素分子间的交换反应，如：

$$H_2+D_2\rightleftharpoons 2HD,\quad H_2O+D_2O\rightleftharpoons 2HDO$$

(2)简单的同位素交换反应。即在含有同一元素的不同分子之间进行的交换反应，包括同一化学分子的不同相之间的交换反应，如：

$$DCl + HBr \rightleftharpoons HCl + DBr,\quad H_2O(l) + HD(g) \rightleftharpoons HDO(l) + H_2(g)$$

（3）复杂的同位素交换反应。在不同的分子间进行反应，而每种分子又因歧化反应又有不同的同位素分子，这就使交换反应变得复杂了。例如氨（NH_3、NH_2D、NHD_2、ND_3）与水（H_2O、HDO、D_2O）之间若交换一个同位素原子的话，则可有六个同位素交换反应：

$$NH_3 + HDO \rightleftharpoons NH_2D + H_2O,\quad NH_3 + D_2O \rightleftharpoons NH_2D + HDO,$$
$$NH_2D + HDO \rightleftharpoons NHD_2 + H_2O,\quad NH_2D + D_2O \rightleftharpoons NHD_2 + HDO,$$
$$NHD_2 + HDO \rightleftharpoons ND_3 + H_2O,\quad NHD_2 + D_2O \rightleftharpoons ND_3 + HDO.$$

上述反应仅仅考虑分子中只有一种元素的一个同位素原子发生交换。若是^{14}N与^{15}N、^{16}O与^{18}O之间也发生交换，而且参加交换的同位素原子数目不止一个，那么情况就更复杂了。

2．同位素交换反应的特点

（1）同位素交换反应是可逆的，与普通的化学反应一样，可以用平衡常数K来定量地描述交换反应所能进行的程度。例如对于交换反应

$$AX + BX^* \rightleftharpoons AX^* + BX \tag{6.31}$$

式中X和X*分别代表某一元素的轻同位素和重同位素。在反应达到平衡时，

$$K = \frac{[AX^*][BX]}{[AX][BX^*]} \tag{6.32}$$

[ ]表示平衡时同位素分子的浓度。

（2）在同位素交换反应中，反应前后的分子数和化学组分都不发生变化，只是同位素浓度在化学组分间进行重新分配。

（3）所有同位素交换反应的热效应都非常小，要比元素的化学反应热效应小2—4个数量级。因此，同位素交换反应实际上基本是恒温进行的。

（4）平衡常数是温度的函数，但由于热效应趋近于零，故平衡常数随温度变化的趋势也很小。当温度趋于无限大时，同位素之间在交换速度方面的差异消失了，因而平衡常数$K \to 1$。

3．平衡常数和分馏系数的计算

平衡常数可通过测定平衡时的各项浓度，运用（6.32）式计算而得，也可以利用热力学方程进行理论计算：

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT \tag{6.33}$$

式中ΔG°为标准反应自由能，R为气体常数，T为绝对温度。对于交换反应（6.31），有

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{AX^*} + G^\circ_{BX} - G^\circ_{AX} - G^\circ_{BX^*} \tag{6.34}$$

G°是指反应前后各同位素物质的标准生成自由能。在统计力学中，可以用配分函数表达各种热力学函数。对于理想气体，其自由能G°与配分函数Q有以下关系：

$$G^\circ = -RT\ln Q \tag{6.35}$$

配分函数是表征体系内分子微观状态总和的一个物理量。因此（6.34）式就变为：

$$\Delta G^\circ = -RT\ln\left[\left(\frac{Q^*}{Q}\right)_{AX} \Big/ \left(\frac{Q^*}{Q}\right)_{BX}\right] \tag{6.36}$$

Q^*、Q分别为化合物AX或BX中重、轻同位素分子的配分函数，Q^*/Q称为配分函数比。

由式（6.33）和（6.36），并引入一个简化配分函数比$Q^{*\prime}/Q^{\prime}$，得到：

$$K=\left(\frac{Q^{*}}{Q}\right)_{AX}\Big/\left(\frac{Q^{*}}{Q}\right)_{BX}=\left(\frac{Q^{*\prime}}{Q^{\prime}}\right)_{AX}\Big/\left(\frac{Q^{*\prime}}{Q^{\prime}}\right)_{BX} \tag{6.37}$$

这样，平衡常数的计算就归结为求同位素分子的简化配分函数比。H.C.Urey(1947) 曾计算出某些物质的各种同位素分子的简化配分函数比，利用这些数据可方便地算出有关反应的平衡常数。例如，25℃时交换反应：

$$\frac{1}{2}C^{16}O_2+H_2{}^{18}O\rightleftharpoons\frac{1}{2}C^{18}O_2+H_2{}^{16}O \tag{6.38}$$

查表(Urey,1947) 可得：

$$\left(\frac{Q'_{C^{18}O_2}}{Q'_{C^{16}O_2}}\right)^{\frac{1}{2}}=1.1172,\quad\left(\frac{Q'_{H_2{}^{18}O}}{Q'_{H_2{}^{16}O}}\right)=1.0667$$

所以

$$K=1.1172/1.0667=1.047$$

平衡常数和分馏系数是不同概念的两个常数。前者是对某一交换反应而言的，指出在平衡时反应前后各组分浓度的分布关系。而后者是对某一分馏过程而言，指把一个体系分为两部分时，同位素浓度分布的比例关系；这个分馏过程可以是一个简单的交换反应，也可以是包含几个反应的复杂情况。

在式（6.31）类型的简单交换反应中，只有一个同位素原子参加交换，那么当反应达到平衡时，平衡分馏系数就等于反应的平衡常数：

$$\alpha=K \tag{6.39}$$

例如式（6.38）的反应，$\alpha_{CO_2-H_2O}=K=1.047$。

对于有m个同位素原子参加交换的反应，则有：

$$\alpha=K^{1/m} \tag{6.40}$$

例如，交换反应

$$C^{16}O_2+2H_2{}^{18}O\rightleftharpoons C^{18}O_2+2H_2{}^{16}O \tag{6.41}$$

其中有二个氧同位素原子参与交换，故 $\alpha=\sqrt{K}$。实际上，(6.41) 式与（6.38）式是同样的交换反应。由于书写反应方程式时计量系数不同，平衡常数K值就随之不同，但平衡分馏系数是相同的。所以，在计算CO_2与$H_2O(g)$之间的氧同位素平衡分馏系数时，为了简化计算，一般采用（6.38）式类型的交换反应方程。

上述平衡分馏系数的计算方法，适用于气体体系的同位素分馏讨论。对于凝聚态物质，缺少计算配分函数比所必须的精确光谱数据，使得理论计算结果具有较大的误差。自然界涉及的同位素分馏大多与凝聚态物质有关，例如矿物-水体系，平衡分馏系数主要是根据实验测定的。

二、影响同位素平衡分馏的主要因素

影响同位素平衡分馏的因素很复杂。平衡分馏系数的大小除了与交换同位素质量的相对差异有关外，主要受交换反应温度和化学键性质影响。

1．温度

如果对理想气体间同位素平衡分馏系数随温度变化的计算公式进行近似性的简化，则得

$$\ln\alpha \propto 1/T^2 \tag{6.42}$$

$$\ln\alpha \propto 1/T \tag{6.43}$$

此两式表明，高温时同位素平衡分馏系数的对数与绝对温度的平方成反比，而低温时平衡分馏系数的对数与绝对温度成反比。由于晶体和气体的振动频率范围不同，几百度的温度范围，在一般情况下对气体来说仍属于低温范围，但对晶体来说已经是高温范围了。因此，在几百度的温度范围内，晶体的同位素分馏满足（6.42）式，气体的同位素分馏满足(6.43)式。

平衡分馏系数随温度的关系，可以在以$10^3\ln\alpha$和$1/T^2$为坐标的图上用同位素分馏曲线来表示，也可以用与分馏曲线对应的同位素平衡分馏方程表示。这些分馏曲线或分馏方程是同位素地质测温法的基本依据。

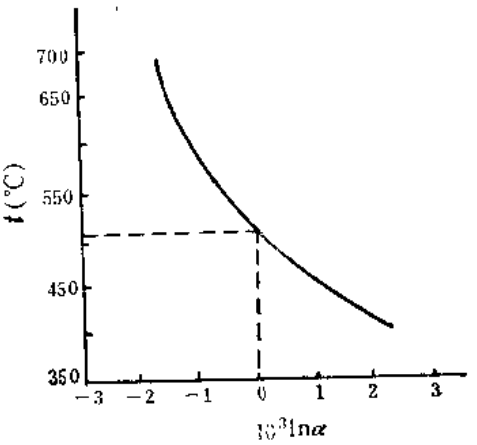


图 6.3 白云母—水的氧同位素分馏曲线
（据J. R. O'Neil等，1967）

天然矿物的同位素实验表明，有一些矿物的同位素分馏系数α在高温下趋于1后，随温度的增高，会由小于1变为大于1，或反之，使同位素分馏改变方向。同位素分馏方向发生改变时的温度称为换向温度（Crossover temperature）。如图6.3，是J. R. O'Neil等（1967）用实验测得的白云母与水之间的氧同位素分馏曲线。

由图6.3中的曲线可以看到，当温度低于509℃时，$10^3\ln\alpha>0$，$\alpha>1$，矿物富集^{18}O；随温度增高，$10^3\ln\alpha$趋于0。当温度等于509℃时，$10^3\ln\alpha=0$，$\alpha=1$；此时，白云母与水之间的同位素分馏消失。当温度超过509℃时，分馏方向改变，$10^3\ln\alpha<0$，$\alpha<1$，说明水富集^{18}O。因此，由该实验可知，白云母与水的氧同位素分馏换向温度为509℃。

2．化学键性质

矿物的化学键性质不同，其同位素分馏的程度也各异。一般地说，离子电位高和原子质量小的离子所形成的键具有高的振动频率，重同位素优先富集在较强的化学键中。例如，斜长石—水体系，平衡分馏系数随斜长石中钙长石分子（Al-O键置换Si-O键）的增多而减小，即钙长石比钠长石亏损^{18}O。又如，云母类与水的氢同位素分馏系数，取决于矿物中六配位阳离子Al^{3+}、Mg^{2+}和Fe^{2+}的相对含量；在同位素平衡时，富集氘的顺序依次是白云母、金云母和黑云母。

自然界存在着不少同质多晶的矿物，多晶之间晶体结构和原子键合方式的不同也影响矿物的同位素分馏性质。根据实验和计算，发现重同位素富集在比较紧密堆积的或者有序度高的结构中。例如，0℃和1000℃时处于同位素平衡的金刚石与石墨，它们的$\delta^{13}C$值相差分别为11.5和0.4‰；25℃时在同一水介质中形成的霰石和方解石，前者的$\delta^{18}O$值和$\delta^{13}C$值分别比后者大0.8和0.9‰。

同一矿物的不同键合位置中，化学键的强度相差愈大，同位素分馏也愈显著。例如，根据振动频率计算和初步实验推断，在低温高岭石中，羟基氧与铝硅酸盐氧之间的同位素分馏可达18‰。

三、瑞利（Rayleigh）分馏

除同位素交换反应代表的同位素平衡分馏外，瑞利过程也有具同位素平衡分馏的性质。

瑞利过程是在开放体系中进行的一种相平衡过程，与封闭体系中发生的相平衡过程不同。在瑞利过程中，体系中的两相物质不是处于一般的平衡状态，而是处于一种瞬时平衡状态。体系处于瞬时平衡状态时，一相物质不断地离开平衡区域，随之不断地破坏了旧的平衡状态，被新的平衡状态所代替。因此，在瑞利过程中虽然两相的平衡性质不断地发生改变，但在过程进行的任一瞬间，两相始终保持着某种平衡关系。所以把这种平衡状态称为瞬时平衡状态。在瑞利过程中发生的同位素分馏称为瑞利分馏。它和一般的在两相间发生的同位素平衡分馏不同；一般的同位素平衡分馏过程中，当平衡状态建立后，两相的同位素组成将保持不变；而在瑞利分馏过程中两相的同位素组成将随时间不断地发生改变。因此，瑞利分馏除了取决于平衡分馏系数外，还与两相之间相对数量的比例有关。

现以水蒸气等温冷凝过程为例来论述同位素瑞利分馏。令R_V和R_C分别代表冷凝过程某瞬间平衡汽相和液相中$^{18}O/^{16}O$或D/H比值；R_V^0代表冷凝前起始汽相中$^{18}O/^{16}O$或D/H比值。

根据质量守恒原理，汽相同位素组分的减少应等于液相同位素组分的增加，即：

$$-d(R_V \cdot f) = R_C d(1-f) \tag{6.44}$$

f代表冷凝过程任一瞬间汽相的剩余分数，$1-f$代表生成液相的分数。由（6.44）式得：

$$f dR_V + R_V df = R_C df \tag{6.45}$$

令

$$\alpha = \frac{R_C}{R_V} = \frac{1000+\delta_C}{1000+\delta_V} \tag{6.46}$$

将（6.46）代入（6.45）式，整理后再积分

$$\int_{R_V^0}^{R_V} \frac{dR_V}{R_V} = (\alpha-1)\int_1^f \frac{df}{f} \tag{6.47}$$

得到

$$\frac{R_V}{R_V^0} = \frac{1000+\delta_V}{1000+\delta_V^0} = f^{\alpha-1} \tag{6.48}$$

合并（6.48）和（6.46）式，消去R_V，得

$$\frac{R_C}{R_V^0} = \frac{1000+\delta_C}{1000+\delta_V^0} = \alpha f^{\alpha-1} \tag{6.49}$$

（6.48）和（6.49）式是讨论水蒸气等温瑞利冷凝过程的基本关系式。在大气降水情况下，海水蒸发形成云团，若假定最初冷凝瞬间液相中同位素组成$R_C^0 = R_{SMOW}$（即$\delta_C^0 = 0$），那么$R_V^0 = R_{SMOW}/\alpha$，（6.49）式可写成

$$\frac{R_C}{R_{SMOW}} = 1 + \delta_C/1000 = f^{\alpha-1} \tag{6.50}$$

两边取对数，得：

$$\ln(1+\delta_C/1000) = (\alpha-1)\ln f \tag{6.51}$$

在$\delta_C \ll 1000$的情况下，可得到近似式：

$$\delta_C \approx 1000(\alpha-1)\ln f \tag{6.52}$$

如果用$\bar{R}_C$表示任一瞬间之前冷凝生成的全部液相$^{18}O/^{16}O$或D/H平均比值。根据质量守恒原理，有：

$$R_V f + \bar{R}_C(1-f) = R_V^0 \tag{6.53}$$

根据（6.53）和（6.48）式，可得到：

$$\frac{\bar{R}_C}{R_V^0} = \frac{1000+\bar{\delta}_C}{1000+\delta_V^0} = \frac{1-f^\alpha}{1-f} \tag{6.54}$$

（6.54）式特别适用于讨论另外一些与瑞利分馏有关的地质问题。例如，在岩浆结晶分异形成矿物过程中，如果晶出的矿物不再与岩浆发生同位素交换，那么这种过程就具有同位素瑞利分馏的特性。（6.48）、（6.49）和（6.54）式是文献中常使用的基本公式。

应指出，自然界的降水过程和岩浆结晶分异作用通常并不是单纯的瑞利分馏过程。但在某种特定条件下可模拟一种瑞利分馏过程进行近似性的讨论，并得到合理的解释。

第四节　同位素动力学分馏

同位素的动力分馏是指偏离同位素平衡分馏的一类同位素分馏现象。不同类型的物理、化学、生物过程的动力学性质都能引起同位素的动力分馏。一般的同位素平衡分馏与时间无关；而同位素动力分馏的性质与时间有关，即在动力分馏过程中同位素在不同物相间的分配是随时间和反应程度而不断变化；换句话说，动力分馏是由于反应速度不同而引起的。

在研究地质体系时往往出现一些同位素分馏并不具有平衡性质的现象。比如根据结晶温度相同或相近的两组以上共生矿物对的δ值，计算的同位素温度有时并不一致；根据已知形成温度的硫酸盐—硫化物矿物对的同位素数据得到的分馏值与平衡分馏值不同；含水矿物和包裹体水的氢同位素分馏与平衡分馏不一致等。这些情况表明，许多地质体系具有动力分馏的性质。

一般来说，下述两种情况下都能产生同位素动力分馏：①矿物形成时，与体系就没有达到同位素平衡。比如，由于晶出矿物本身的同位素均一化速度太慢，跟不上晶体生长的速度，致使先晶出部分与后晶出部分具有不同的同位素组成；或者由于晶体形成时同位素在反应体系中的扩散速度跟不上晶体生长速度，使同位素在晶体表面附近和整个体系之间的分布不均匀。因此，析出的晶体和体系都没有达到同位素平衡。又如一些缓慢的过程，象厌氧细菌将硫酸盐还原为硫化物的过程，反应可能没有进行到底，反应物和生成物之间也没有达到同位素平衡；②矿物形成时与体系达到了同位素平衡；但在矿物形成之后由于外界条件发生变化，如温度的变化，新组分的加入或原有组分的逸散等，使形成的矿物要发生同位素的再平衡作用，这种再平衡作用往往没有达到新的平衡状态，并且还常常伴随着另外的反应过程。

同位素动力分馏的研究要比同位素平衡分馏的研究困难得多，因为前者要涉及反应速度、反应过程的具体机理等；另外，反应的动力学性质对实验条件十分敏感；比如反应物颗粒的大小和形状都会影响反应速度，微量催化性杂质的存在可以改变整个反应机理等。所以不同作者得到的数据往往不一致。目前，主要是利用同位素的实验数据，根据动力学的一般原理和方法，推算控制同位素分馏过程的反应速度常数和反应活化能，借以说明反

应机理。

一、化学反应中的动力学分馏

在一个单向化学反应中，由于不同同位素分子反应速度的差异，会引起反应物与产物之间的同位素分馏。比如，化学反应

$$\begin{aligned} AB+C &\xrightarrow{k} P \\ A^*B+C &\xrightarrow{k^*} P^* \end{aligned} \tag{6.55}$$

通常将同位素动力学分馏系数定义为

$$\alpha'=k/k^* \tag{6.56}$$

α'是由轻、重同位素分子反应速度不同而产生的。它也称作瞬时分馏系数，仅仅适用于某一瞬间时形成的产物与剩余反应物之间的分馏关系，即

$$\alpha'=\frac{R_r}{R_p}=\frac{1000+\delta_r}{1000+\delta_p} \tag{6.57}$$

式中下标r和p分别指剩余反应物和产物，注意产物与反应物之间并未建立同位素平衡。因为在一般的化学反应体系中，$k>k^*$，所以$\alpha'>1$；就是说，产物相对于剩余反应物是富集轻同位素的。

令R_r^0为反应物的起始同位素比值，F为反应物的剩余分数，那么反应进行到任何瞬间时，剩余反应物和产物的同位素组成可以用下面的方程来描述：

$$\frac{R_r}{R_r^0}=\frac{1000+\delta_r}{1000+\delta_r^0}=F^{\frac{1}{\alpha'}-1} \tag{6.58}$$

$$\frac{R_p}{R_r^0}=\frac{1000+\delta_p}{1000+\delta_r^0}=\frac{1}{\alpha'}F^{\frac{1}{\alpha'}-1} \tag{6.59}$$

如果产物不断积聚，用$\bar{R}_p$表示某个时间之前所形成的全部产物的同位素平均比值，那么

$$\frac{\bar{R}_p}{R_r^0}=\frac{1000+\bar{\delta}_p}{1000+\delta_r^0}=\frac{1-F^{\frac{1}{\alpha'}}}{1-F} \tag{6.60}$$

这些式子是讨论同位素动力分馏性质的基本公式，文献中引用的另外一些关系式可以从上述公式中推导出来。

同位素生物分馏是一种特殊形式的动力分馏，它是通过生物的代谢作用使同位素发生分馏。凡是生物参与的反应都是不可逆的，如光合作用、呼吸作用和细菌的还原作用等，其结果是使轻同位素富集在生物作用的产物中。例如硫酸盐被细菌还原的反应

$$\begin{aligned} {}^{32}SO_4^{2-} &\xrightarrow{k_{32}} H_2{}^{32}S \\ {}^{34}SO_4^{2-} &\xrightarrow{k_{34}} H_2{}^{34}S \end{aligned} \tag{6.61}$$

$k_{32}>k_{34}$。根据实验测定，室温下$\alpha'=k_{32}/k_{34}=1.025$，说明在硫化物中富集$^{32}S$，而在剩余的硫酸盐中富集$^{34}S$。因此，生物成因的硫化物，$\delta^{34}S$值一般是低的。

在一个体系中，如果反应的产物与剩余反应物接触时间足够长的话，两者之间就会不断发生同位素交换反应，直至达到同位素平衡。即发生了动力分馏作用向平衡分馏作用转变的现象。平衡时，产物与反应物之间的分馏程度由平衡分馏系数α所决定。在自然界的许多场合下，实际观测到的同位素分馏很可能介子动力分馏与平衡分馏之间。

动力分馏系数随温度变化的一般关系式为：

$$\ln\alpha' \propto 1/T \tag{6.62}$$

(6.62) 式表明，温度升高，α'减小。另一方面，温度愈高，愈易于发生动力分馏作用向平衡分馏作用的转变。自然界的动力分馏主要发生在低温环境，特别是有生物参与的条件。

二、同位素交换反应中的动力学分馏

在同位素交换反应中，如果正向和逆向反应速度不等时，两种物质之间不会达到同位素平衡状态。这时，同样可以按照化学反应动力分馏的原理，来讨论同位素交换反应。

矿物形成后还有可能与周围介质（主要是流体）发生同位素交换作用。这种交换作用使矿物同位素组成发生的变化常常具有动力学分馏的性质。据实验研究，在某些情况下，同位素交换过程伴随着矿物晶体的溶解和再结晶作用；而在另外一些情况下没有发现有明显的晶体溶解和再结晶作用。在讨论后一种同位素交换作用性质时，可以认为同位素的交换速度受控于同位素粒子在矿物中的扩散速度。

同位素的扩散系数与温度及扩散活化能具有下列关系式：

$$\ln D=\ln D_0-\frac{Q}{RT} \tag{6.63}$$

式中D为扩散系数，决定于扩散粒子和介质的性质；D_0为扩散常数，与可能存在的扩散通道数目有关；Q为扩散活化能，与粒子的性质和扩散方式有关；活化能越高，同位素粒子越不易扩散。

据C. M. Graham(1981) 的研究，发现氢在绿帘石中的扩散比在黝帘石中快 2 个数量级，比在白云母中快 4 个数量级；白云母中氢同位素的扩散比氧同位素扩散约快5个数量级。并且还发现氢同位素的扩散主要是平行于云母层，具有方向性；而在绿帘石、黝帘石中的氢同位素扩散不具有方向性。这些研究证明，这三类矿物保持氢同位素的能力按下列顺序依次下降：白云母＞黝帘石＞绿帘石。矿物颗粒的大小对其保持同位素组成的能力影响很大，例如，在400℃的热液中半径10mm的白云母与热液完成95％氢同位素交换的时间约为10^5a，而半径为1mm的白云母所需时间只有几百年。

据B. J. Giletti等（1975）的研究，在金云母中氧同位素扩散主要是垂直云母层进行的，与氢同位素的扩散方向正好相反。

矿物形成后由于同位素交换普遍存在和不同矿物的同位素扩散性质不同，所以在侵入岩和变质岩中往往有些矿物对不能保持同位素平衡。另外，实验数据表明，水的存在可以使氧同位素扩散快几个数量级。因此，如果在一次侵位和变质事件后，岩体迅速冷却或在缓慢冷却过程的初期就失去水，这都有利于把矿物的同位素组成“冻结”在高温阶段，减少或消除由于同位素扩散交换而引起的动力分馏效应。

第七章　氢、氧同位素地球化学

氢和氧在地壳中的丰度分别为0.14%和46.6%。地壳主要是由含氧硅酸盐和铝硅酸盐组成，含氧矿物分布相当广泛，而氢仅存在于一些含水矿物中。所以氧同位素地球化学的研究资料较氢更为丰富，应用也较普遍。就水圈来说，主要由氢和氧组成。大气圈中氧的体积约占21%，氢的含量较低，但以水蒸汽出现的氢和氧在水循环中很重要。生物圈中氢和氧参与了动植物的生命活动。因此，研究自然界特别是地质体中的氢、氧同位素的分布及其变化规律，对探讨地质作用的特点和矿床成因具有重要意义。

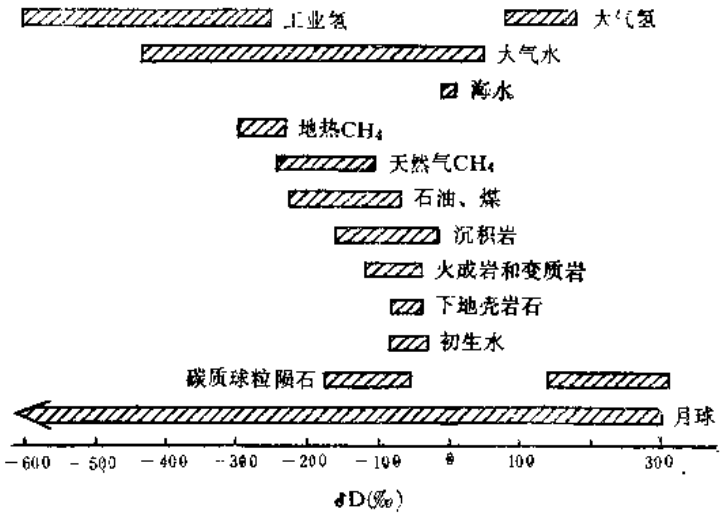


图 7.1　天然含氢物质的δD值

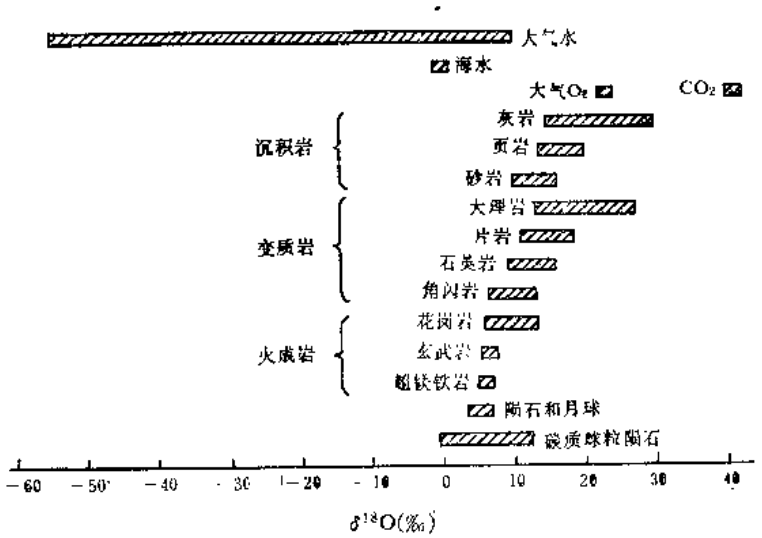


图 7.2　天然含氧物质的$\delta^{18}O$值

自然界氢的同位素丰度为(%)：$^{1}H=99.985$，$^{2}H(D)=0.015$。δD值的变化范围很大，如图7.1所示。

从图7.1看出，地球上氢的变化范围约达700‰，即由最重的大气氢+180‰到最轻的雨水氢−500‰。月球上变化更大。

氧同位素的丰度分别为$^{16}O=99.762\%$，$^{17}O=0.038\%$，$^{18}O=0.200\%$。$\delta^{18}O$值的变化范围较氢小，如图7.2。

从图7.2看出，氧的变化幅度可达100‰，大气CO_2中的氧最重，$\delta^{18}O$为+41‰；雨水（极地粒雪）中的氧最轻，$\delta^{18}O$为−55‰。

天然物质中氢和氧的同位素组成分别用δD和$\delta^{18}O$表示：

$$\delta D(‰)=\frac{(D/H)_{样品}-(D/H)_{标准}}{(D/H)_{标准}}\times 1000 \qquad (7.1)$$

$$\delta^{18}O(‰)=\frac{(^{18}O/^{16}O)_{样品}-(^{18}O/^{16}O)_{标准}}{(^{18}O/^{16}O)_{标准}}\times 1000 \qquad (7.2)$$

二者均采用SMOW作为标准。在碳酸盐的氧同位素分析中也常用PDB作为标准。

第一节　氢、氧同位素的分馏机理

一、氢同位素

1．平衡分馏

根据对含OH矿物—水体系的氢同位素分馏实验测定，云母类、角闪石与水的氢同位素分馏方程如下（T. Suzuoki等，1976）：

$$1000\ln\alpha_{白云母-水}=-22.1\times 10^{6}T^{-2}+19.1 \qquad (7.3)$$

$$1000\ln\alpha_{黑云母-水}=-21.3\times 10^{6}T^{-2}-2.8 \qquad (7.4)$$

$$1000\ln\alpha_{角闪石-水}=-23.9\times 16^{6}T^{-2}+7.9 \qquad (7.5)$$

(7.3)−(7.5)式的温度范围是450—800℃。含水矿物与水之间的氢同位素分馏曲线如图7.3所示。从图7.3看出，在特定温度下，含水矿物中D含量由高到低的顺序是：白云母>金云母>角闪石>黑云母。实验和计算资料表明，在含水矿物与相同氢同位素组成的水平衡条件下，Al-OH键的矿物显著富集D，而Mg-OH键矿物所含D比Al-OH键矿物少6‰，Fe-OH键矿物所含D比Al-OH键矿物少70‰。这就是说，这些矿物间氢的分馏作用也是Al、Mg和Fe含量的函数。因此，T. Suzuoki(1976)得出一个云母和闪石类通用的矿物-水分馏函数方程，即：

$$1000\ln\alpha_{矿物-水}=-22.4\times 10^{6}T^{-2}+28.2+(2X_{Al}-4X_{Mg}-68X_{Fe}) \qquad (7.6)$$

式中X为六次配位的阳离子原子分数。

2．动力分馏

根据C. M. Graham(1980，1981)对云母、闪石、绿帘石、黝帘石、硬水铝石等矿物实验研究，表明这些含水矿物与水之间的氢同位素交换速度按下列顺序增加：白云母<角闪石<黑云母≤硬水铝石<黝帘石<绿帘石<水铝石。

绿帘石等含水矿物与水之间氢同位素的扩散常数D_0和扩散活化能Q如表7.1所示。

根据J. R. O'Neil等（1976）的实验研究，当粘土矿物颗粒小于44μm时，在100—200℃温度之间蒙脱石的交换速度比伊利石和高岭石快3—5倍。当温度低于100℃时，一般粘土矿物与水的交换速度很慢，难以进行模拟实验。因此，更多的是通过自然界的一些实例进行观察。例如，在美国中生代和第三纪的斑岩铜矿床中发育有热液高岭石，其在低温下没有明显的氢同位素交换。

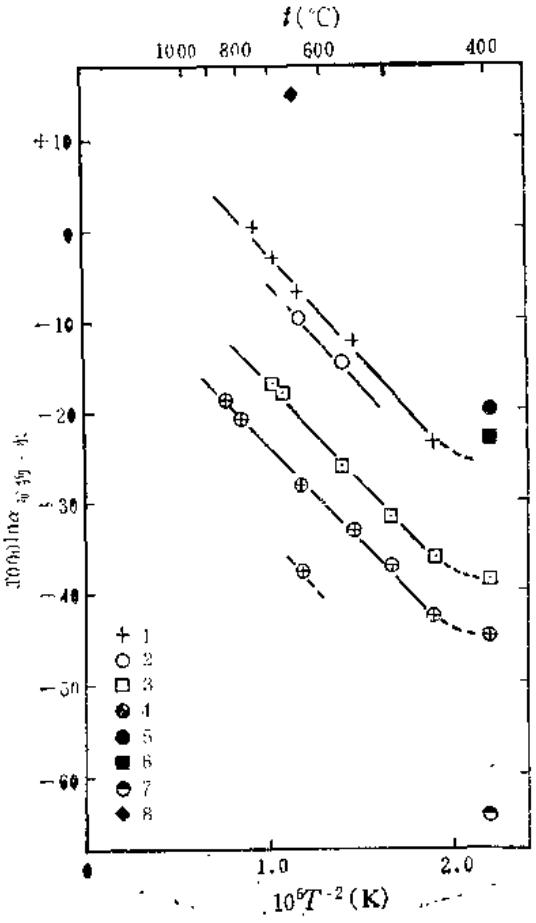


图 7.3 氢同位素分馏曲线图
（据T. Suzuoki, 1979）
1.白云母—水 2.金云母—水 3.角闪石—水
4.黑云母—水 5.蛇纹石—水 6.高岭石—水
7.水铝石—水 8.锂云母—水

二、氧同位素

1．平衡分馏

许多学者对含氧矿物与水之间的氧同位素交换平衡分馏进行了实验研究。其分馏方程如表7.2所示。分馏曲线如图7.4。

2．动力分馏

B. J. Giletti等（1975）根据实验数据估算了不同温度下长石与热液达到同位素平衡的时间与粒级大小的关系。研究表明，当长石粒级小于10μm时，只要温度超过300℃，那么在500年之内仅根据扩散作用，长石就能与介质水达到完全的同位素交换平衡。因此，一般情况下不宜选用长石来计算同位素平衡温度。

粘土矿物埃洛石结构中存在层间水，其与介质水的同位素交换速度非常快，在几天甚至几小时内就能达到同位素平衡。因此，埃洛石层间水的同位素组成一般没有地质意义。其它粘土矿物的氧同位素交换速度是比较慢的。据实验研究，在100℃以下，经过两年，高岭石与水之间没有明显的氧同位素交换。

表 7.1 含水矿物与水之间氢同位素的扩散常数和扩散活化能
（据C. M. Graham）

矿物	温度范围(℃)	D_0	Q(KJ/mol)
绿帘石	200—380	7.37	132.6
绿帘石	450—650	0.88	50.2
褐帘石	350—650	2.58	107.1
黝帘石	280—550	−0.51	67.4
白云母	450—750	0.71	110.0
角闪石	400—670	0.91	102.1

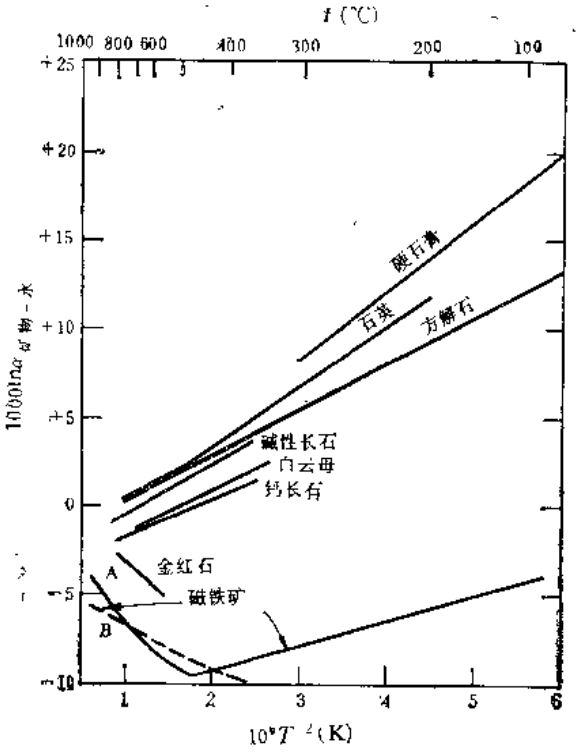


图 7.4 矿物—水之间的氧同位素分馏曲线

(A线据J. R. O'Neil等，1964；B线据J. Hoefs, 1973；其余据H. P. Taylor等，1974)

表 7.2 矿物—水之间的氧同位素分馏

矿物	关系式	温度范围(℃)	资料来源
石英	$1000\ln\alpha = 3.38\times10^{6}T^{-2} - 2.90$	200—500	R.N.Clayton等(1972)
石英	$1000\ln\alpha = 2.51\times10^{6}T^{-2} - 1.46$	500—750	同上
石英	$1000\ln\alpha = 4.10\times10^{6}T^{-2} - 3.70$	500—800	Y.Bottinga等(1973)
燧石	$1000\ln\alpha = 3.09\times10^{6}T^{-2} - 3.29$		L.P.Knauth等(1976)
白云母	$1000\ln\alpha = 2.38\times10^{6}T^{-2} - 3.89$	350—650	J.R.O'Neil等(1969)
白云母	$1000\ln\alpha = 1.90\times10^{6}T^{-2} - 3.10$	500—800	Y.Bottinga等(1973)
碱性长石	$1000\ln\alpha = 2.91\times10^{6}T^{-2} - 3.41$	350—800	J.R.O'Neil等(1969)
钙长石	$1000\ln\alpha = 2.15\times10^{6}T^{-2} - 3.82$	350—800	同上
方解石	$1000\ln\alpha = 2.78\times10^{6}T^{-2} - 2.89$	0—800	同上
白云石	$1000\ln\alpha = 3.2\times10^{6}T^{-2} - 2.0$	300—510	D.A.Northrop等(1966)
金红石	$1000\ln\alpha = -4.1\times10^{6}T^{-2} + 0.96$	575—775	S.K.Addy等(1974)
硬石膏	$1000\ln\alpha = 3.88\times10^{6}T^{-2} - 2.90$	100—500	M.R.Lloyd等(1968)
重晶石	$1000\ln\alpha = 3.01\times10^{6}T^{-2} - 7.3$	110—350	M.Kusakabe等(1977)
黑钨矿	$1000\ln\alpha = 3.0\times10^{6}T^{-2} - 9.9$		G.P.Landis等(1974)
磁铁矿	$1000\ln\alpha = -1.60\times10^{6}T^{-2} - 3.61$	700—800	A.T.Anderson等(1971)
磁铁矿	$1000\ln\alpha = -1.47\times10^{6}T^{-2} - 3.70$	500—800	Y.Bottinga等(1973)
赤铁矿	$1000\ln\alpha = 0.75\times10^{6}T^{-2} - 8.0$	<400	J.R.O'Neil等(1966)

第二节　陨石和月岩的氢、氧同位素组成

一、陨石

目前有关陨石中氢同位素的研究资料比较少。G. Boato(1954)曾对在180℃ 时从碳质球粒陨石中提取出的水进行了D/H比值分析，其结果落在地球 δD 值变化范围之内。而对高于180℃时从陨石获得的水来说，D/H比值变化更大。经校正后，陨石水的 δD 在－154—＋270‰之间；而碳质球粒陨石的δD 变化范围为－13.0—＋35.8‰。

陨石中氢同位素研究的困难在于，对氢在陨石中的存在状态至今还不很清楚；有些氢可能结合在碳氢化合物中，有些可能呈含水硅酸盐存在。

陨石的氧同位素组成随其中主要矿物不同而异。石陨石中共生矿物的$\delta^{18}O$ 按下列顺序增加：橄榄石、辉石、斜长石、氧化硅。如图7.5。

从图7.5明显看出，石陨石中游离SiO_2最富^{18}O，而橄榄石中^{18}O最贫；并且不同陨石中斜长石与辉石之间的分馏很近似，仅相差0.2—1.0‰。

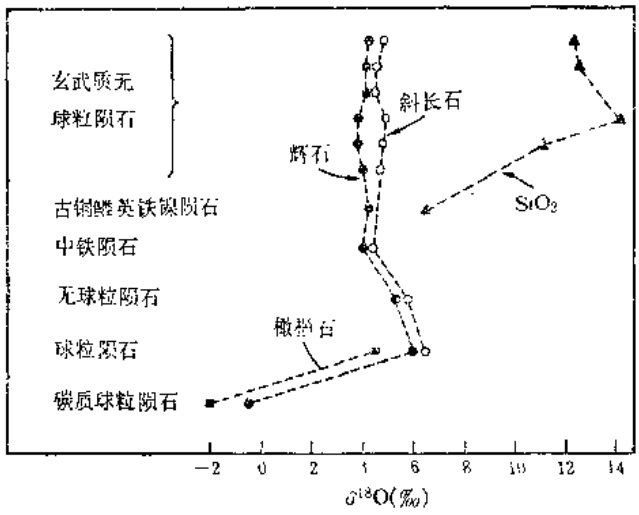


图 7.5　陨石中共生矿物的氧同位素组成
（据H. P. Taylor等，1965）

由于陨石的矿物组成不同，所以根据其氧同位素组成，将球粒陨石分为三组：

（1）橄榄石—古铜辉石组，$\delta^{18}O$平均为＋5.0‰；

（2）橄榄石—紫苏辉石组，$\delta^{18}O$平均为＋5.5‰；

（3）顽火辉石组，$\delta^{18}O$平均为6.0‰。

由此可看出，球粒陨石的$\delta^{18}O$变化范围很小。因此，认为球粒陨石是由较均匀的原始物质组成的，而且形成之后没有遭受引起氧同位素交换分馏的变质过程。

碳质球粒陨石的$\delta^{18}O$变化范围比无球粒陨石和普通球粒陨石大；而且从Ⅰ型碳质球粒陨石到Ⅱ型以至Ⅲ型，$\delta^{18}O$依次减少。如图7.6。另外，碳质球粒陨石的$\delta^{18}O$与C 含量之间显示正相关关系。如图7.7，其$\delta^{13}C$为－18.8—－3.7‰。

根据碳质球粒陨石和普通球粒陨石的$\delta^{18}O$差别大，推断碳质球粒陨石不是由于橄榄石—

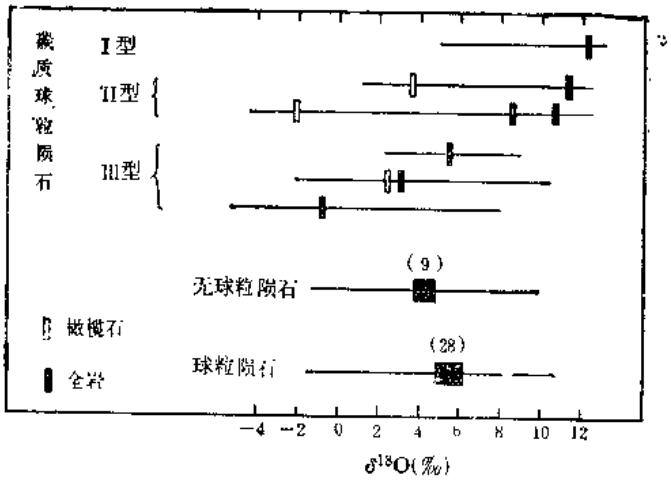


图 7.6 陨石全岩和碳质球粒陨石中橄榄石的$\delta^{18}O$值
(据H. P. Taylor等，1965) 括号中数字为样品数

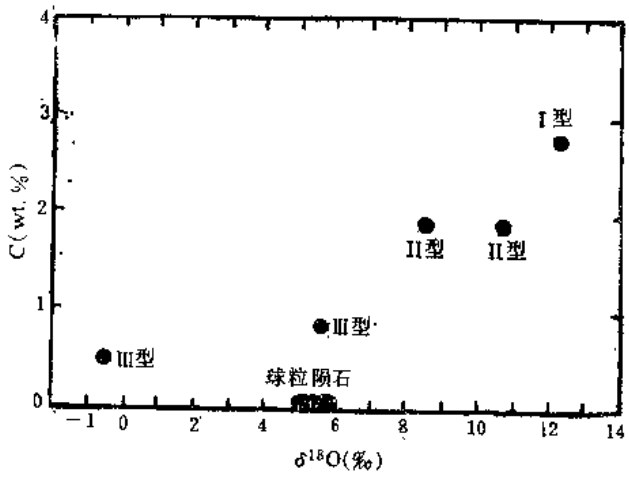


图 7.7 碳质球粒陨石的$\delta^{18}O$与其C含量关系
(据H. P. Taylor等，1965)

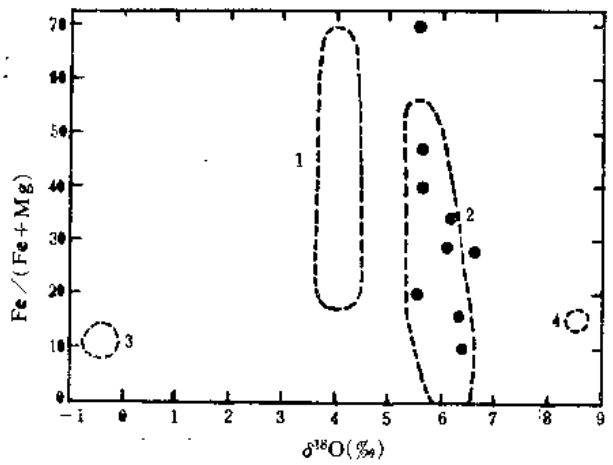


图 7.8 陨石和地球岩石的$\delta^{18}O$对比
(据H. P. Taylor等，1965)
1,2虚线分别表示无球粒陨石和球粒陨石
3,4虚线分别表示碳质球粒陨石和橄辉无球粒陨石 黑圆点表示地球岩石中的辉石

紫苏辉石球粒陨石或橄榄石—古铜辉石球粒陨石的低温热水蚀变所产生，而是陨石物质的机械混合物。

陨石的$\delta^{18}O$与地球岩石对比，首先后者辉石的$\delta^{18}O$更接近球粒陨石，如图7.8。其次，地球辉长岩中斜长石比陨石的斜长石富$\delta^{18}O$约1.5—3.0‰。

从全岩来说，地球辉长岩和玄武岩的$\delta^{18}O$相同，比地球超镁铁质岩石富$\delta^{18}O$约1—2‰；而玄武质无球粒陨石比球粒陨石或地球岩石的$\delta^{18}O$均低。如图7.9。因此，有人认为，玄武质无球粒陨石不是由球粒陨石或与超镁铁质岩石成分相似的物质形成。陨石的$\delta^{18}O$值特征反映了太阳系星云中氧同位素组成的多源性和不均一性。

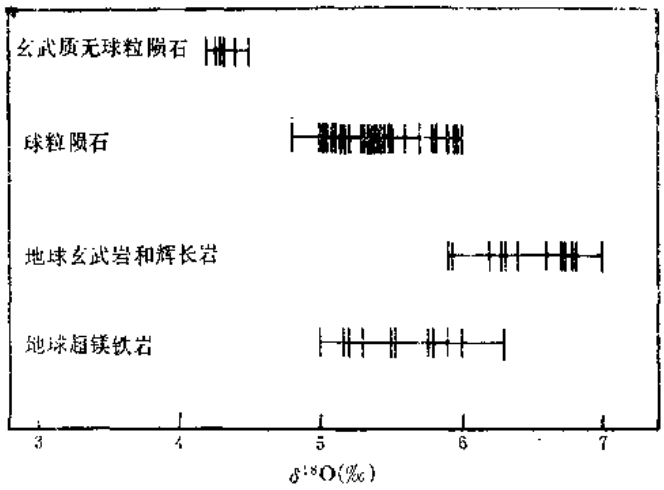


图 7.9 陨石与地球岩石的$\delta^{18}O$对比
(据H. P. Taylor等，1965)

二、月岩

月球表面存在有三种不同类型的物质：①各种结晶岩石；②陨石冲击而形成的角砾状岩石；③颗粒小于1 mm的细粒或月壤。

月岩δD的变化范围为−917—+303‰，其上下限大大地超出地球物质的δD。异常高的δD正值见于结晶岩中，很可能有一部分氘是核散裂反应的产物。月球土壤和角砾岩含较多的氢，大部分以H_2形式出现，少量呈H_2O状态存在；这类氢主要来自太阳风，贫氘，如在静海月岩样品中，H_2中δD为−712—−912‰，H_2O中δD为−275—−870‰。

月岩中$\delta^{18}O$的变化范围很小，为5.5—6.3‰；其中单矿物的$\delta^{18}O$按下列顺序递增，钛铁矿（3.8—4.5‰）、橄榄石（4.9—5.3‰）、辉石(5.3—6.1‰)、斜长石（5.8—6.4‰）。根据共生矿物对之间的同位素平衡分馏，计算出月球岩石的结晶温度为1070—1120℃。月壤的$\delta^{18}O$值较月岩高，达7.3‰，可能是由于重粒子和太阳风轰击，使^{16}O优先逸散所造成。

第三节 天然水的氢、氧同位素组成

水是氢和氧的重要化合物。在几乎所有的地质作用中它都是一种非常重要的组成部分。因此，研究水的氢、氧同位素组成及其变化，对于阐明地质作用的特征具有重要意义。

一、大气水

大气水，又称雨水，是指经过蒸发、凝聚和降落过程，即参与大气循环的水。它包括水蒸气、云雾、雪、冰、河水、湖水和大部分低温地下水。雨水可以渗入下伏岩石，出现于岩石圈的不同深度。

1．大气水同位素组成的基本特点。大气水的同位素组成变化很大，δD 的变化范围为 $+50$——$-500‰$，$\delta^{18}O$为$+10$——$-55‰$。一般来说，大气水比海水贫 D 和 ^{18}O，δ 值多为负值。

大气水同位素组成的一个重要特点是呈现有规律的变化，重同位素的亏损程度从现象上看与纬度、海拔、离海岸距离、季节和降水量等地理因素有关：①纬度效应，赤道地区雨水的δD和$\delta^{18}O$值较接近于 0‰，从低纬度向高纬度，重同位素逐渐减少。例如，北美大陆的纬度效应对于$\delta^{18}O$约为每度0.5‰(Y. Yurtsever, 1975)；我国广州、武汉和北京的1980年雨水年平均δD值分别为-29、-50和$-57‰$；②大陆效应，自海岸线向大陆内部，δD和$\delta^{18}O$值均减小。如广州、昆明和拉萨的年平均δD值分别为-29、-76和$-131‰$（郑淑蕙等，1982)；③海拔效应，随海拔的升高，雨水的δD和 $\delta^{18}O$ 降低。海拔效应的大小取决于当地气候和地形，通常的变化梯度是，1.2—4‰(δD)/100m 和 0.15—0.5‰($\delta^{18}O$)/100m。于津生等（1980）研究了西藏东部大气水的同位素组成，结果表明海拔每升高100m，δD和$\delta^{18}O$分别降低2.6‰和0.31‰；珠穆朗玛峰北坳营地（7050m)和峰顶(8848m)的新鲜雪样之δD分别为-127.8和$-208.8‰$，$\delta^{18}O$分别为-18.14和$-25.76‰$（中国科学院等，1978)；④季节效应，冬季雨水相对于夏季亏损重同位素；⑤降水量效应，随降水量的增大，其重同位素含量减少。这种现象在大多数热带和中纬度地区（特别是夏季）最显著。

大气水同位素组成的另一个重要特点是δD与$\delta^{18}O$值之间有明显的线性关系(H. Craig, 1961)：

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 10 \tag{7.7}$$

这个方程称为雨水线方程。如图7.10所示。

必须指出，在不同地区，雨水的 δD 与 $\delta^{18}O$ 之关系往往与上述雨水线方程有偏离。例如，北美大陆八个台站雨水的关系式为 $\delta D = 7.95\delta^{18}O + 6.03$(Y. Yurtsever, 1975)；我国八个城市雨水的线性方程为$\delta D = 7.9\delta^{18}O + 8.2$（郑淑蕙等，1982)。在干旱和热带地区，雨水的$\delta D$与$\delta^{18}O$之间线性关系的斜率小于 8，如15个热带海岛台站雨水的线性方程为$\delta D = 6.17\delta^{18}O + 3.97$（Y. Yurtsever, 1975)。图7.10中也表示了封闭盆地和东非某些湖泊和河流中的水样，它们的同位素组成也偏离了雨水线。

2．影响大气水同位素组成的因素。上述的大气水同位素组成特点反映了许多复杂因素。其中最基本的原因是蒸发与凝聚作用的同位素分馏。蒸发与凝聚是一种相平衡过程。当水蒸发时，由于较重同位素分子（$HD^{16}O$ 和 $H_2{}^{18}O$）的零点能和饱和蒸气压较轻同位素分子（$H_2{}^{16}O$）的要小，所以较轻的水分子优先富集在蒸气相中。令平衡时的分馏系数为：

$$\alpha = R_{水}/R_{汽} = (\delta_{水} + 10^3)/(\delta_{汽} + 10^3) \tag{7.8}$$

显然，在低于等压点时，$\alpha > 1$。例如25℃时，水在平衡条件下蒸发的分馏系数是：$\alpha_{D/H} = 1.074$和$\alpha_{18/16} = 1.0092$。因而水蒸气相对于液体水富集H和^{16}O。当水从海洋表面蒸发时，假定温度为25℃，那么由分馏系数推知，海洋上空与海水平衡之蒸汽的δD和$\delta^{18}O$值分别为

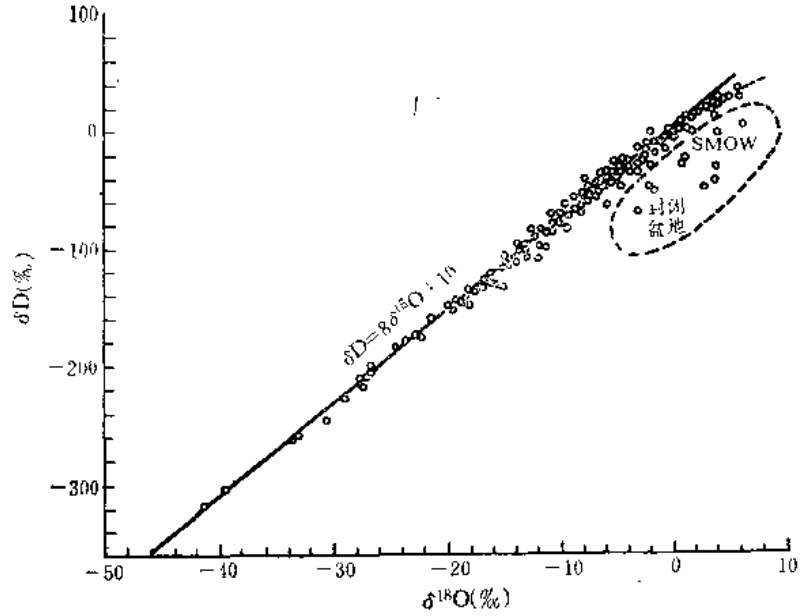


图 7.10 大气水中δD-$\delta^{18}O$关系图
(据H. Craig, 1961)

−69‰和−9‰。事实上，自然界蒸发作用多半发生在非平衡条件下（相对湿度大大小于100%），所以海洋上方水蒸气的实际同位素组成要比平衡值更亏损D和^{18}O，例如太平洋范围上空水蒸气的$\delta^{18}O$值为−10.5—−14‰。

反过来，当云中的水蒸气冷凝形成雨滴时，液相中富集D和^{18}O，因此最初形成的雨滴之同位素组成较接近于海水。若海洋上空蒸气团的起始同位素组成$\delta D=-94‰$和$\delta^{18}O=-13‰$，由于凝聚作用总是发生在平衡条件下（相对湿度接近100%），故25℃时形成的雨水$\delta D=-27‰$、$\delta^{18}O=-4‰$。以后随降雨过程的不断进行，剩余蒸气中愈来愈亏损D和^{18}O，其雨水或雪的δ值也陆续变得更低。图7.11示意了这种关系。

水蒸气的凝聚作用及随后降水过程中汽相和凝聚相的同位素组成变化，是遵循瑞利分馏方程的：

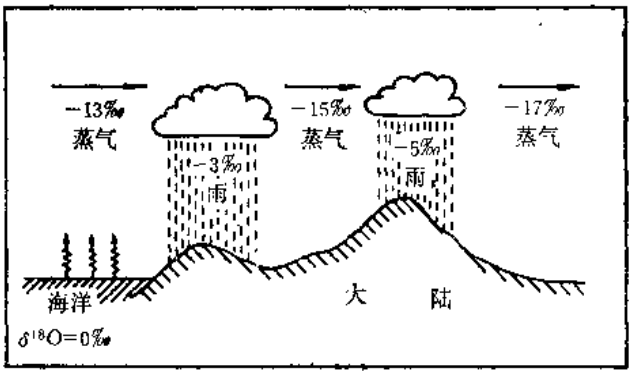


图 7.11 大气水循环中同位素分馏示意图
(据U. Siegenthaler, 1979)

$$\delta_{汽}=(\delta^0_{汽}+1000)f^{\alpha-1}-1000 \tag{7.9}$$

$$\delta_{水}=(\delta_{汽}+1000)\alpha-1000=(\delta^0_{汽}+1000)\alpha f^{\alpha-1}-1000 \tag{7.10}$$

式中，$\delta^0_{汽}$是水蒸气的起始同位素组成（δD或δ^{18}O），$\delta_{汽}$和$\delta_{水}$分别是剩余蒸气和与其平衡的雨或雪之同位素组成，f是剩余蒸气分数。当δ‰≪1时，上述方程可写成近似式：

$$\delta_{汽}=\delta^0_{汽}+10^3(\alpha-1)\ln f \tag{7.11}$$

$$\delta_{水}=\delta_{汽}+10^3\ln\alpha=\delta^0_{汽}+10^3(\alpha-1)(1+\ln f) \tag{7.12}$$

这样，只要知道了$\delta^0_{汽}$和温度，就能绘制出连续降水过程中蒸气和凝聚物的δ值随时间或f减小的变化曲线，如图7.12。考虑到降水过程中温度不断降低，因而雨水与蒸气的分馏程度（α）逐渐增大，图7.12中也表示了这种关系。

由上述可知，在水从海洋蒸发，接着蒸气又从云中凝聚成雨的过程中，同位素分馏结果使大气水比海水亏损D和^{18}O。

瑞利分馏决定了大气水同位素组成的基本特点，而分馏程度又取决于气温。由于雨和雪的形成是冷却过程，随后的凝聚又总是发生在比前面较低的温度下，所以纬度、大陆、海拔和季节效应也是受温度制约的。

有些大气水的δD—δ^{18}O关系偏离正常雨水线，这往往是干燥气候下的特点。任何自由蒸发过程都是受动力学效应支配的，动力分馏对^{18}O/^{16}O的影响比对D/H更强烈，因此引起的偏离都是趋向于δ^{18}O较大的一边（见图7.10）。蒸发作用使湖水和其他封闭水体富重同位素。例如，在撒哈拉沙漠，雨水的δD和δ^{18}O分别为+129‰和+31‰。同样，海水蒸发的动力分馏使雨水线并不通过标准平均大洋水（SMOW）同位素组成的点。自然界最富轻同位素的水是南极冰融水，其δD=−428.5‰，δ^{18}O=−55.5‰。对流圈上层的巨大云系中也是亏损重同位素的，如在5×10^4Pa气压的高空处δD值低达−500‰，如此低的δD值只有在冰雹中才能记录到。

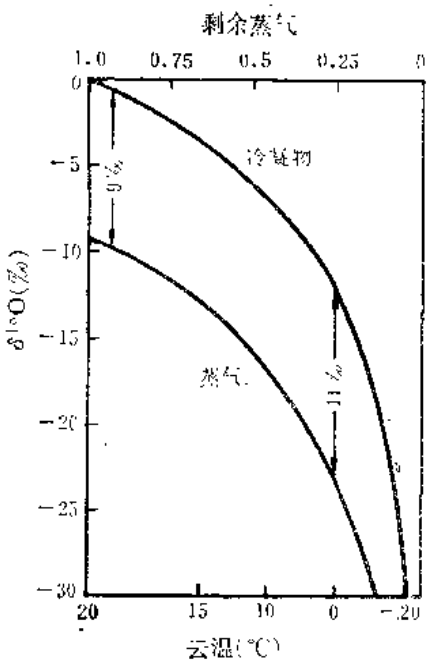


图 7.12 大气水过程的瑞利分馏
（据W.Dansgaard, 1964，经修改）

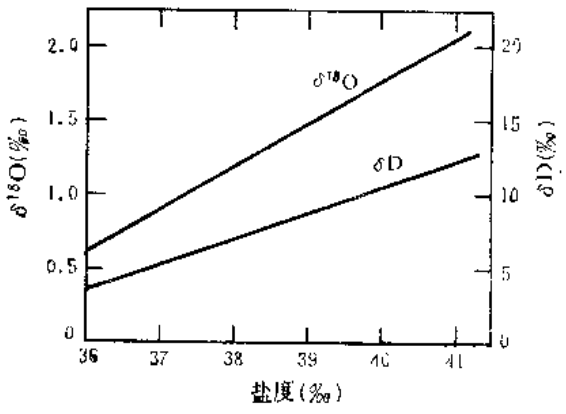


图 7.13 红海海水δD、δ^{18}O与盐度的关系
（据H.Craig, 1966）

二、海水

海水中溶解物质的总浓度平均为3.5%，强烈蒸发的封闭海盆中可达4%以上。

现代海水的$\delta^{18}O$和δD值接近于零，变化范围很窄。引起海水同位素组成变化的主要原因是蒸发作用和冰融水的稀释作用。

蒸发作用使轻同位素优先进入汽相，剩下的水变重。这种变化在表层海水中较为显著。大洋表面水的δD与$\delta^{18}O$之间的关系为：$\delta D = M\delta^{18}O$，直线斜率M随某一地区蒸发量与降水量之比的增大而减小，如在北太平洋M是7.5，北大西洋是6.5，红海是6.0。

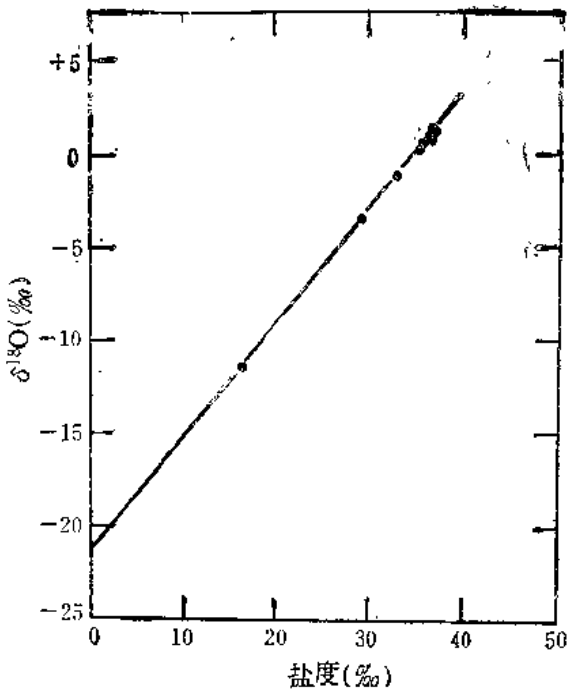


图 7.14 北大西洋表面水$\delta^{18}O$与盐度的关系
(据H. Craig等，1965)

蒸发作用不仅影响了表层海水的同位素组成，而且也增加其盐度，因此，δ值与盐度之间存在正相关关系，如图7.13所示。红海深部水、中间水和表层水的盐度自36‰变化至41‰，相应地，δD从4‰上升到11‰，$\delta^{18}O$由0.6‰到1.9‰；直线的斜率分别为1.72和0.29。

在高纬度地区，表层海水的$\delta^{18}O$和盐度由于冰雪融化水的混入而降低。如图7.14，表示北大西洋表层海水与盐度之间的线性关系：

$$\delta^{18}O = 0.61s - 21.2 \qquad (7.13)$$

式中s为盐度（‰）。假定混入淡水的盐度是1‰，则可计算出其$\delta^{18}O$值为−20.6‰。

显生宙海水的同位素组成与冰川规模有关系。根据推算，δD和$\delta^{18}O$值的波动范围分别约为0±10‰和0±1‰。

对前寒武纪海水同位素组成的估计有两种观点：①类似于现代海水（L. P. Knauth等，1976，1978）；②不同于显生宙海水，R. H. Becker等(1976)估计2200Ma前海水$\delta^{18}O$很可能为−3.5‰或更低；E. C. Perry（1980）推算出太古代海水的$\delta^{18}O$为−18‰左右。

三、地热水、热卤水

对许多地热区的热水和蒸气的稳定同位素研究表明，这些地热水基本上都来源于地区性的大气水。图7.15表示一些中性到弱碱性地热水和蒸气中的同位素组成。

从图7.15可见，在每个地热田内，热水的δD值几乎是恒定的，与当地大气水的δD值一致；而$\delta^{18}O$则比大气水有所增高。这是由于再循环大气水与硅酸盐和碳酸盐围岩进行氧同位素交换的结果。氧同位素的漂移取决于热水温度、围岩的$\delta^{18}O$值、水/岩比值和热水在贮库中逗留时间。比如，新西兰Wairakei地热田的水，$\delta^{18}O$漂移不到1‰，而美国Salton湖地热水的$\delta^{18}O$漂移达15‰。前者位于火山岩区，岩石伴有热液蚀变，意味着水/岩石比值大；后者的蓄水层为富含^{18}O的沉积物，水温超过300℃，交换时水与岩石大体上是等量的。

有一些地热水(特别是酸性热泉)的δD和$\delta^{18}O$都高于大气水，如美国黄石公园，Lassen

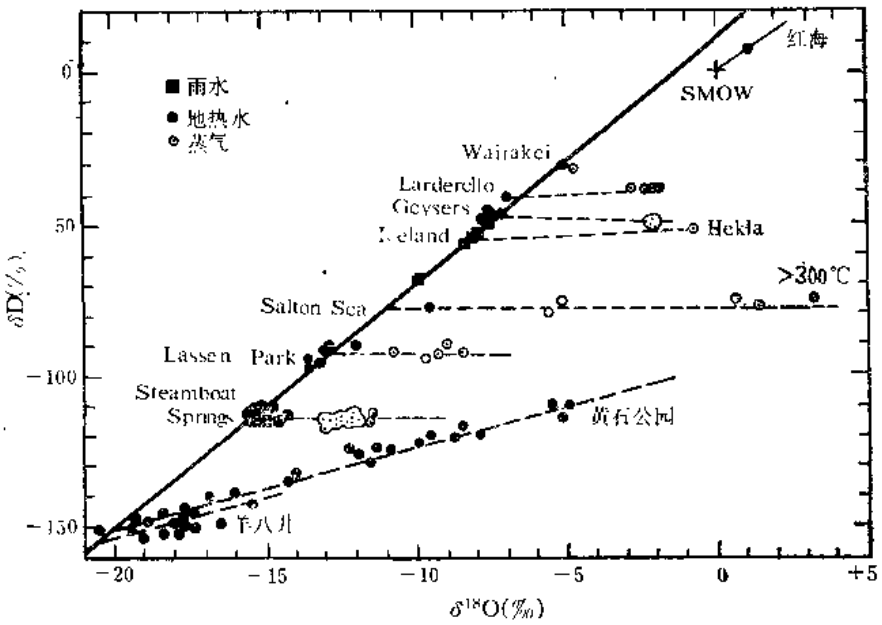


图 7.15 某些地热水和蒸气的同位素组成

(据H. Craig, 1966；经补充)

公园和间歇泉等。每个热田内热水的同位素组成大致沿斜率为 3 的直线分布，这可能是由于70—90℃时蒸气的不平衡蒸发作用所造成。西藏羊八井地热水的$\delta D=-140--153‰$，$\delta^{18}O=-15.6--20.6‰$，基本上也是沿斜率等于 3 的直线分布，推测这些热水是由较远地方的冰雪融水补给的（郑淑蕙等，1982)。

另有一些地热水来源于海水或同生水，但它们的同位素组成由于雨水的稀释、与岩石的交换或者薄膜渗滤作用而发生改变。除了$\delta^{18}O$有较大的升高外，δD值也有明显的变化。如日本沿海的地热水是海水与当地雨水的混合物。

热卤水是富含金属物质的高盐度热水溶液，六十年代初在美国加利福尼亚 Salton湖和红海发现了正在沉淀金属矿物的成矿热卤水。它们是大气水或海水成因的。

Salton湖热卤水发现于1400m以下的Salton凹槽中，钻井底部温度达340℃。当地雨水的δD为$-75--80‰$，$\delta^{18}O$约为$-9.5‰$。热卤水的δD与当地雨水一致，$\delta^{18}O$ 值随深度或卤水温度逐渐增至3.3‰。

红海热卤水位于红海中央裂谷的几个深海渊中，卤水池内温度60℃，且有高达104℃的活动卤水注入。热卤水的δD和$\delta^{18}O$平均值分别为7.5‰和1.21‰，恰好落在代表红海海水同位素组成范围的直线（$\delta D=6\delta^{18}O$）上，见图7.15。说明水源来自红海海水。

四、岩浆水

指岩浆中的水或由岩浆派生的水。在岩浆熔融体的气相和液相中，水是主要组分。在高达数千巴的压力下，硅酸盐熔浆中水的重量可达5%，相当于大约 30% 的摩尔浓度。人们无法取得岩浆水的样品，因此，只能根据火成岩及其矿物的同位素组成来估算岩浆水的δD和$\delta^{18}O$值；或者根据火成岩矿物中包裹体的δD值来推断岩浆水的同位素组成。

岩浆岩大多形成于600—1100℃，高温下矿物与岩浆水之间的平衡分馏系数很小。一般火山岩和深成岩的同位素组成非常接近，变化范围窄，大体上与岩浆水的同位素组成一

致。目前认为正常岩浆水的δD为－40——85‰，δ^{18}为5.5—9.5‰，这些值可以理解为，在T≥600℃下与正常火成岩或岩浆处于平衡交换时水流体的同位素组成。

硅酸盐矿物中包裹体水的$\delta^{18}O$值由于与主矿物发生同位素交换而变化，因而通常只测定其包裹体的δD，如橄榄岩结核中包裹体水的δD值为－85‰左右(Y. Kuroda 等，1977)，大洋中脊玄武岩中原生水的δD值为－75——84‰（H. Craig等，1976)。某些闪锌矿中包裹体水的$\delta^{18}O$值为5.8—6.2‰，很可能代表岩浆水的原始同位素组成。有时，火山气体也反映一些岩浆水的同位素组成。例如，冰岛Surtsey火山喷气孔中水汽的δD值为－50——53‰（B. Arnason等，1968)，夏威夷海底高压下喷发的年轻玄武岩流玻璃质边缘中水的δD为－60‰(J. G. Moore, 1970)。

五、变质水

通常是指区域变质作用时存在于岩石孔隙中或与岩石伴生的水。它的同位素组成只能通过矿物中包裹体的测定和同位素平衡计算的办法间接推算出。在300—600℃变质温度条件下，变质水的$\delta D=-20——65‰$，$\delta^{18}O=5—25‰$。

变质水的同位素组成主要受原岩性质和变质温度所控制。而变质岩的原岩包括各种沉积岩和火成岩，它们的$\delta^{18}O$值范围变化很大，变质水的氧同位素组成继承了这一特点。在同样的变质条件下，副变质岩中的变质水比正变质岩中的水富含^{18}O。

第四节　不同类型岩石中的氢、氧同位素组成

一、火成岩

火成岩中的氢主要存在于角闪石和云母内。测定结果表明，火成岩含羟基矿物的δD值为－30——180‰，变化范围宽广，但绝大多数为－50——90‰，与岩石类型及其成因没有明确的联系。白云母和金云母的δD经常高于－50‰。另外，有相当数量的含水矿物，δD值低于－100‰，这表明岩浆中的水未饱和，或者反映岩石（主要是浅成岩）与地下水的相互作用。

据I. Friedman(1958, 1967, 1975）的研究，夏威夷火山口喷发的玄武质浮岩样品中水的δD为－55——91‰，黑曜岩（含水量0.07—0.31%）中水的δD为－93——155‰，与其共存的珍珠岩（含水量2.0—3.8%）中水的δD为－73——208‰。发现后者的δD比当地雨水低约50‰。因此，认为珍珠岩是由于黑曜岩的次生水化作用而形成。

火成岩的氧同位素组成因岩石类型不同而异。就其总的变化范围来说，$\delta^{18}O$为5—13‰。其变化趋势是，从超基性岩到酸性岩$\delta^{18}O$值明显增高，如图7.16。

超镁铁岩的氧同位素组成与球粒陨石基本相近，大多数$\delta^{18}O$值为5.0—6.0‰，少数可达7.0‰。这表明上地幔的氧同位素组成是相对均匀的。

基性岩的$\delta^{18}O$值通常为5.3—7.4‰，这与玄武岩浆起源于上地幔的假设是一致的。从$\delta^{18}O$平均值来看，玄武岩为5.9‰，辉长岩为6.5‰，即喷出岩比深成岩亏损^{18}O。K. Kyser等（1978）的研究表明，大洋拉斑玄武岩比碱性玄武岩贫$\delta^{18}O$，前者为4.9—5.9‰，后者为5.8—7.5‰，说明上地幔中存在着同位素组成不同的源区。也有一些玄武岩的氧同位素组成是异常的，如冰岛大部分拉斑玄武岩的$\delta^{18}O$值为2.6—6.2‰；而意大利某些火山岩的$\delta^{18}O$为7.4—11.8‰，明显富^{18}O。

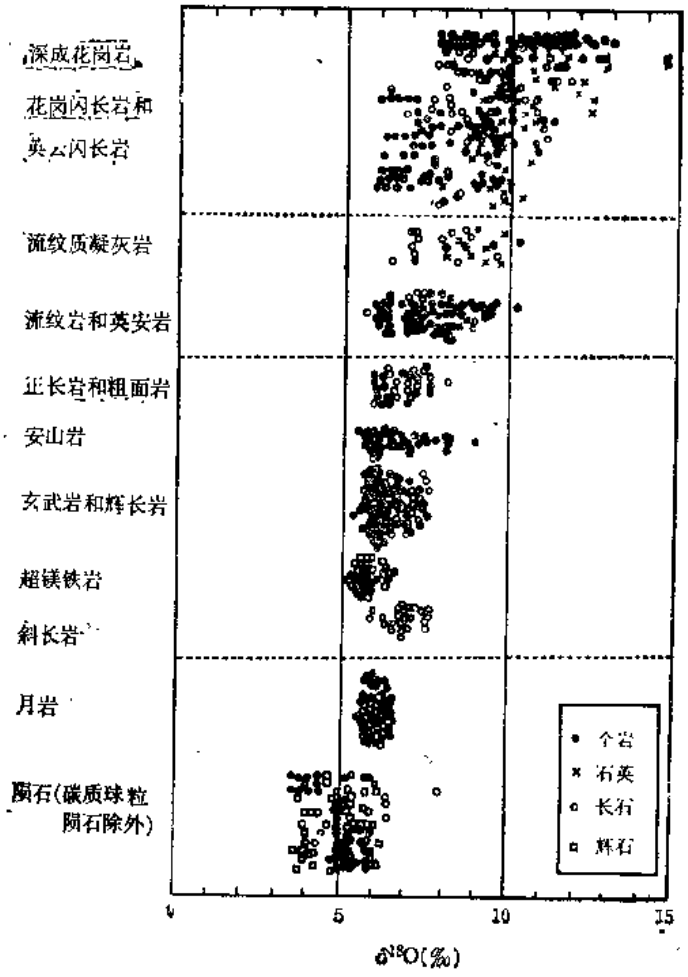


图 7.16 不同类型火成岩的$\delta^{18}O$值
(据H. P. Taylor, 1968, 经修改)

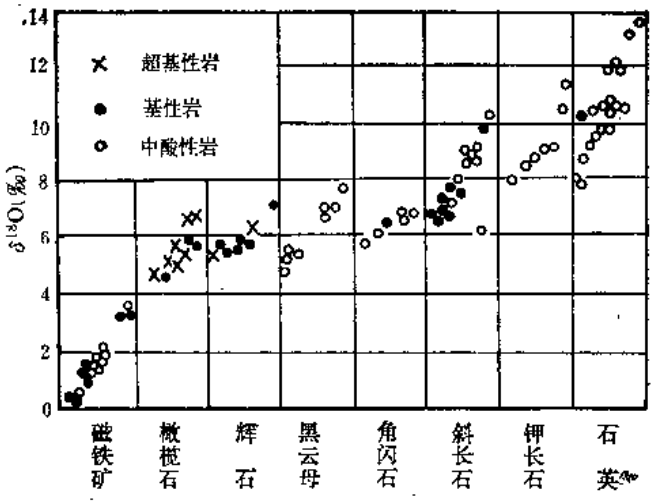


图 7.17 火成岩主要矿物的$\delta^{18}O$值

大多数安山岩、粗面岩和正长岩的氧同位素组成很难与玄武岩区分开；安山岩的$\delta^{18}O$为5.4—7.5‰，粗面岩和正长岩为5.8—7.7‰。表明这些岩石是由玄武岩浆的分异作用所形成的。

中酸性岩石的$\delta^{18}O$值变化范围通常为6—13‰，少数伟晶岩可高达17‰，比上述火成岩分散。中酸性火山岩的$\delta^{18}O$值大多不超过10‰，比相应的深成岩贫^{18}O。

碳酸岩被认为是碳酸岩浆结晶作用的产物，它通常与超基性碱性岩、正长岩和金伯利岩相伴生。大多数碳酸岩的$\delta^{18}O$值为6—9‰，与火成岩接近，而比沉积碳酸盐的$\delta^{18}O$要低得多。

火成岩的$\delta^{18}O$变化趋势与其组成矿物的$\delta^{18}O$密切有关。火成岩主要矿物的$\delta^{18}O$同样也反映了与岩浆结晶分异顺序相一致的变化规律，即由孤立岛状四面体的橄榄石到链状辉石、层状云母和架状的长石、石英，$\delta^{18}O$依次升高。如图7.17。

对这种规律的解释有二：①与温度有关。因为超基性、基性原始岩浆处于很高温度状态时，同位素分馏作用消失，随岩浆温度的降低，同位素分馏作用增强，岩浆中^{18}O含量相对增高；②与矿物的晶体化学性质有关。从同位素分馏理论来讲，富含具有振动频率最高的氧原子的硅酸盐富^{18}O。而硅酸盐中阳离子与氧结合的键力以及阳离子的质量控制着振动频率。一般来说，键的长度愈短，则键力愈大，并且振动频率愈高。所以富^{18}O的矿物应具有与氧的结合键力最强及与氧结合的阳离子原子量最小的特点。由此就比较容易明白，为什么石英要比其他矿物富^{18}O。

石英中每个氧原子与两个硅原子之间结合力很强，Si—O键在硅酸盐结构中是最强的；在其他硅酸盐矿物中有一部分氧与铝或其他阳离子结合。而Al—O键比Si—O键长而弱(石英中Si—O键长1.607 Å。碱性长石(Si,Al)—O键长1.642—1.645 Å)，所以在同位素平衡时，石英要比其他矿物富^{18}O。同理，磁铁矿和赤铁矿中^{18}O比大多数硅酸盐矿物低得多，因为Fe—O键要比Si—O键弱得多，并且铁的原子量（56）比硅（28）大一倍。

对于正常火成岩，同位素组成取决于岩浆体系本身；而对于非正常火成岩，则须考虑到岩浆或固结岩石与外部物质间的相互作用。因此，下列因素往往影响火成岩的同位素组成：

1．岩浆源区。比如，M型花岗岩，$\delta^{18}O$为6—7.5‰，同正常玄武岩浆的分异作用有关；I型花岗岩，$\delta^{18}O$为7.5—10‰，其源岩是比较贫^{18}O的地壳火成岩；S型花岗岩，$\delta^{18}O$为10—13‰，是富含^{18}O沉积岩部分熔融的产物。

2．结晶分异作用。随岩浆的结晶分异作用进行，火成岩的$\delta^{18}O$增加。如加拿大Muskox的侵入体是正常岩浆结晶分异作用的产物，其先结晶的橄榄辉岩贫^{18}O，而晚结晶的花斑岩富^{18}O。如图7.18。但也有相反的$\delta^{18}O$变化趋势，如格陵兰的Skaergaard侵入体，先结晶的紫苏橄榄辉长岩比晚结晶的酸性花斑岩富^{18}O，见图7.18。对这种相反的趋势有人解释为，结晶晚期与贫^{18}O的雨水发生了同位素交换。但H. P. Taylor（1968）指出，该岩体没有角闪石和黑云母，说明岩浆很“干”，没有雨水进入岩体。因此，Taylor解释为，是由于在结晶分异过程中固结晶体比共存的硅酸盐熔浆富^{18}O约1‰。

3．同化作用。沉积岩和变沉积岩具有比火成岩高得多的$\delta^{18}O$值，因此，这些岩石的同化作用影响岩浆的氧同位素组成。例如，有些杂岩体的$\delta^{18}O$值明显升高，有时则仅在一些深成岩体的边缘部位富含^{18}O。事实上与同化作用有关的过程是很复杂的，如伴随着同

化作用所发生的脱水作用、脱 CO_2作用及熔体与围岩之间的同位素交换作用，都会影响岩浆的同位素组成。

4．大气水与火成岩侵入体之间的相互作用。当浅成侵入体侵位到节理非常发育的可渗透岩石中时，它就起着巨大的“热机”作用，为驱动围岩中地下水的对流循环提供了必需的能量。大量地下水与炽热火成岩的同位素交换作用，使火成岩的 ^{18}O 降低最大可达10—15‰。

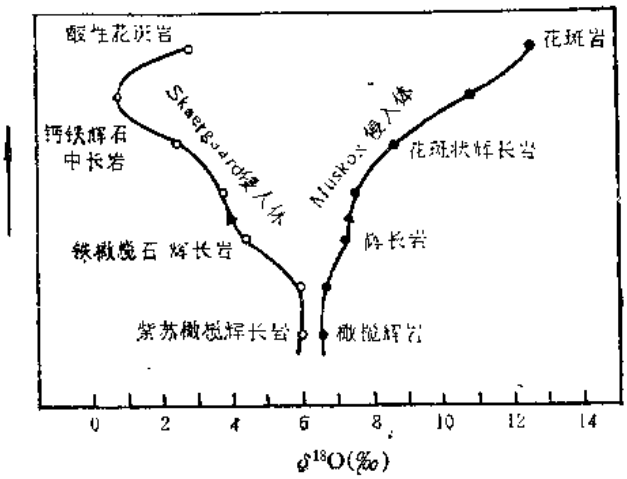


图 7.18 加拿大和格陵兰侵入体分异序列的 $\delta^{18}O$值对比
(据H. P. Taylor, 1968)

大气水与岩石相互作用时，同样发生氢同位素交换。但氢同位素效应有两个特点：①只局限于一定的地理区域，如高纬度地区；②火成岩中氢含量很低，相对少量的水就可使含水矿物 δD 值发生明显改变，然而一旦当矿物与水之间达到氢同位素平衡极限时，δD 值就不再随水量而变化。另外，水量足够大时，只出现氧同位素效应。在大多数情况下，大气水的交换作用引起岩石δD和$\delta^{18}O$的降低。

5．海水与岩石之间的相互作用。对海水与玄武岩之间的相互作用研究得较为详细。在交换过程中海水的同位素组成始终保持不变，其量相对于岩石是无限的；而玄武岩的 δD 和$\delta^{18}O$值变化只取决于温度。高温蚀变（>250±50℃）时，同位素平衡交换将使玄武岩及其反应产物的 $\delta^{18}O$ 值降低；低温风化或蚀变（<250±50℃）时，玄武岩及其蚀变矿物（绿土、皂石和沸石）的$\delta^{18}O$值增高。目前已观测到海底玄武岩中$\delta^{18}O$ 值最低为−3.6‰，最高达22‰。许多样品显示出在同一岩石中有高温和低温交换反应的证据：斜长石和橄榄石的许多斑晶往往亏损^{18}O，但基质（含有不同数量的低温粘土矿物）却富含 ^{18}O。大西洋玄武岩的δD值为−47——169‰，这种变化除了与含水矿物的化学成分有一定关系外，主要归因于粘土矿物生成时的温度不同。温度低时，蚀变玄武岩的δD较低；温度高时，δD 较高，往往与未蚀变玄武岩的初始值无法区分。

6．低D、低^{18}O岩浆。有些火成岩的D或^{18}O含量很低，如印度洋塞舌尔群岛的晚前寒武纪花岗岩、冰岛的一些年青玄武岩熔岩流 $\delta^{18}O$ 低达2‰，它们并不具有由于地下水或海水蚀变作用所产生的那些岩石学、矿物学特征，因此被认为是直接从低^{18}O岩浆中晶出的。形成低D或低^{18}O岩浆的可能机理有：①正常岩浆与早先经过热液蚀变、因而 ^{18}O 贫化的围岩之间同位素交换；②贫^{18}O之蚀变围岩的部分熔化；③岩浆与地下水或海水之间的同位素交换。

二、沉积岩

沉积岩的氧同位素组成通常与原始碎屑物质和自生沉积矿物的含量有关，因此，其 $\delta^{18}O$变化范围大，为10—44‰。砂岩主要是由石英和长石等碎屑物质所组成，其 $\delta^{18}O$一般较低，为10—16‰，接近于火成岩中^{18}O 含量最高的花岗伟晶岩。石灰岩和燧石是水溶液

中沉淀的碳酸盐和氧化硅，具有在沉积岩中最高的$\delta^{18}O$值，为22—36‰。页岩除含有一定数量的自生粘土矿物外，还有不少碎屑物质，其$\delta^{18}O$值比砂岩高，但比灰岩和燧石低，为14—19‰。

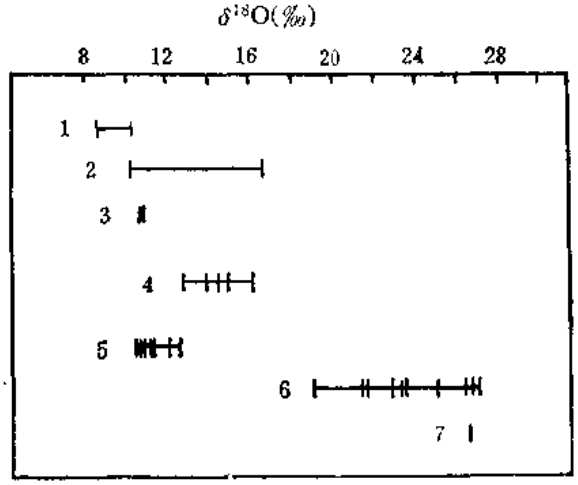


图 7.19 不同成因石英的$\delta^{18}O$值
（据S. M. Savin等，1970）
1.火成石英 2.变质石英 3.砂岩石英（无次生的）
4.砂岩石英（次生的） 5.海滨砂石英 6.硅化化石
7.海洋岩心的硅质化石碎片

1．碎屑岩

石英和长石是碎屑岩中最主要的矿物。

（1）石英 沉积物中的石英主要是碎屑成因的，但也常见到次生和自生石英。不同成因石英的氧同位素组成如图7.19。

从图7.19看出，碎屑石英和自生石英的氧同位素组成是不同的。例如，现代海滨砂石英的$\delta^{18}O$值为10—13‰，海相灰岩中硅化腕足动物化石样品的细粒结晶石英$\delta^{18}O$值为19.1—27.1‰，太平洋粘土中自生石英$\delta^{18}O$值高达36‰。沉积条件下，砂粒级石英的同位素交换很微弱，在其搬运、沉积和成岩过程中不改变原始同位素组成。因此碎屑石英的$\delta^{18}O$值可以用来鉴别碎屑沉积物是火成成因还是变质成因的。

（2）长石 在沉积岩中存在沉积或成岩成因的自生长石。S. M. Savin 等（1970）对次生边缘的长石碎屑进行了氧同位素测定，发现整个颗粒的$\delta^{18}O$值为13.7‰，碎屑核心为8.5‰，从而计算出自生边缘的$\delta^{18}O$值为18.5‰。碎屑核心的$\delta^{18}O$值是代表火成长石；自生部分的$\delta^{18}O$值比碎屑核心高10‰，是低温沉积成因的。这些资料表明，在整个沉积过程中，碎屑长石与水或自生长石之间并未发生过氧同位素交换。

（3）页岩 它的矿物组成很复杂，其氧同位素组成是根据其中主要矿物石英、长石和铁、锰氧化物的$\delta^{18}O$计算而得。据S. M. Savin和S. Epstein（1970）的研究，海洋沉积物中石英的$\delta^{18}O$为18‰，长石为7—10‰，铁、锰氧化物为15‰（假定与锰结核相同）；计算出矿物和化学成分类似于现代海洋沉积物的海相页岩之$\delta^{18}O$为14—19‰。

2．化学风化产物（粘土岩或粘土矿物）

粘土矿物和有关氢氧化物主要是硅酸盐矿物化学风化而形成的，也有一部分是沉积和成岩成因的。它们的同位素组成受下列因素控制：①粘土-水体系的同位素平衡分馏系数；②粘土矿物形成过程中水介质的同位素组成；③环境温度。母岩的同位素组成对风化产物的同位素组成没有影响，因为在正常情况下参与风化作用的大气水与粘土处于平衡，所以风化产物的同位素组成主要反映大气水的同位素变化。因此在淡水中形成的粘土矿物，其同位素组成较在海洋环境中形成的低。

据S. M. Savin和S. Epstein（1970）的研究资料，一些粘土矿物的δD和$\delta^{18}O$值如表7.3。

从表7.3可看出，粘土矿物的δD为－18——126‰，比火成及变质矿物变化大；其$\delta^{18}O$

表 7.3 一些粘土矿物的 δD 和 $\delta^{18}O$ 的变化范围

矿物	δD (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)
高岭石	-51—-79	19.0—23.1
埃洛石	-60	22
地开石	-36—-37	15.3—15.6
蒙脱石（班脱岩）	-41—-126	15.9—28.5
蒙脱石（绿脱石）	-109	13.2
蒙脱石（海洋岩心）	-68—-78	26.1—28.5
伊利石	-51	20.5
海绿石（海洋沉积岩）	-74—-90	21.8—26.3
海绿石（其他岩石）	-18—-86	13.7—23.0

为13.2—28.5‰，比火成岩及变质岩矿物的 $\delta^{18}O$ 高。

若将表7.3中高岭石、埃洛石和地开石的 δD 与 $\delta^{18}O$ 之间的关系以图示之，则如图7.20。

从图7.20看出，高岭石和埃洛石的 δD 和 $\delta^{18}O$ 落在一条直线附近，而地开石则偏离直线。这条直线叫做高岭石线，方程为 $\delta D=7.6\delta^{18}O-220$，它与雨水线大体平行。这说明高岭石和埃洛石形成时是在特定温度下与雨水处于同位素平衡。

据S. M. Savin（1970）计算，高岭石与水之间的分馏系数为：α（氢）=0.97，α（氧）=1.027。

另外，岩石中的粘土矿物随时代变老，δD 有升高趋势，而 $\delta^{18}O$ 有降低趋势。例如，晚白垩世及其以后岩石和现代沉积物中的海绿石，其 δD=-74—-90‰ $\delta^{18}O$=20.3—26.3‰；而澳大利亚前寒武纪的海绿石，其 δD=-41—-64‰，$\delta^{18}O$=13.7—18.5‰。

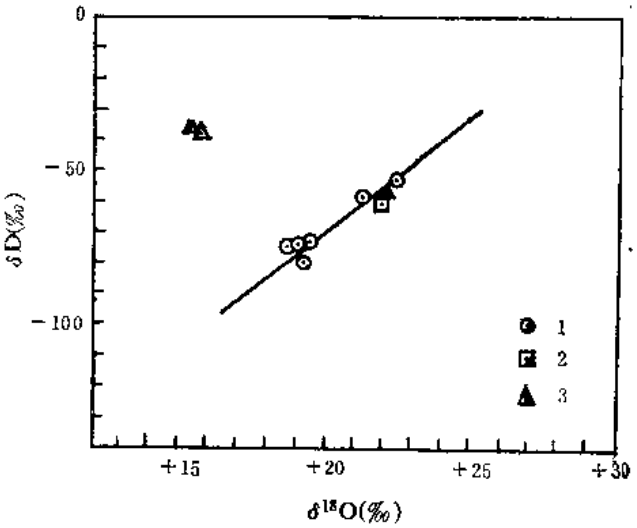


图 7.20 高岭石族矿物 δD 与 $\delta^{18}O$ 关系图
（据S. M. Savin等，1970）
1.高岭石 2.埃洛石 3.地开石

利用氢、氧同位素组成，还可以把热液蚀变形成的粘土与地表风化或沉积的粘土区分开来。如图7.21，表示了我国一些地区热液蚀变、地热区水热蚀变和现代风化、沉积高岭石的同位素组成。所有与热液蚀变有关的高岭石都偏离高岭石线。西藏羊八井热田玛雅沟高岭石的 δD 值为-183‰，$\delta^{18}O$ 值为-8.0‰，是目前已知最贫D和 ^{18}O 的样品（邵益生，1983）。

3．化学沉积岩

化学沉积岩包括生物化学沉积岩，主要是指碳酸盐、二氧化硅（燧石）、硫酸盐和磷酸盐。

（1）碳酸盐 沉积碳酸盐中研究得最多的是石灰岩，其次是白云岩。

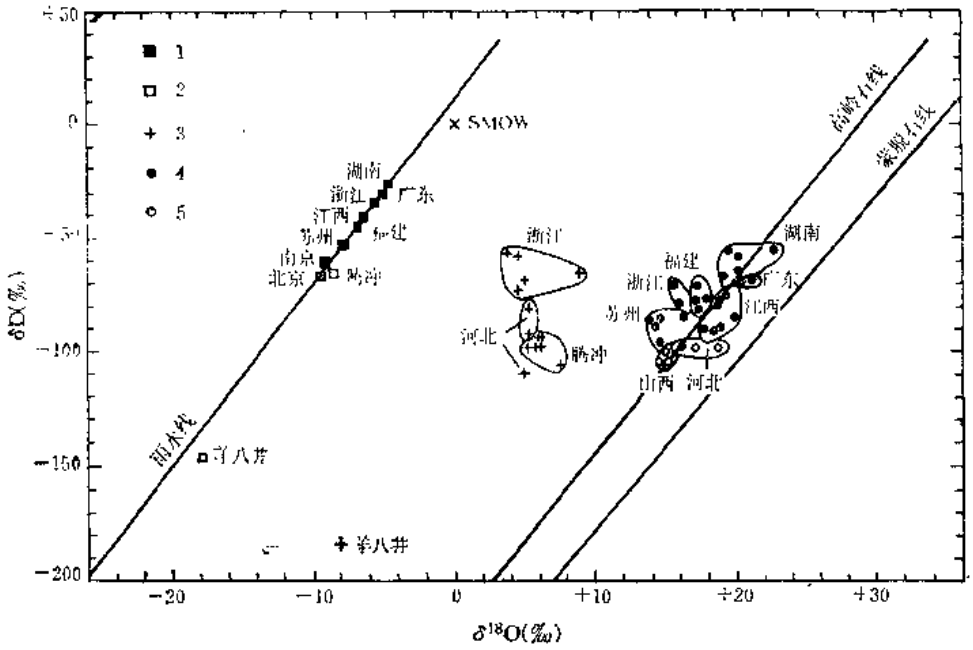


图 7.21 粘土矿物的$\delta D-\delta^{18}O$关系图

(据邵益生的资料(1983)作图)

1.雨水 2.地热水 3.热液高岭石和地开石 4.风化高岭石 5.沉积高岭石

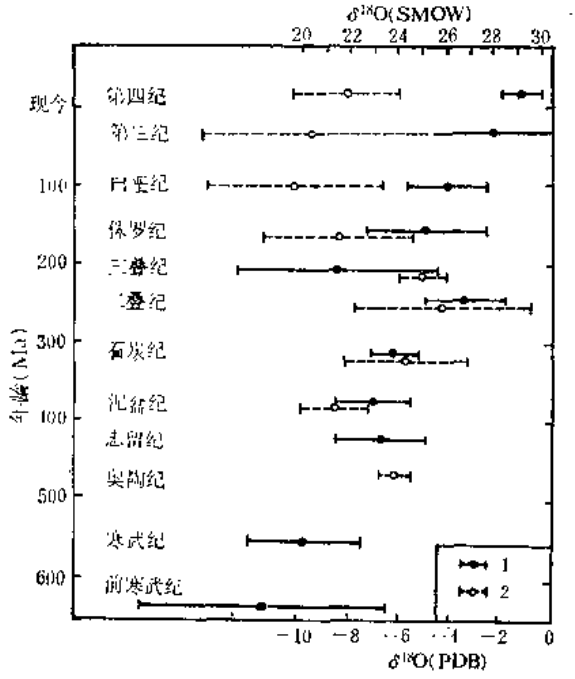


图 7.22 海相、淡水相石灰岩的$\delta^{18}O$与地质年代的关系

(据M. L. Keith等, 1964)

1.海相; 2.淡水相

石灰岩有海相和淡水相之分。海相石灰岩的$\delta^{18}O$为10—30‰，但在每一地质时期内其$\delta^{18}O$变化不大，一般只有千分之几。并且随时代变老，海相石灰岩的$\delta^{18}O$值逐渐降低。这种变化包含着海水同位素组成的变化，但更重要的是反映成岩后与大气降水中^{18}O的再平衡。

淡水相石灰岩的$\delta^{18}O$一般较海相的低，变化范围也较大，与地质年代之间的关系没有明显的规律性。如图7.22。其原因是淡水的同位素组成一般比海水轻，且变化大。

对洞穴沉淀的方解石来说，其$\delta^{18}O$取决于碳酸钙沉淀的方式。当CO_2从溶液中逸出很慢时，沉淀的方解石与水达到同位素平衡。事实上CO_2往往逸出很快，在HCO_3^-与CO_2之间发生动力分馏，沉淀的方解石富集^{18}O和^{13}C；如果在碳酸钙沉淀期间发生水的蒸发，方解石也富集^{18}O。

白云岩的成因仍然是个争论的问题。低温下白云石-水体系的氧同位素分馏实验困难较大。根据A. Matthews等（1977）在250—300℃温度下的结果外推，常温下白云石比共生方解石富含^{18}O约3‰。白云岩化是一种溶解-沉淀过程，白云石的$\delta^{18}O$值依赖于白云岩化溶液的同位素组成。如果白云岩化发生于大气水渗滤带环境或后生阶段，那么白云石的$\delta^{18}O$值很可能低于原来方解石。此外，白云岩也常与蒸发岩共生，其^{18}O和^{13}C较高。

（2）燧石和其他二氧化硅矿物

燧石中含有少量羟基水，所以海洋燧石的δD一般为－45——95‰。海洋中形成的燧石、硅藻土和蛋白石等都具有高$\delta^{18}O$值，如脱水硅藻土为32—33.5‰（E. T. Degens等，1962），放射虫蛋白石为38‰（K. Mopper等，1968）。许多研究表明，海洋燧石的$\delta^{18}O$值随其形成时代变老有降低的趋势，寒武纪燧石一般为23—28‰，前寒武纪燧石^{18}O较贫，如南非太古代燧石的$\delta^{18}O$值低达14.9‰，其原因可能与前寒武纪古海水温度较高有关。

淡水燧石的δD值比海相燧石低得多，其$\delta^{18}O$值一般为14—24‰。此外，在东非的一些盐湖中发现一种非常富含^{18}O的无机成因燧石，并且随着湖水盐度由低到高，燧石的$\delta^{18}O$值从32—34‰增至39—44‰，它们是钠硅酸盐（麦羟硅钠石和水羟硅钠石）转化成的。

燧石形成后有较强的抵抗同位素交换能力，这表现在同一时代而埋藏深度不同的燧石，其$\delta^{18}O$相近。因此，根据燧石的$\delta^{18}O$值变化可了解海洋温度的演变历史。据研究资料，在最近1.5亿年时期内，海水的$\delta^{18}O$变化不大（<1—2‰），而在深海岩心中燧石的$\delta^{18}O$增高6—7‰，这种变化反映海底有逐步变冷的趋势（Y. Konodny等，1976）。燧石与水的氧同位素分馏关系式为：

$$1000\ln\alpha_{燧石-水}=3.09\times\frac{10^6}{T^2}-3.29$$

（3）硫酸盐

现代海水中溶解SO_4^{2-}的$\delta^{18}O$值为9.3—10.0‰，相当稳定。然而，根据实验结果外推，低温时（0—10℃）与深海水平衡之SO_4^{2-}的$\delta^{18}O$值应为35—39‰。这意味着，溶解硫酸盐与海水之间并不处于氧同位素平衡。这种不平衡是由于硫循环中SO_4^{2-}的还原很迅速，而SO_4^{2-}与海水间的同位素交换却非常缓慢。

海相蒸发岩的$\delta^{18}O$值接近或稍高于溶解SO_4^{2-}的值，因而蒸发岩与海水间同样未达到氧同位素平衡。据R. M. Lloyd（1968）的实验结果外推到25℃时，硬石膏-溶解SO_4^{2-}的氧同位素平衡分馏约为6‰。此外，Lloyd通过饱和溶液在室温下缓慢蒸发结晶出石膏的

实验，获得石膏-溶解SO_4^{2-}的分馏值为2‰。地质历史中海相蒸发盐矿物的 $\delta^{18}O$值一般为8—17‰，但各地质时代的变化范围较小。比如，近代石膏 $\delta^{18}O$ 为10—13‰，二叠纪为 8—12‰，晚泥盆世和石炭纪为17‰，元古代为15‰左右。反映了不同地质时代的海水中溶解SO_4^{2-}的^{18}O含量变化，其$\Delta^{18}O_{蒸发盐-SO_4^{2-}}$约为3—4‰。

非海水（盐湖、卤水、温泉）硫酸盐的$\delta^{18}O$值变化大。例如死海的SO_4^{2-}和水的$\delta^{18}O$值分别为13‰和4.5‰，红海卤水中相应的值为7.5‰和1.1‰。只有在温度较高的热泉中，SO_4^{2-}与热水之间是达到氧同位素平衡的。在非海水中沉淀的石膏，$\delta^{18}O$值有很大变化。

硫酸盐$\delta^{18}O$值变化的原因很复杂。在封闭盆地中，大量水的蒸发使蒸发盐富含^{18}O；此外，SO_4^{2-}的来源或形成方式以及SO_4^{2-}被还原的机理等都是重要的影响因素。当SO_4^{2-}是由S^{2-}的无机氧化形成时，硫酸盐的$\delta^{18}O$值则同时取决于水和氧气的同位素组成。如果SO_4^{2-}是细菌氧化的产物，那么SO_4^{2-}的$\delta^{18}O$值主要反映水的$\delta^{18}O$值。当SO_4^{2-}被细菌还原为S^{2-}时，随着还原作用的进行，水中SO_4^{2-}会变得愈来愈重，沉淀的硫酸盐非常富含^{18}O和^{34}S。例如，加利福尼亚以南的海底重晶石层，$\delta^{18}O$值为16—28‰，是由于生物还原作用引起的非平衡分馏所致。另外，与锰结核或含锰沉积物伴生的大晶体（>5㎜）重晶石，$\delta^{18}O$值为10—12.4‰，稍大于溶解SO_4^{2-}的 $\delta^{18}O$ 值，看来是从海水中无机结晶的。还有一些细粒（<5㎜）浸染状海相重晶石，相对于海水SO_4^{2-}亏损1.5—5‰的^{18}O，可能是由细菌氧化成的SO_4^{2-}所形成的。石膏和硬石膏的$\delta^{18}O$值同样应该反映SO_4^{2-}的来源。

三、变质岩

由于变质岩原岩物质的多样性和变质作用温度范围的宽广性，故其同位素组成变化范围较大。变质岩中各种含羟基矿物的δD为－30——110‰，在许多情况下与火成含水矿物和沉积粘土矿物的δD值重叠。变质岩的$\delta^{18}O$值一般介于火成岩和沉积岩之间，约为6—25‰。变质岩及其矿物的氧同位素组成可提供有关原岩性质、变质温度、矿物反应机理、流体相（水蒸气、CO_2）的来源和数量、同位素交换的程度和范围等方面的重要信息。

1．区域变质作用

一些最常见区域变质岩的$\delta^{18}O$值为：大理岩 14—25‰，片岩 12—18‰，石英岩 9—15‰，角闪石岩7—13‰，片麻岩6—10‰。在变质作用中，同位素组成的改变受诸多因素的影响。

（1）原岩性质。由于变质作用基本上是在固态条件下进行的，因而尽管矿物的$\delta^{18}O$值产生了明显的变化，但其全岩的$\delta^{18}O$值在一定程度上仍然保留原岩的某些特征。特别是低、中级变质岩，表现出较明显的同位素继承性，因而通常副变质岩的$\delta^{18}O$值比正变质岩高。石英的^{18}O含量也是一个有效的鉴别标志，若其$\delta^{18}O$值大于14‰，表明原先是沉积成因的。

F. J. Longstaffe等（1977）测定了加拿大安大略省苏必利尔地区太古代变质岩的氧同位素组成。该地区角闪岩相中正片麻岩的$\delta^{18}O$值为5.9—8.9‰，平均7.1‰，副片麻岩（变质硬砂岩）的$\delta^{18}O$值为8.8—11.7‰，平均10.1‰，两者的区别是明显的。但在麻粒岩相地区，正、副片麻岩的$\delta^{18}O$值分别为7.0—9.0‰（平均8.0‰）和7.3—9.3‰（平均8.4‰），差别甚小。看来变质沉积岩在地壳深处与外部储库发生了大规模氧同位素交换。

（2）变质温度。区域变质岩的一个显著特点是，泥质岩石的$\delta^{18}O$值随变质程度或温度的增高而降低。例如，低级泥质岩的$\delta^{18}O$值一般为15—18‰，而典型片麻岩为6—10‰。

另外，在岩石内部由于同位素的重新平衡，有些矿物（如石英）的$\delta^{18}O$值随着前进变质作用逐渐降低；而另一些矿物（如磁铁矿）则出现相反的趋势。同时，高级变质岩中矿物之间的同位素分馏也应比低级变质岩中的值小。如表7.4中冀东地区硅铁建造中石英与磁铁矿的Δ值及石英的$\delta^{18}O$值随变质程度增加而降低，并且同位素平衡温度也相应地增加。

表 7.4 冀东地区硅铁建造中氧同位素组成①

$\delta^{18}O$ (‰)		变质相		
		绿片—绿帘角闪岩相	绿帘角闪—角闪岩相	麻粒岩相
石英	范围	13.7—17.6	11.5—15.7	10.7—14.5
	平均值	16.2 (8)	14.1 (6)	11.9(16)
磁铁矿	范围	1.5—5.9	2.3—6.5	3.6—7.7
	平均值	4.0 (50)	4.8 (10)	5.3 (29)
Δ值	范围	10.4—11.8	8.0—10.2	5.2—9.2
	平均值	11.1 (8)	8.8 (4)	7.3 (10)
温度 (℃)		386—436	441—543	487—758

① 麻粒岩相包括密云群的样品，括号中数字为样品数。

变质岩中共生矿物的同位素分馏研究表明，在变质作用中矿物之间达到同位素平衡。因此，可以由$\Delta^{18}O$值来计算同位素平衡温度。但须指出，同位素平衡温度未必总是反映变质作用期间所达到的最高温度，因为在变质岩缓慢冷却过程中矿物之间会重新平衡。如麻粒岩相岩石由于退化变质作用和退化同位素交换，其同位素平衡温度时有偏低。

（3）变质流体和同位素交换程度。变质作用过程中，矿物的同位素组成由于岩石内部的自身平衡或与外部流体的交换而发生变化。流体相主要来自变质作用期间的脱水反应和脱CO_2作用，它们有助于区域变质岩中的矿物相获得化学和同位素平衡，达到大范围内的同位素均一化。例如，据J. R. O'Neil等（1975）的研究，加拿大 Esplanade 山变质带中14.5km范围内石英的$\delta^{18}O$仅变化0.8‰；又如据H. P. Taylor, Jr, (1968) 的研究，美国纽约州Adirondack山脉的变质斜长岩块中，在3100km^2范围内斜长石的$\delta^{18}O$值为9.9±1.0‰。这些例子被认为是变质岩与含氧流体进行大规模同位素交换的证据。

另外，氧同位素组成在短距离内发生变化的现象也时有所见，甚至在几厘米范围内$\delta^{18}O$值的差异也显示出来。这与变质作用期间水流体数量很少有关。因局部地段产生的少量变质水不能长距离流通和连贯起来，它们的$\delta^{18}O$值各不相同，在小范围内可与矿物发生同位素交换。所以对局部体系或者岩石来说，矿物之间仍可达到同位素交换平衡。

2．接触变质作用

当火成岩侵入到泥质岩石时，由于温度和同位素组成上的差异，就会发生同位素交换作用。一般来说，交换带的宽度与侵入体大小、温度、加热时间和流体数量有关。据Y. N. Shieh等（1969）对花岗岩接触带的研究，交换带限于接触处附近的15cm至1m距离内；在此范围内，围岩的$\delta^{18}O$值降低约3—4‰，侵入体中升高约1—2‰，同位素变化梯度

为每10cm约0.7—1‰。交换带中氧同位素平衡体系的范围大约为 1.5—30cm。这表明，侵入体与围岩之间的小规模同位素交换基本上是在固态条件下进行的。由此可见，在侵入体结晶时，岩浆中的水几乎没有向接触带作水平移动。不过在岩体顶盖、围岩伸进岩体的部位和捕虏体中，同位素交换作用的程度却大得多，有时可达百米以上，这也许是岩浆中挥发分向上运移的结果。根据共生矿物对的氧同位素分馏，估算出深成花岗岩与围岩的接触温度约为525—625℃。Shieh等还观测到，许多深成岩体边缘部分的$\delta^{18}O$值比中心部位高，推测这是由于侵入体尚处于熔融状态时与围岩大规模同位素交换所致。在接触变质作用期间，泥质岩石的脱水反应并不引起明显的氢、氧同位素分馏。

当花岗岩类与碳酸盐岩接触而发生交代反应时，情况就复杂得多。Y. N. Shieh 等（1969）和B. E. Taylor等（1977）曾详细研究了接触交代作用中同位素组成的变异。他们的主要结论是：①在接触交代作用期间，碳酸盐脱碳反应所释出的CO_2富含^{18}O和^{13}C。据计算，在矽卡岩形成温度条件下，CO_2比与其平衡的碳酸盐富集5‰的^{18}O和6‰的^{13}C；②矽卡岩中硅酸盐矿物（形成期间有CO_2释出）的$\delta^{18}O$值低于角岩中的同类矿物。例如，美国内华达州Osgood山花岗闪长岩接触带内，矽卡岩中石榴石$\delta^{18}O$值为6.3—8.4‰，而角岩中石榴石则达12.1‰；③接触变质带内，矽卡岩中方解石的$\delta^{18}O$和$\delta^{13}C$值最低，角岩中方解石次之，大理岩中最高。但大理岩的$\delta^{18}O$和$\delta^{13}C$值又低于未变质的碳酸盐围岩；④根据氢、氧同位素研究，矽卡岩阶段交代流体中的水基本上是从岩体迁移出的岩浆水，随时间的变化，热液中岩浆水的比例逐渐减少，到了晚期阶段，几乎是大气水占了主导地位；⑤在火成岩与碳酸盐接触带，当脱碳反应所释放的CO_2加入到流体中时，使原来富水流体的$\delta^{18}O$值升高。因而在这种C—O—H流体中形成的硅酸盐和氧化物应具有较高的$\delta^{18}O$值。

第五节　氢、氧同位素的地质应用

一、同位素地质温度计

同位素地质温度计测定的是地质体中同位素平衡的建立和“冻结”时的温度。由于同位素平衡交换反应是等体积的分子置换，并不引起晶体结构本身的变化，因而同位素地质测温不受压力变化的影响，故不需要进行压力校正。

1．基本原理和计算公式

由同位素分馏作用已知，同位素交换反应的分馏系数随温度而变化，是温度的函数，即$\ln\alpha \propto 1/T^2$；该式是同位素地温计的基本原理。在地质上适用的温度范围是0—1200℃。

同位素分馏系数α与温度之间关系的确定，既可用理论计算，也可由实验测定。但理论计算往往与实际情况出入较大，因此常采用实验方法确定。

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”化合物的同位素组成，经测定得出该温度下两种化合物的同位素分馏。经过一系列温度下的实验，可得出同位素分馏系数与温度的关系式为：

$$1000\ln\alpha = \frac{A}{T^2} + B \qquad (7.14)$$

式中A和B是特定常数，它与矿物种类有关。（7.14）式就是同位素地温计的基本计算公式。

在实际测定工作中，很难得到矿物与矿物之间的同位素交换实验数据。因此一般都是测定矿物与水的分馏曲线，再计算矿物-矿物之间的分馏曲线。

2．氢同位素地温计

氢同位素地温计不论在研究程度上或地质应用上远不如氧、硫同位素地温计。实验测定了含水矿物-水之间的氢同位素分馏，见图7.3。

由图7.3可知，在450—800℃之间，云母和闪石类矿物的分馏曲线具有平行性质，即它们的曲线斜率大致相等；说明云母-闪石类矿物对中两种矿物之间氢分馏系数不受温度影响。这就是为什么很少利用共生含水矿物对作为氢同位素地温计的道理。

3．氧同位素地温计

氧同位素地温计的研究资料丰富，应用也广泛。许多学者对氧同位素的分馏进行了实验测定（见表7.2）。根据矿物-水之间的氧同位素分馏与温度之间的关系式，可计算出矿物对之间的关系式。如表7.5。

表 7.5　一些矿物对的氧同位素分馏系数与温度的关系

矿　物　对	关　系　式	资　料　来　源
石英—磁铁矿	$1000\ln\alpha = 5.57\times10^{6}T^{-2}$	M. Javoy(1977)
石英—白云母	$1000\ln\alpha = 2.2\times10^{6}T^{-2}-0.60$	同上
石英—橄榄石	$1000\ln\alpha = 3.91\times10^{6}T^{-2}$	同上
石英—辉石	$1000\ln\alpha = 2.75\times10^{6}T^{-2}$	同上
石英—角闪石	$1000\ln\alpha = 3.15\times10^{6}T^{-2}-0.30$	同上
石英—黑云母	$1000\ln\alpha = 3.69\times10^{6}T^{-2}-0.60$	同上
石英—石榴石	$1000\ln\alpha = 2.88\times10^{6}T^{-2}$	同上
石英—方解石	$1000\ln\alpha = 0.6\times10^{6}T^{-2}$	R. N. Clayton(1972)
辉石—石榴石	$1000\ln\alpha = 0.21\times10^{6}T^{-2}$	Y. Bottinga等(1975)
辉石—橄榄石	$1000\ln\alpha = 1.24\times10^{6}T^{-2}$	同上
斜长石—磁铁矿	$1000\ln\alpha = (4.72-1.19\beta)\times10^{6}T^{-2}$	A. T. Anderson(1971) （β为斜长石中钙长石之mol数）

表7.5中的共生矿物对关系式就是氧同位素地温计的计算公式。现举例说明。

例如，某一火成岩体中石英的$\delta^{18}O$为12‰，与其共生的磁铁矿为6‰，那么它们与温度之间的关系是：

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

当分馏不大时

$$1000\ln\alpha_{石英-磁铁矿}\approx\delta^{18}O_{石英}-\delta^{18}O_{磁铁矿}$$
$$=12‰-6‰=6‰$$

所以

$$T^{2}=5.57\times\frac{10^{6}}{6}=0.93\times10^{6}$$

$$T=965K=692℃$$

氧同位素地温计中已知石英-磁铁矿矿物对是最灵敏的。因为石英的$^{18}O/^{16}O$比值最大，磁铁矿的$^{18}O/^{16}O$比值最小，所以石英-磁铁矿具有最大的分馏系数和温度系数。温度系数是指温度每变化1°C时α的改变量。例如，交换反应：

$$\frac{1}{3}C^{16}O_3^{2-}+H_2{}^{18}O\rightleftharpoons\frac{1}{3}C^{18}O_3^{2-}+H_2{}^{16}O$$

0℃时，分馏系数$\alpha=1.0220$；25℃时，$\alpha=1.0176$，即当温度由0℃变化到25℃时，α改变了0.0044；每1℃的改变量就是0.0044/25=0.000176，也就是说，^{18}O含量发生了0.0176‰的变化。这个数值叫做温度系数。

另外，石英和磁铁矿分布比较广泛，不仅在许多热液矿床，而且在火成岩和变质岩矿床中经常共生在一起。所以石英-磁铁矿同位素地温计应用较广泛，而且准确度较高。

同位素地温计与矿物地温计（如闪锌矿-磁黄铁矿、白云母-钠云母等）相比，其优点在于不需进行压力校正。因为同位素随交换反应而引起的体积变化可忽略不计。

4．同位素地温计共生矿物对的基本要求

（1）在地质作用中是共生的，并且达到同位素平衡；

（2）在地质体中较普遍存在，形成之后其同位素组成再未发生变化；

（3）在较大的温度和压力范围内稳定；

（4）化学组分应有明显的差别，因分馏系数随组分差别大而增大；

（5）共生矿物对之间的δ值差别要大，因δ值差别越大，测温灵敏度越高。所以石英-磁铁矿矿物对是最灵敏的氧同位素地温计。

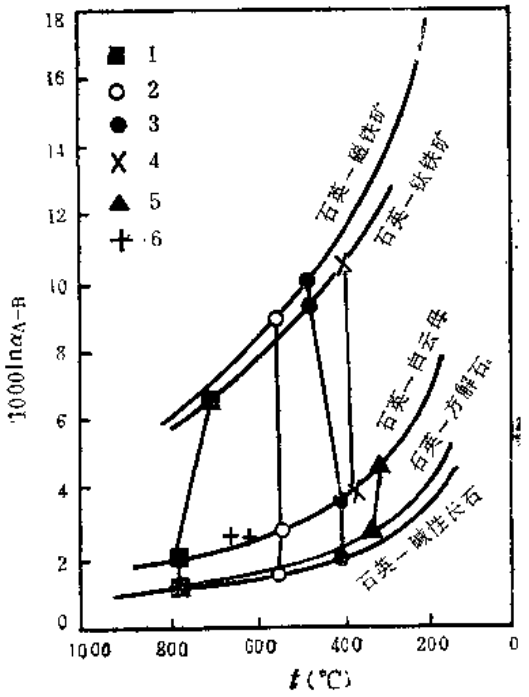


图 7.23 某些矿物对的氧同位素平衡分馏曲线
（据H. P. Taylor, 1967）
1.石英二长岩 2.十字石-蓝闪石带 3.石榴石带 4.黑云母带 5.蓝闪石带 6.夕线石带

5．共生矿物对的同位素平衡判断

自然界共生矿物对不一定都达到同位素平衡，而同位素地温计的前提之一是，要求共生矿物对达到同位素平衡。达就需要判断共生矿物对是否达到同位素平衡，其判断方法有二：

（1）图解法，是根据同位素分馏实验曲线来判断的。根据已知不同矿物对的$1000\ln\alpha_{A-B}$对温度的关系作图，然后将所测的某一矿物组合中各矿物对的$1000\ln\alpha_{A-B}$值落在分馏曲线上，将不同矿物对的点连成直线，这些直线近于垂直，温度基本近似，则说明这些矿物对达到同位素平衡。如图7.23。

（2）矿物共生顺序法，根据实验研究，在同位素平衡条件下形成的共生矿物，由于它们的结晶结构、化学组分和化学性质不同，其稳定同位素发生有规律的变化。

对氢同位素来说，在下列共生矿物中δD依次降低：锂云母>白云母>金云母>角闪石>黑云母；对氧同位素来说，$\delta^{18}O$按下列顺序依次降低：石英>正长石>斜长石>白云母>黑云母≥角闪石≥辉石>橄榄石>磁铁矿。

如果所选择矿物对的同位素组成无上述规律性或是相反的顺序，则说明没有达到同位素平衡。

二、成矿热液来源和矿床成因的判断

根据岩石和矿物的氢氧同位素组成可以确定成矿热液中水的来源，如岩浆水、雨水、变质水等，从而可进一步确定矿床成因。例如，美国内华达州的一些金银矿床均赋存在第三纪大陆火山岩裂隙带中，成矿温度在100—300℃之间。那么其成矿溶液究竟来自岩浆还是来自大气水是有争议的。经过对其氢、氧同位素的研究，表明该矿床中矿物液态包裹体水的δD为－100‰左右，$\delta^{18}O$为－13—－20‰。显然，不论是δD还是$\delta^{18}O$均低于岩浆水，而与当地雨水及泉水非常一致。因此，一些研究者认为，这些金银矿床的成矿溶液与大气水密切有关；在大陆火山岩内由于浅成岩体的侵入作用，导致雨水地下水受热，进而发生循环对流。在循环过程中萃取了火山岩中的金属组分以及S、SiO_2、K和Rb等，产生成矿热液。继而形成这些金银矿床。

又如，我国鞍山弓长岭磁铁富矿的成因问题，长期以来存在不同观点：①原始沉积的；②磁铁石英岩贫矿经热液改造形成富矿；并对热液的来源也有不同见解，一是混合岩化热液，二是区域变质水溶液；③原始沉积的菱铁矿在变质作用过程中分解，形成含石墨的磁铁富矿。为了进一步探讨弓长岭磁铁富矿的成因，魏菊英等（1985）对其氧同位素组成进行了较系统的研究。其结果是，所有磁铁矿样品的$\delta^{18}O$值为－5.40—＋6.16‰，其中贫矿磁铁矿为－4.41—＋6.16‰，富矿磁铁矿为－5.40—－0.41‰。可见弓长岭磁铁矿的$\delta^{18}O$变化范围大，而且δ值偏低，特别是富矿均为负值；同时贫矿的$\delta^{18}O$变化幅度比富矿大一倍，富矿的绝大部分$\delta^{18}O$处于贫矿的$\delta^{18}O$范围之内。如图7.24。

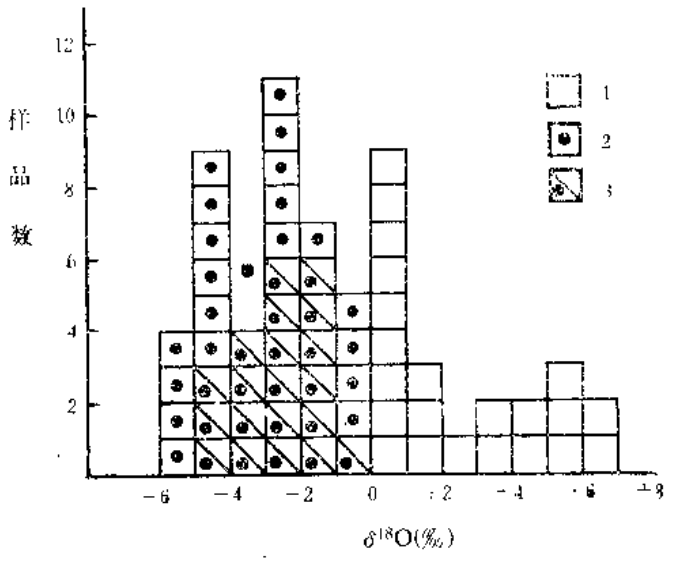


图 7.24 弓长岭富矿和贫矿磁铁矿中$\delta^{18}O$的分布频率
1.贫矿样 2.富矿样 3.贫、富矿样各一

氧同位素组成的这些特点反映了贫矿沉积之后经热液改造而形成富矿。那么这种热液究竟是混合岩化热液还是变质热液？从富矿磁铁矿的氧同位素组成来看，不大可能是混合岩化热液。因为富矿磁铁矿的$\delta^{18}O$是负值，说明作用于磁铁石英岩贫矿的热液具有负$\delta^{18}O$值；而矿区混合岩化热液的$\delta^{18}O$为＋4.14—＋5.97‰(据公式$1000\ln\alpha_{石英-水}=3.38\times10^6T^{-2}-3.40$计算)，并且其中K＞Na，低Ca。据R. H. Becker等（1976）的资料，前寒武纪（22亿年以前）海水的$\delta^{18}O$介于－3—－11‰之间；另据施继锡等（1980）对弓长岭铁矿中包裹体的研究，磁铁富矿中的热液具有高盐度（19.5—20.5%），Ca、Mg、Na、Cl^-、SO_4^{2-}含量高，并且Na＞K。因此可以推断，改造贫矿形成富矿的热液是较高温的热卤水。

为了确定弓长岭铁矿的成矿温度，利用石英-磁铁矿矿物对氧同位素地温计进行了测定和计算（魏菊英等，1985）。共测定21对，温度介于310—564℃之间；其中5对的温度在300—400℃之间，占样品数的24%；15对在400—500℃之间，占71%；1对在500—600℃

之间，占5%。因此，可以认为弓长岭铁矿的变质温度主要在400—500℃之间。

三、古海洋温度计

现代海洋表层水温的平均值在赤道附近是25℃以上，极地地区在5℃以下，主要随纬度而变化。H. C. Urey（1947）最早提出，通过测定生物碳酸钙壳层与水之间的氧同位素组成来确定古海洋的温度。

古温度计算的理论基础是，碳酸钙（方解石或霰石）从与其平衡的水中沉淀时，它们的氧同位素组成有差别。这种差别是碳酸钙与水之间发生同位素交换所引起。可用下式表示：

$$\frac{1}{3}CaC^{16}O_3 + H_2{}^{18}O \rightleftharpoons \frac{1}{3}CaC^{18}O_3 + H_2{}^{16}O$$

其平衡常数为：

$$K = \frac{[CaC^{18}O_3/CaC^{16}O_3]^{\frac{1}{3}}}{[H_2{}^{18}O/H_2{}^{16}O]}$$

即K等于碳酸盐相中$^{18}O/^{16}O$比值与水中$^{18}O/^{16}O$比值相除。因此

$$K = \alpha = R_c/R_w$$

R_c和R_w分别代表碳酸钙和水的$^{18}O/^{16}O$比值。据实验，方解石-水体系的同位素分馏系数在25℃时为1.0286。因此，当同位素平衡时方解石比水要富集^{18}O。如果把海水的$\delta^{18}O$值取为零时，那么方解石的$\delta^{18}O$为28.6‰。由于分馏系数取决于温度，所以与水平衡的方解石的氧同位素组成同样是温度的函数。因此，也可以说，氧同位素在碳酸钙与水之间的分馏依赖于温度，这就是古海洋温度计的理论基础。

S. Epstein等（1953）通过实验得出，在已知水温下，鲍鱼类海洋生物是在化学平衡条件下生长钙质壳层的。他得出一个经验公式，经Craig(1965)稍作修改后为：

$$t(℃) = 16.9 - 4.2(\delta'_c - \delta'_w) + 0.13(\delta'_c - \delta'_w)^2 \qquad (7.15)$$

对于生物沉淀的霰石，L. Grossman等（1981）给出如下方程：

$$t(℃) = 19.00 - 3.52(\delta'_c - \delta'_w) + 0.03(\delta'_c - \delta'_w)^2 \qquad (7.16)$$

（7.15）和（7.16）式中δ'_c是25℃时碳酸钙与100%磷酸反应所释放出CO_2的$\delta^{18}O$值（$\alpha_{CO_2\text{-方解石}} = 1.01025$、$\alpha_{CO_2\text{-霰石}} = 1.01034$），$\delta'_w$是25℃时与水处于同位素平衡之$CO_2$的$\delta^{18}O$值（$\alpha_{CO_2\text{-}H_2O} = 1.0412$），二者都相对于PDB标准。

利用生物化石碳酸钙壳层作古温度计时需考虑下列三方面的问题：

（1）古海水的$\delta^{18}O$值。测定古温度时必须知道与碳酸钙平衡的海水之$\delta^{18}O$值。但是这个值难以精确测定，因为$\delta^{18}O$与盐度有关，而盐度受冰期和间冰期水的影响。冰川水富集^{16}O。据S. Epstein估计，在测定间冰期温度时，盐度每变化3.5‰，将带来1℃误差。

（2）碳酸钙沉淀时的代谢效应。古温度计可靠性的一个重要前提是海洋生物碳酸钙壳层必须与海水处于氧同位素平衡。有些生物，例如软体动物和腕足类，是在与海水平衡时沉淀碳酸钙的。另一些生物则不然，比如棘皮动物、海星纲、蛇尾纲和海百合纲，它们是在与环境水不平衡情况下分泌壳层的。此外，还需要弄清有机体的生态特性。例如大多数斧足类主要是在温暖季节里生长壳层的，而腹足类在冬季和夏季都分泌壳层。

在利用生物碳酸钙作温度计时，应采用那些与环境平衡、壳层生长温度变化小的种属。目前认为最合适的是软体动物和有孔虫，尤其是拟抱球虫属可给出最佳古温度。中生

代古气候研究中还常用箭石。

（3）化石碳酸钙壳层中原始氧同位素组成的保存问题。低温下碳酸钙与水之间的同位素交换速率很缓慢。一般认为从晚中生代以来，许多在成岩作用期间没有被溶解或重结晶的方解石和霰石壳层，能够保持原始同位素组成。而古老样品则发生过后期同位素交换。

古海洋温度计在了解古气候方面已取得了重大成就。例如，C. Emiliani 等（1974）根据深海岩芯的氧同位素测定，发现在更新世出现许多次冰川-间冰川的冷暖交替循环，显然不同于一般认为的第四纪有四次冰期的传统说法。第三纪和白垩纪气候变化的研究也有较大进展。比如S. M. Savin（1977）的资料表明，从早白垩世晚期到白垩纪结束，世界大部分地区的同位素温度降低8—10℃。

古海洋温度计原理同样适合于海相无机沉淀的碳酸钙。对于各种淡水的生物和非生物碳酸钙（贝壳、地下水碳酸盐和洞穴沉积物等），原则上也可获得温度资料，但需要确切知道淡水$\delta^{18}O$值；并且只有那些在平衡条件下沉淀的碳酸钙才能提供古气候信息。

L. Labeyrie（1974）对生物成因的二氧化硅（如硅藻、放射虫和海绵形成的硅质骨骼）进行脱羟基化处理后，证明二氧化硅与水之间的分馏随温度而变化，其关系式为：

$$t(℃)=169-4.1(\delta_s-\delta_w)\quad(3—30℃)\qquad(7.17)$$

A. Longinelli等（1973）也获得了海相有机体的磷酸盐古温度计方程（经I. Friedman等校正，1977）

$$t(℃)=109.2-4.3(\delta_p-\delta_w)\quad(2—28℃)\qquad(7.18)$$

δ_s、δ_p、δ_w分别是二氧化硅、磷酸盐和海水的$\delta^{18}O$值(SMOW)。可是，这两个方程和碳酸钙温度计方程具有几乎一致的斜率，即在$t(℃)-\Delta_{矿物-水}$图上三条直线彼此平行。如图7.25。这意味着与海水同时处于平衡的二氧化硅、碳酸钙和磷酸盐相互间的分馏是恒定的，不依赖于温度。

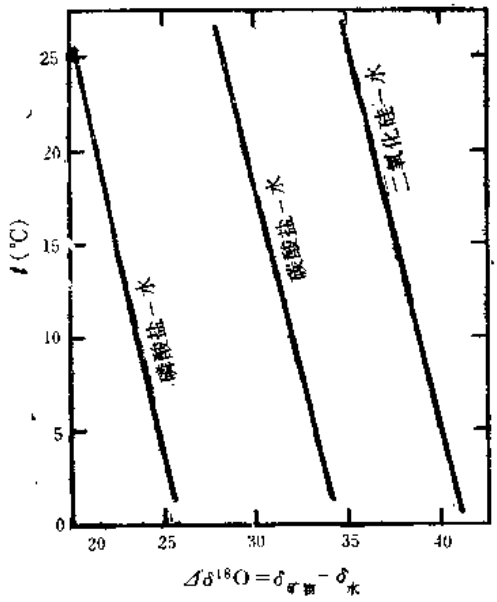


图 7.25　二氧化硅、碳酸钙、磷酸盐与水之间的氧同位素分馏和温度的关系
（据A. Longinelli等，1973）

第八章　碳同位素地球化学

碳在地球中是作为一种微量元素出现的，但分布广泛，在地质历史中起有重要作用。碳是地球上生命赖以存在的基础，在有机体中碳含量达20%，为生物圈中最重要的元素。它也分布于地壳、地幔以及水圈和大气圈中。以氧化形式存在的碳有 CO_2、CO、H_2CO_3、HCO_3^-、CO_3^{2-}及各种成因的碳酸盐矿物。还原形式的碳，除CH_4外，主要存在于有机化合物和矿物燃料中。还以石墨和金刚石等自然元素形式存在。

自然界碳有两个稳定同位素^{12}C和^{13}C，它们的丰度分别为(%)：98.89和1.11。天然物质中碳同位素组成通常以$\delta^{13}C$表示：

$$\delta^{13}C(‰)=\frac{(^{13}C/^{12}C)_{样品}-(^{13}C/^{12}C)_{标准}}{(^{13}C/^{12}C)_{标准}}\times 1000 \qquad (8.1)$$

标准采用PDB。天然物质中$\delta^{13}C$值变化范围约为160‰，最高的值见于碳质球粒陨石中的碳酸盐，为70‰，地球上已发现有$\delta^{13}C$值为55‰的白云石；最富含^{12}C的是天然气甲烷，$\delta^{13}C$值为−90‰。

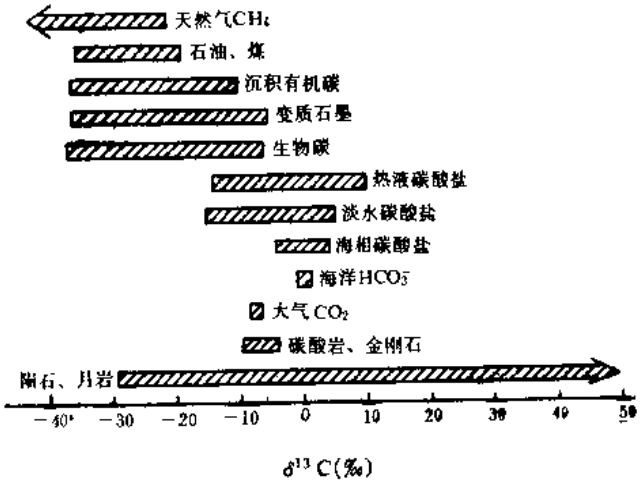


图 8.1　天然物质中的碳同位素组成

第一节　碳同位素分馏机理

地球上最重要的两个碳贮存体是碳酸盐和生物成因还原碳，它们的$\delta^{13}C$平均值分别为0和−25‰。这是由于同位素分馏机理不同所造成。大气CO_2-溶解HCO_3^--$CaCO_3$体系中的同位素交换平衡反应，使碳酸盐富集^{13}C。而光合作用的动力分馏效应，导致有机物中富集^{12}C。

一、交换平衡分馏

各种碳化合物之间的平衡分馏很少进行过实验研究，只有HCO_3^--CO_2体系进行了实验研究（S. D. Malinin等，1967；W. G. Mook等，1974），其余的平衡分馏系数都是通过理论计算得到的。根据Y. Bottinga(1969)的计算结果，在各种碳化合物中达到同位素平衡分馏时，$\delta^{13}C$增加的顺序如下（$T\leqslant800℃$）：$CH_4<C$(石墨)$<C$(金刚石)$<HCO_3^-<MCO_3$。反映出随价态的升高，重同位素富集。对于$CO_{2(g)}$、水溶含碳原子团和$CaCO_3$，^{13}C富集的顺序是：低温（<130℃）时，$CaCO_3>HCO_{3(aq)}^->CO_{3(aq)}^{2-}>H_2CO_{3(aq)}$或$CO_{2(aq)}\approx CO_{2(g)}$；温度高于200℃时，$CO_{2(g)}\approx CO_{2(aq)}$或$H_2CO_{3(aq)}>CaCO_3>CO_{3(aq)}^{2-}>HCO_{3(aq)}^-$。$CaCO_3$与$CO_{2(g)}$和$HCO_3^-$与$CO_{2(g)}$分馏的换向温度分别为193℃和148℃。如图8.2所示。

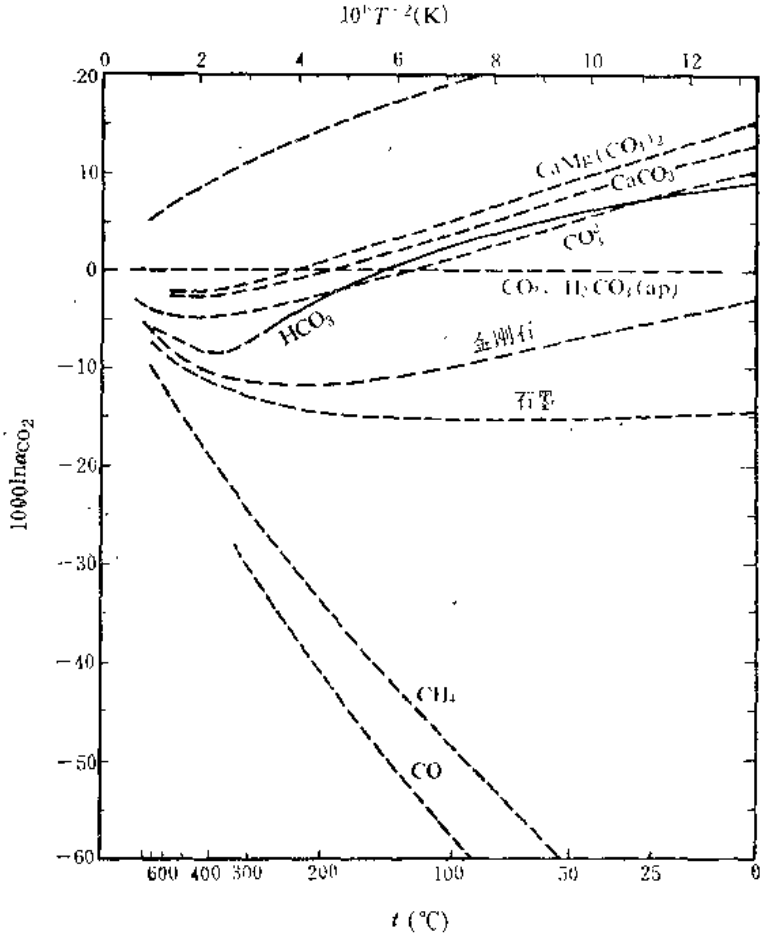


图 8.2 重要碳化合物之间的同位素平衡分馏曲线

$H_2CO_{3(aq)}=H_2CO_3+CO_{2(aq)}$

（据H. Ohmoto等，1979）

CO_2气体溶解于水中形成$CO_{2(aq)}$和$H_2CO_{3(aq)}$，$H_2CO_{3(aq)}$很快离解为$HCO_{3(aq)}^-$和$CO_{3(aq)}^{2-}$。各种溶解含碳原子团的碳同位素组成都取决于与它们平衡的CO_2气体的$\delta^{13}C$值。$CO_{2(aq)}$和$H_2CO_{3(aq)}$实际上是无法区分的，它们与$CO_{2(g)}$之间几乎不存在碳同位素分馏。在低温条件下，$HCO_{3(aq)}^-$与$CO_{3(aq)}^{2-}$之间的平衡分馏非常小（$\Delta^{13}C<1.2‰$）；25℃时，HCO_3^-或CO_3^{2-}相对于$CO_{2(g)}$富集^{13}C约7.6‰。水溶液中含碳原子团的存在形式和相对比例取决于pH值。海水的pH值一般为8.5，海水中HCO_3^-离子几乎占含碳组分的99%；淡水的pH值一般为5—7，含碳组分主要为H_2CO_3或HCO_3^-。由于海水和淡水中碳化合物的存在形式不同，因而二

者与大气中CO_2的碳同位素分馏也不同，所以通常海水要比淡水富^{13}C。当然，海水较淡水富^{13}C的原因还与淡水中更易混入生物有机碳（富^{12}C）有关。

二、动力分馏

光合作用期间的同位素分馏受动力学效应控制，即光合作用后形成的化合物中富集^{12}C。整个分馏过程大体分三个步骤：①在大气CO_2穿过细胞壁进入叶绿体的扩散作用过程中，优先吸收$^{12}CO_2$，其分馏程度取决于植物周围空气中CO_2浓度等因素，当外界CO_2浓度低时，分馏被抑制；②在酶的作用下，溶解的CO_2发生羧化反应时，$^{12}CO_2$优先被固定在初级光合作用产物如磷酸甘油酸中。这一过程使得细胞质中剩余的溶解CO_2相对富含^{13}C。植物或者从它的根部，或者在夜间通过叶子的呼吸，可以将这些富含^{13}C的CO_2排走。排除愈有效，这一步分馏就愈大；③在磷酸甘油酸合成各种有机化合物的过程中发生碳同位素分馏。

此外，碳氢化合物裂化时也伴有动力效应，这对轻烃特别是甲烷的$\delta^{13}C$值影响很大。

第二节　陨石和月岩的碳同位素组成

陨石的平均碳含量要比地球火成岩高，但各类陨石的碳含量相差很大。铁陨石和普通球粒陨石的含碳量较低，一般为0.01—0.6%，平均约0.11%。碳质球粒陨石含碳较高，据B. Mason（1963）的资料，Ⅰ型、Ⅱ型和Ⅲ型陨石的平均碳含量分别为3.54、2.46和0.46‰。

碳在陨石中以五种形式存在：碳化物（陨碳铁FeC、碳硅石SiC），金属相(如镍纹石)中的固溶体、元素碳（石墨、金刚石和无定形碳），碳酸盐（方解石、白云石和含铁菱镁矿）及“有机物”（包括石蜡、烯、芳香烃、有机酸、氨基酸和卟啉等）。它们的碳同位素组成有很大不同。P. Deines等（1973，1975）研究了铁陨石中各种含碳相的碳同位素组成，发现石墨的$\delta^{13}C$值（−5.0——8.2‰）比陨碳铁（−17.4——26.6‰）和镍纹石（−18.8——21.3‰）要高得多。碳质球粒陨石中的$\delta^{13}C$如表8.1所示。

由表8.1可见，Ⅰ型和Ⅱ型含有碳酸盐，碳含量高，全碳的$\delta^{13}C$值为−5.6——11.6‰。Ⅲ型不含碳酸盐，碳含量低，全碳的$\delta^{13}C$值低得多。碳质球粒陨石中碳酸盐的$\delta^{13}C$值，Ⅰ型高于Ⅱ型；不溶有机物的$\delta^{13}C$变化范围小，而可溶有机物的$\delta^{13}C$变化范围大。

表 8.1　碳质球粒陨石中各部分的碳同位素组成①

陨　　石	碳含量 (%)②	$\delta^{13}C$ (‰)			
		全　碳	碳酸盐	可溶有机物③	不溶有机物
Ivuna（Ⅰ型）	3.30	−7.5	+65.8	−24.1	−17.1
Orgueil（Ⅰ型）	2.80	−11.6	+70.2	−18.0	−16.9
Murray（Ⅱ型）	1.90	−5.6	+42.3	−5.3	−14.8
Murchison（Ⅱ型）	—	−7.2	+45.4	+5.0	−13.8
Cold Bokkeveld（Ⅱ型）	1.58	−7.2	+50.7	−17.8	−16.4
Erakot（Ⅱ型）	—	−7.6	+44.4	−19.1	−15.1
Mighei（Ⅱ型）	2.60	−10.3	+41.6	−17.8	−16.8
Mokoia（Ⅲ型）	0.75	−18.3	无	−27.2	−15.8

①据 J. W. Smith 等（1970）；②据G. Boato（1954）；③有机酸除外

总的来说，陨石的碳同位素组成特点是：①陨石中碳酸盐与其中有机碳的$\delta^{13}C$值之间有非常大的差别，可达60至80‰以上，而地球上共生的碳酸盐与有机碳之间差异较小，一般为25—30‰；②陨石中各种含碳相之间没有达到碳同位素平衡；③陨石碳酸盐的$\delta^{13}C$值比地球碳酸盐（绝大多数不超过6‰，少数达21‰）重得多。这说明陨石中含碳相的成因是特殊的。

月球物质的碳含量变化很大。静海和风暴洋地区的碳含量从11到280ppm。$\delta^{13}C$值为−29.8—+20.2‰，变化范围达50‰，如表8.2。

表 8.2 月球样品的碳含量和$\delta^{13}C$值

（据 I. Friedman 等，1970—1972）

地区	结晶岩石		角砾岩		月壤	
	碳含量(ppm)	$\delta^{13}C$(‰)	碳含量(ppm)	$\delta^{13}C$(‰)	碳含量(ppm)	$\delta^{13}C$(‰)
静海	11—77	−18.8—−29.8	101—280	1.6—11.0	116—170	16.3—20.2
风暴洋	21—86	−25.4(外部) −24.9(内部)	103—165	−3.6	111—150	−1.6—12.4

从表8.2可知，月样的$\delta^{13}C$随碳含量的增高而增大，其结晶岩石的碳含量低，$\delta^{13}C$亦低；月壤和角砾岩的碳含量高，$\delta^{13}C$也高，尤其是静海月壤特别富含^{13}C。这一现象可能是受太阳风的影响，月球表面由于粒子轰击作用使轻同位素逸失了；其碳含量高可能与来自彗星等富碳物体的冲击有关。

第三节 地球岩石中的碳同位素组成

一、火成岩

火成岩中的碳含量一般低于0.1%。碳的存在形式有：碳酸盐矿物、火山喷气和流体包裹体中的CO_2和CH_4、金刚石和石墨、碳化物和有机物等。总的来说，氧化态碳的$\delta^{13}C$值较高，而还原碳富集^{12}C，$\delta^{13}C$较低。

火成岩中碳包括碳酸盐碳（氧化态碳）和非碳酸盐碳（还原碳）。通常碳含量低的岩石中主要是还原碳，碳含量高的岩石中两种形式的碳都存在。碳酸盐碳（20—20000ppm）的$\delta^{13}C$值为+2.9—−10.3‰，与之共存的非碳酸盐碳（26—360ppm）的$\delta^{13}C$值为−19.7—−27.1‰。据Э. М. Галимов(1968) 的资料，火成岩除了玢岩中碳的含量较高（3700—6100ppm），$\delta^{13}C$值为−13.0—−15.0‰，可能含有碳酸盐碳之外，其余各类火成岩中碳含量很低（20—670ppm），$\delta^{13}C$值为−18.0—−27.0‰，主要是还原碳。

火成岩中碳酸盐碳（氧化态）的含量及其同位素组成变化较大，看来这些碳酸盐矿物不可能主要是岩浆成因的。据Fuex等（1973）的研究，碳酸盐的含量与长石蚀变程度有关，认为这些碳是次生成因的，系由循环热液或地下水带入的。

火成岩中还原碳的含量比较低而变化小，$\delta^{13}C$值范围较窄，与生物成因碳的$\delta^{13}C$值重叠。还原碳也可能是次生成因的，或者是由于同化了含有生物成因碳的沉积岩。考虑到还原碳的含量稳定，其$\delta^{13}C$值与球粒陨石中有机物和月岩相似，因此把还原碳解释为原生成因则比较合理。

大洋中脊玄武岩中碳酸盐碳的$\delta^{13}C$值为－2.6——12.4‰，但有几个样品的碳含量很低（＜20ppm），其$\delta^{13}C$值低至－18.3——20.0‰。大洋中脊玄武岩的流体包裹体中CO_2的$\delta^{13}C$为－3.9——9.1‰；然而在玄武岩的橄榄石结核中$\delta^{13}C$也有低于－20‰的。

岩浆成因的碳酸岩、金伯利岩碳酸盐和金刚石都起源于地球深部，它们的碳同位素组成在很大程度上可以代表初生碳或深源碳的$\delta^{13}C$值。大多数碳酸岩的$\delta^{13}C$值范围为－4.0——7.5‰，有些岩体中可增至－2.0‰。P. Deines等（1973）获得世界各地22个碳酸岩体的$\delta^{13}C$平均值为－5.1±1.4‰，13处金伯利岩中碳酸盐的平均值为－4.7±1.2‰。各个碳酸岩体的$\delta^{13}C$值变化范围窄，例如，西德Laacher See为－7.14±0.37‰，Kaiserstuhl为－6.21±0.48‰；加拿大Oka为－5.08±0.49‰。苏联碳酸岩体的$\delta^{13}C$值变化于－2.4至－4.6‰之间，А. Ф. Коржинский等（1978）认为这些碳是初生碳与海相碳酸盐的混合碳，初生碳的$\delta^{13}C$值为－5——8‰。

金刚石产于地幔来源的金伯利岩筒中。根据对许多无色金刚石的分析，其$\delta^{13}C$值为－3.2——8.8‰，平均为－5.8‰。黑色金刚石的$\delta^{13}C$值为－27.8——28.4‰，表明较无色金刚石富集^{12}C。金刚石在1200℃的高温下，与CO_2之间存在2—3‰的同位素分馏。按照R. H. Mitchell等（1971）的假设，自然界金刚石可能在更浅深度和更低温度下形成，那么CO_2与金刚石的分馏程度就会更大。这个假设可部分地解释某些金刚石异常富含^{12}C的事实，但更可能是在金刚石形成时发生了动力学分馏效应。

金伯利岩的富含橄榄石捕虏体中包裹体的CO_2之$\delta^{13}C$为－7‰。

二、沉积岩

沉积岩中最主要的碳库是碳酸盐和有机碳。它们的$\delta^{13}C$平均值分别为1‰和－23‰，是两种成因上完全不同的碳。从碳的循环来看，包括了大气圈、水圈和生物圈之间碳的交换、转化以及把大量碳固定在岩石圈的各种无机和有机过程。这些过程的转化率就每年的数量而言是很小的，然而经过漫长的地质历史，已经富集在沉积岩中的碳估计最少是现今大气、水圈和生物圈中碳含量的几百倍。沉积岩中大约80%以上的碳以碳酸盐形式存在，其余的是有机碳，包括岩石中分散的有机物（绝大部分为干酪根）和矿物燃料。

1．碳酸盐

从水溶液中沉淀出的无机和生物碳酸钙，其同位素组成主要受控于下列因素：①与溶液中含碳原子团处于平衡的CO_2气体之$\delta^{13}C$值；②含碳原子团与碳酸钙之间的平衡分馏系数；③温度和溶液的pH值。根据平衡分馏系数计算，沉积碳酸钙相对于总溶解无机碳（HCO_3^-、CO_3^{2-}）和CO_2气体分别富集^{13}C大约1—3‰和9—11‰。温度对碳酸盐$\delta^{13}C$值的影响很小（＜0.1/℃）。

海水中溶解碳主要呈HCO_3^-形式。海洋HCO_3^-或总溶解无机碳的$\delta^{13}C$值约为0‰，与大气CO_2（－7‰）处于同位素平衡。大部分海相石灰岩和生物碳酸钙的$\delta^{13}C$值反映了溶解无机碳和大气CO_2的同位素组成。在平衡情况下，正常海相碳酸钙的$\delta^{13}C$值约为1.5—3.5‰，与HCO_3^-之间的分馏小。然而，有的碳酸盐特别是生物成因碳酸钙，它们的$\delta^{13}C$值接近甚至低于HCO_3^-的值。这些碳酸盐沉淀时的同位素不平衡现象有两种解释：①沉淀速率效应，$CaCO_3$-HCO_3^-分馏程度与钙质沉淀速率呈反比关系，即生物壳层和骨骼生长快时，$CaCO_3$的$\delta^{13}C$值接近于HCO_3^-。只有那些在很慢情况下沉淀的碳酸钙，才达到真正的同位素平衡；②“生命”同位素效应，某些重要的海洋生物体，例如棘皮动物和珊瑚，在它们的碳酸钙

骨骼发生沉淀期间，由于溶解HCO_3^-与呼出的CO_2之间混合和同位素交换，导致了^{13}C和^{18}O的降低。而那些具有有效呼吸系统的生物体（如软体动物和节肢动物等），碳酸钙骨骼中并无代谢CO_2的掺入。总的看来，现代海相碳酸盐的$\delta^{13}C$值范围一般为0±4‰，但少数生物碳酸钙（如六射珊瑚、海星纲和海百合纲）可低达−6——−9‰。

海相碳酸盐$\delta^{13}C$值的年代效应不明显。M. L. Keith等（1964）指出，寒武纪到第三纪海相石灰岩的$\delta^{13}C$值比较恒定，其平均值为0.56±1.55‰。另据M. Schidlowski等(1975)的研究，南部非洲前寒武纪未变质碳酸盐岩的$\delta^{13}C$值与显生宙没有明显差别，如南非地盾27—33亿年火山—沉积岩系中碳酸盐岩的$\delta^{13}C$值为−3.3—+2.5‰。33亿年来，海相碳酸盐岩的$\delta^{13}C$值接近于0‰，变化幅度仅为3—5‰，这意味着沉积物中有机碳数量（约占总沉积碳的20%）和大气CO_2分压也基本上保持不变。

淡水碳酸盐比海相碳酸盐富含^{12}C，并且表现出$\delta^{13}C$值的很大可变性。这主要是由于淡水中溶解无机碳（许多情况下呈HCO_3^-）有多种来源：土壤中植物碎片氧化或有机物降解反应产生的CO_2($\delta^{13}C$约−25‰)、植物呼吸作用放出的CO_2(−23‰)、大气CO_2(−7‰)、碳酸盐岩分解放出的CO_2(−7——9‰)和风化形成的溶解碳(1‰)。另外，水生植物的光合作用选择性地吸收溶解无机碳中的^{12}C，而大气CO_2与水体的同位素交换又使溶解无机碳的$\delta^{13}C$值增高（平衡时约为1—2‰）。所以，淡水碳酸盐的$\delta^{13}C$值是不同成因的溶解无机碳相互混合和各种因素彼此均衡的结果。湖水、河水和地下水中溶解无机碳的$\delta^{13}C$值变化范围为−30——+3‰，平均−8‰。盐湖溶解无机碳的^{13}C含量一般比淡水湖高。据统计，世界许多地方淡水石灰岩比海相的平均富^{12}C约5—7‰。淡水中软体动物贝壳的$\delta^{13}C$值(−0.6——15.2‰）比海洋贝壳（−1.7—4.2‰）低得多。

原则上，碳酸盐的$\delta^{13}C$（及$\delta^{18}O$）值可作为沉积环境的标志。对于侏罗纪和更年青时代的样品，Keith等（1964）提出了区分海相和淡水相灰岩的经验公式：

$$Z=a(\delta^{13}C+50)+b(\delta^{18}O+50) \tag{8.2}$$

式中$\delta^{13}C$和$\delta^{18}O$值均以PDB为标准，$a=2.048$,$b=0.498$。$Z>120$时为海相，$Z<120$时为淡水相。E. P. Müller等（1968）的研究表明，从海盆内部、斜坡到泻湖和岸堤，碳酸盐的$\delta^{13}C$值有逐渐升高的趋势。另外，碳酸盐在成岩或后生阶段发生次生变化或交代作用（比如溶解—重结晶、白云岩化和去白云岩化等）时的水介质条件和碳源，也可以利用同位素组成来鉴别。

自然界存在着一些同位素异常低的碳酸钙。例如美国东北海岸大陆坡外缘上更新世陆源砂岩中碳酸钙胶结物的$\delta^{13}C$值为−23.1——60.6‰(J. C. Hathaway等，1969)。墨西哥湾海岸带盐丘冠岩中碳酸钙的$\delta^{13}C$平均值为−36.2±6.2‰(E. S. Cheney等，1967)。苏联喀尔巴阡山含硫灰岩的$\delta^{13}C$值为−52.3——72.0‰(А. П. Виноградов, 1961)。以上这些碳酸钙可能是由甲烷的细菌氧化或无机氧化作用放出的CO_2所形成。

在平衡条件下，沉积白云石比共存方解石富集^{13}C约2‰。地质时代中大多数海相白云岩的$\delta^{13}C$值与灰岩接近，说明白云岩很可能是准同生或早期成岩阶段形成的。白云岩也常常与蒸发岩和陆源沉积岩共生。蒸发盆地的白云岩相对富含^{13}C和^{18}O。W. G. Deuser（1970）报导白云石的$\delta^{13}C$值变化范围为−64——+21‰；低$\delta^{13}C$值与有机物降解和细菌氧化直接有关，高值则是由于有机物的酵解产物中CH_4逸出而CO_2保留下来的缘故。

沉积物中有机碳的$\delta^{13}C$值变化对确定沉积岩的物质来源具有重要意义。

近代陆相沉积物中有机碳的$\delta^{13}C$值为－10‰－－36‰，变化很大，但大多数介于－20‰－－30‰之间，平均约为－25‰。不同沉积环境中有机碳同位素组成上的差别，主要与它们的植物源有关。湖相沉积物的$\delta^{13}C$为－8‰－－38‰，幅度达30‰。随纬度的增高，湖泥有机碳的$\delta^{13}C$值有降低的趋势。河流沉积物有机碳的$\delta^{13}C$平均值接近－26‰，但在河口处明显变重。

近代海洋沉积物中有机碳的$\delta^{13}C$值为－10‰－－31‰，但90%以上的数据介于－19‰－－27‰之间。通常远海沉积物中为－19‰－－23‰，近岸地带则由于陆生植物的加入而富含^{12}C。例如，F. S. Brown等（1972）测定了加拿大不列颠哥伦比亚省Saanich湾的有机物，海洋浮游生物的$\delta^{13}C$值为－19.2‰，峡湾内富腐植质土壤为－26.6‰；而海洋沉积物为－20.1‰－－22.5‰，介于前两者中间。

沉积物中有机质包括各种复杂有机化合物。年轻沉积物中有机碳的主要组分通常是腐植酸。土壤腐植酸的$\delta^{13}C$值为－25‰－－26‰，是由木质素降解产生的；海洋腐植酸盐$\delta^{13}C$值为－20‰－－22‰，是浮游生物就地形成的降解产物。干酪根是沉积物和沉积岩中不溶性有机碳，一般占沉积有机碳总量的95%以上。干酪根的$\delta^{13}C$值为－17‰－－32‰，其范围与近代海相沉积物中有机碳接近，但总的分布趋势是富含^{12}C，平均为－26‰－－27‰。

土壤中有机物腐烂和氧化产生的CO_2与相应植物之间的$\delta^{13}C$值是一致的，变化范围为－10‰－－29‰；土壤中CH_4与伴生的CO_2相比大大富集^{12}C，为－30‰－－74‰，平均值为－56‰。各种近代沉积物（海洋沉积物、湖泊淤泥、冰碛物和沼气）中CH_4的$\delta^{13}C$值为－47‰－－89‰；它们和土壤CH_4一样，都是有机物经细菌分解生成的，与煤和石油的伴生CH_4相比，富含^{12}C。

三、变质岩

大理岩是重要的变质岩。区域变质地质体中纯大理岩的$\delta^{13}C$值与各地质时代碳酸盐岩的平均值很接近。如我国内蒙二道洼群和安徽霍邱群的白云质大理岩，$\delta^{13}C$值为0.4—1.4‰。就是说，变质作用（即使是麻粒岩相条件下）对纯大理岩$\delta^{13}C$值的影响很小，一般没有发生碳同位素交换。

石墨是区域变质岩中常见的碳矿物，它的同位素组成变化较大，随其成因而不同。例如西格陵兰Isua地区上地壳岩石中石墨的$\delta^{13}C$值为－21.4‰－－26.9‰(D. Z. Oehler等，1977；Schidlowski等，1979)；我国鞍山含铁建造片岩中石墨的$\delta^{13}C$值为－25.9‰－－27.2‰（李曙光等，1983）；苏联Кривои Por铁建造中石墨的$\delta^{13}C$值可低至－27.8‰－－36.3‰（Ya. N. Belevtsev等，1983）。但也有一部分石墨，特别是大理岩或类似岩石中石墨，相对富集^{13}C。如在西格陵兰Isua地区的岩石中也存在着$\delta^{13}C$为－5.9‰－－17.4‰的石墨。还有$\delta^{13}C$值高达约7‰的变质石墨（H. Wada, 1977）。产生这些“重”石墨的可能原因有：①有机物在成岩或变质作用期间释出CH_4，导致残余的有机成因碳富集^{13}C；②碳酸盐或CO_2被还原成石墨，如$6FeCO_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + C + 5CO_2$；③中、高温下石墨与碳酸盐之间的同位素交换作用，随变质级别的增高，石墨$\delta^{13}C$值有增大的趋势。

变质岩中方解石和石墨常常伴生在一起，利用它们之间的分馏值可以计算温度。但据已有的资料，Δ值很分散，说明在不少样品中方解石与石墨之间并未达到同位素平衡。

第四节　热液体系的碳同位素组成

热液矿床中的碳主要呈碳酸盐矿物及流体包裹体中的CO_2和CH_4气体，极少数情况下可能出现石墨。热液流体中碳的主要来源有海相灰岩（$\delta^{13}C\approx0‰$）、深成碳（$\delta^{13}C\approx-7‰$）和生物成因的有机化合物（$\delta^{13}C\approx-25‰$）。热液矿床碳同位素资料表明，有的矿床中方解石的$\delta^{13}C$值变化很大。如澳大利亚塔斯马尼亚州 Renison Bell 锡石—硫化物矿床，在大约200℃形成的碳酸盐矿物，$\delta^{13}C$值范围为$-14—+5‰$（D. Patterson 等，1976）。这种现象难以用碳源和温度因素来解释，而主要与热液流体中氧化态碳和还原态碳的比例变化有关。

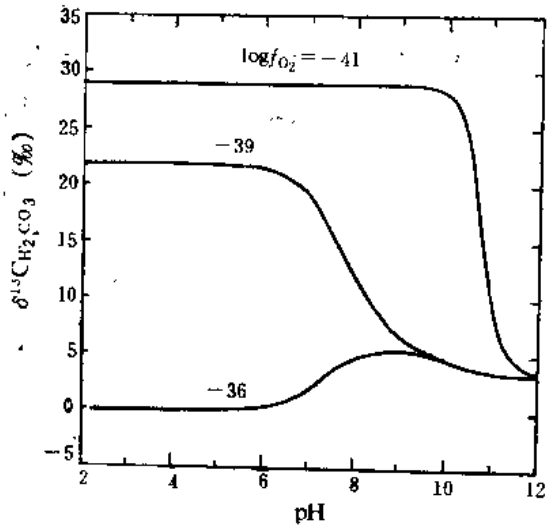


图 8.3　热液流体f_{O_2}和pH值变化对$\delta^{13}C_{H_2CO_3(ap)}$值的影响
（据H. Ohmoto, 1972）

在600℃以下的热液流体中，可能有重要意义的含碳原子团有：$CO_{2(aq)}$、H_2CO_3、HCO_3^-、CO_3^{2-}、和$CH_{4(aq)}$。热液中各种含碳原子团的浓度受控于热液的pH、f_{O_2}、原子团的活度系数和原子团之间化学反应的平衡常数，而活度系数受离子强度（I）影响，平衡常数则与温度（T）有关。所以，热液中含碳原子团和沉淀出的碳矿物之同位素组成不仅取决于热液流体中总碳的浓度和$\delta^{13}C$值，也依赖于流体的pH、f_{O_2}、T和I等物理化学参数。

pH和f_{O_2}是控制热液流体中含碳原子团相对比例的最重要因素。pH值直接影响水溶液含碳原子团的浓度。pH值低时（大约小于6），H_2CO_3超过HCO_3^-，而CO_3^{2-}可以忽略；当pH增加，呈碱性时，HCO_3^-成为优势；在pH值更高的强碱性溶液中，则CO_3^{2-}占优势。氧逸度决定了含碳原子团的氧化—还原状态。如果f_{O_2}约为10^{-36}atm，则大部分碳是氧化态，$CH_{4(aq)}$的浓度可以忽略；在低f_{O_2}情况下，$CH_{4(aq)}$浓度大大增加。$CH_{4(aq)}$浓度的变化，对于与之共存的碳酸盐原子团的$\delta^{13}C$值有显著影响。如图8.3所示，在$T=250$℃，$I=1.0$，$\delta^{13}C_{\Sigma C}=0‰$和pH=6的热液体系中，$H_2CO_3+CO_{2(aq)}$的$\delta^{13}C$值即$\delta^{13}C_{H_2CO_3(aq)}$，由$f_{O_2}=10^{-3}$ atm时的0‰增加到$f_{O_2}=10^{-41}$atm时的29‰。就是说，在高f_{O_2}情况下，$CH_{4(aq)}$可以忽略，$\delta^{13}C_{H_2CO_3(ap)}\approx\delta^{13}C_{\Sigma C}$；低$f_{O_2}$时，$CH_{4(aq)}$占绝对优势，$\delta^{13}C_{CH_4(aq)}\approx\delta^{13}C_{\Sigma C}$。另外，在$f_{O_2}$固定时，$\delta^{13}C_{H_2CO_3(ap)}$随pH值而变化。见图8.3，图中$f_{O_2}=10^{-39}$atm 情况下，pH=2—6时，$CH_{4(aq)}$约占3/4，氧化态碳主要是$H_2CO_3$，$\delta^{13}C_{H_2CO_3(ap)}\approx22‰$；当pH值由6增加到12时，由于$CH_{4(aq)}$浓度迅速降低和氧化态碳成为主要组分，并且逐渐变为$HCO_3^-$乃至最终$CO_3^{2-}$占绝对优势，$\delta^{13}C_{H_2CO_3(ap)}$减少至4‰左右。显然，无论pH还是$f_{O_2}$都对热液流体中平衡共存的含碳原子团的$\delta^{13}C$值有显著影响，因而这些参数也严格地控制着热液沉淀的含碳矿物的$\delta^{13}C$值。例如方解石和石墨的$\delta^{13}C$值随pH和f_{O_2}而变化，如图8.4所示。

图8.4表示了在$\Sigma C=1mol/kgH_2O$，$\delta^{13}C_{\Sigma C}=-5‰$，$I=1.0$和$T=250$℃的情况下，由

热液体系生成的方解石和石墨的$\delta^{13}C$值等值线。从图8.4可看出：①从$\delta^{13}C_{\Sigma C}=-5‰$的热液流体中沉淀的方解石和石墨，其$\delta^{13}C$值范围分别约为$-6.5—+22.5‰$和$-17.5—+11.5‰$，主要取决于$f_{O_2}$和pH值；②在高$f_{O_2}$（$>10^{-37}$atm区域，即$CH_{4(aq)}$浓度可以忽略的情况下，方解石的$\delta^{13}C$值与$f_{O_2}$无关，仅随pH值增加而稍有改变；③在低$f_{O_2}$（$<10^{-37}$atm和

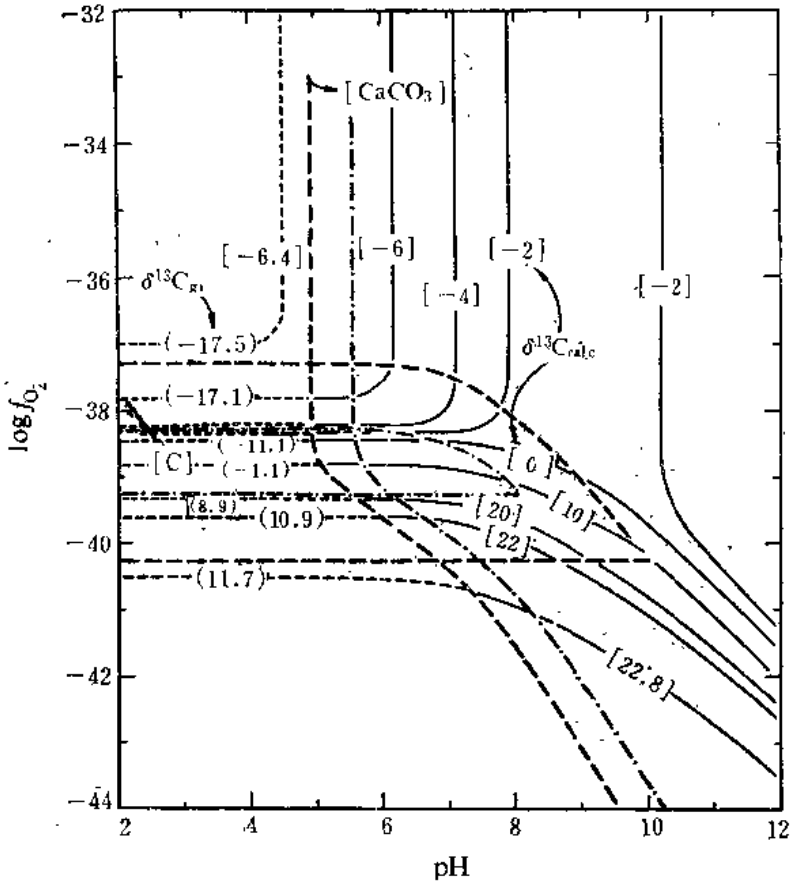


图 8.4 方解石和石墨的$\delta^{13}C$值随pH和f_{O_2}的变化

（据H. Ohmoto, 1972）

实线表示$\delta^{13}C$等值线；虚线表示$\Sigma C=1mol/kg$时方解石和石墨的稳定界线；点虚线表示$\Sigma C=0.1mol/kg$时方解石和石墨的稳定界线；方括号和圆括号表示$\delta^{13}C_{\Sigma C}=-5‰$时分别为方解石和石墨的$\delta$值

低pH值（<7）区域，即H_2O_3和$CH_{4(aq)}$均以显著比例共存的情况下，石墨的$\delta^{13}C$值与pH值无关，而强烈地依赖于f_{O_2}，f_{O_2}每增加一个对数单位可使石墨的$\delta^{13}C$值最多减少约25‰；④在低f_{O_2}（$<10^{-37}$atm和pH值为7—12区域，即HCO_3^-和CO_3^{2-}及$CH_{4(aq)}$同时存在的情况下，方解石和石墨的$\delta^{13}C$值随pH增加而减小，并随f_{O_2}降低而升高。

其他参数对热液含碳矿物$\delta^{13}C$值也有不同程度的影响。温度不仅控制着同位素分馏大小，而且也决定了化学平衡常数值。不同温度下，pH-f_{O_2}图中$\delta^{13}C$等值线和矿物稳定界线的位置不相同，并且温度降低时，矿物$\delta^{13}C$值随f_{O_2}和pH的变化范围增大。离子强度对矿物$\delta^{13}C$等值线位置的影响比其他因素要小得多，一般可忽略。碳的总浓度影响矿物的稳定范围，随热液中总碳浓度降低，方解石的稳定范围向pH较高的区域移动，而石墨向pH较低的区域收缩，见图8.4。在150℃时，若$\Sigma C<0.005mol/kgH_2O$；在250℃时，若$\Sigma C<$

0.05mol/kgH_2O；或者在350℃时，$\Sigma C<0.5mol/kgH_2O$，则石墨稳定区消失。图 8.4 也反映出总碳浓度限制了热液矿物$\delta^{13}C$值的变化范围。从富碳溶液中沉淀的含碳矿物比从贫碳溶液中沉淀的矿物呈现出更大的$\delta^{13}C$值范围，这对于石墨特别清楚。

总的来说，对于温度高于100℃的热液体系，在高f_{O_2}条件下沉淀的碳酸盐矿物，其$\delta^{13}C$值接近于热液的$\delta^{13}C_{\Sigma C}$值，一般相差不超过3‰；在低f_{O_2}条件下，碳酸盐的$\delta^{13}C$值可能比$\delta^{13}C_{\Sigma C}$大，石墨的$\delta^{13}C$值既可小于也可大于$\delta^{13}C_{\Sigma C}$值。就是说，热液碳酸盐矿物的$\delta^{13}C$值未必与碳源的$\delta^{13}C$值一样，同位素组成变化大的含碳矿物也不一定是生物成因的。

上述热液体系仅适用于各相之间保持同位素平衡的封闭体系，并且假定固相矿物的移出不影响热液中剩余碳的同位素组成。

第五节　碳同位素的地质应用

一、碳同位素地温计

碳同位素地温计远不如氧同位素地温计的应用广泛，但对一些含碳矿物对或组分来说，它有一些特殊用途。例如Y. Bottinga(1969)详细计算了方解石、二氧化碳、石墨和甲烷各组分之间碳同位素平衡交换体系中的分馏系数。如表8.3。

表 8.3　碳同位素交换平衡的1000lnα计算值

温　度	1000lnα					
(℃)	$CaCO_3$—CH_4	CO_2—CH_4	C—CH_4	$CaCO_3$—C	CO_2—C	CO_2—$CaCO_3$
50	68.4	60.7	45.8	22.6	14.9	-7.7
100	52.9	48.9	33.8	19.1	15.1	-4.0
160	40.0	38.9	24.1	15.9	14.8	-1.1
200	33.6	33.9	19.5	14.2	14.4	0.2
260	26.1	28.0	14.3	12.1	13.7	1.5
300	22.8	24.8	11.8	11.0	13.1	2.1
360	18.5	21.0	8.9	9.6	12.2	2.6
400	16.3	19.0	7.4	8.8	11.5	2.7
450	14.0	16.8	6.0	8.0	10.8	2.8
500	12.2	14.9	4.9	7.3	10.1	2.8
550	10.7	13.4	4.0	6.7	9.4	2.7
600	9.5	12.1	3.3	6.2	8.8	2.6
650	8.5	10.9	2.7	5.8	8.2	2.4
700	7.7	10.0	2.3	5.4	7.7	2.3

只要测得共生含碳矿物或化合物的碳同位素组成，就可以从表 8.3 查出平衡温度。根据Y. Bottinga(1966)的研究资料，美国黄石公园温泉中CO_2—方解石之间的碳同位素平衡温度与直接所测温度较接近，分别为44—64℃和43—72℃。

二、有机矿产的分类对比及其性质的确定

根据碳同位素组成判断岩石、矿物成因的有关内容前已述及，在此仅就有机矿产分述之。

1. 煤

煤的$\delta^{13}C$值与现代陆生植物类似。不同时代煤的$\delta^{13}C$值为−19—−29‰，平均约−25‰。

这说明在煤化作用期间，即从木质素演变成褐煤、烟煤和无烟煤的过程中，没有发生明显的碳同位素分馏；也说明地质时期成煤的植物在同位素组成上类似现代陆生高等植物。

在煤的成熟期间形成了大量甲烷，其中一部分被吸附在煤中，当压力降低时可解吸出来；而大部分甲烷迁移走，可能在合适地段被圈闭形成天然气矿床。煤中吸附 CH_4的$\delta^{13}C$值变化范围大，一般为－12——50‰，少数低达－71‰，比煤富集^{12}C。由于$^{12}CH_4$比$^{13}CH_4$更容易扩散和解吸，故煤系地层中的CH_4随着埋藏深度的增加，$\delta^{13}C$值有升高的趋势。

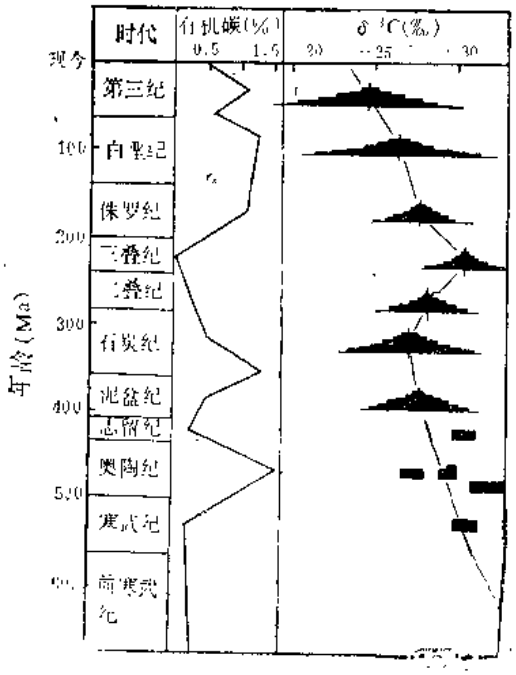


图 8.5　不同地质时代原油的$\delta^{13}C$值
（据W. Stahl, 1977）

2．石油

原油的$\delta^{13}C$值为－20——35‰，平均约－28.5‰左右，比煤富含^{12}C。与植物总碳和近代沉积物中有机碳相比，石油也是亏损^{13}C。一种可能的解释是，石油是由类脂物转化来的。类脂物是植物有机化合物中最稳定、最富含^{12}C的组分。目前流行的石油成因理论是干酪根热降解成油说。石油的$\delta^{13}C$值比沉积物中干酪根低约2‰。随石油的成熟度增高（由于温度上升所致），原油的$\delta^{13}C$值有增大的趋势，但这种效应小于2‰。

石油的$\delta^{13}C$值与生油母岩的沉积环境密切有关。陆相沉积的腐植型有机物（干酪根）生成的石油往往比海相沉积的腐泥型有机物（干酪根）生成的石油富^{12}C。如W. Eckelmann等（1962）统计了128个陆相原油样品，$\delta^{13}C$值集中于－27——29‰，而海相石油的$\delta^{13}C$值为－22——31‰。许多海相石油是由腐植—腐泥型有机物（干酪根）演变而来的。通常随贮油层地质年龄的增大，原油的$\delta^{13}C$值趋向于降低，但三叠纪明显富^{12}C，如图8.5。

石油的同位素组成还受各种后期的或次生作用影响。如热蚀变可使剩余石油富^{13}C约1—2‰；细菌降解作用也导致石油富集^{13}C。此外，原油运移过程中由于化学组分的改变也会引起同位素分馏，通常是沥青质、非烃（杂化合物）和芳烃减少，而石蜡烃和饱和烃含量相对增加，故全油的$\delta^{13}C$值在运移期间是降低的。

虽然石油同位素组成的总变化范围大于10‰，但对单个油藏来说，$\delta^{13}C$值的变化小，一般小于1—2‰。如大庆油田原油的$\delta^{13}C$值为－28.8——31.2‰（据孔庆云，1979）。因此依据碳同位素组成，可以对原油进行分类和对比，从而确定原油的性质和来源。如图8.6，它是根据原油不同组分的$\delta^{13}C$值差异而建立的一种对比方法。可见，原油成因类型不同，它们的曲线位置和形状也不同。

在石油勘探中应用碳同位素进行油—油、油—源岩对比和确定生油层也是十分重要的。如图8.7所示的曲线，表明美国Green河原油与生油岩干酪根有成因关系。又如英国北海油田，在第三系和侏罗系中都产油，两个油藏被断层所隔，根据石油类型曲线对比确定它们是同源；但油—源岩对比否定了侏罗系是生油层（干酪根$\delta^{13}C$值偏离对比曲线），表

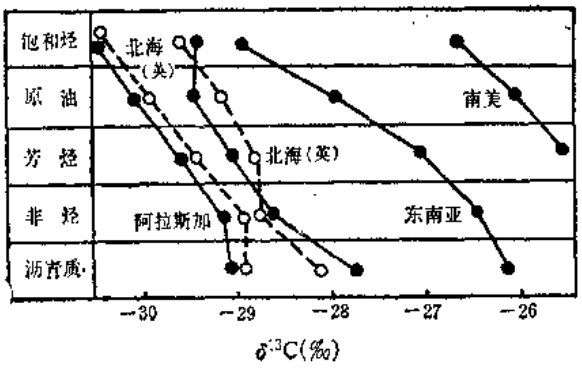


图 8.6 石油类型曲线
(据W. Stahl, 1978, 经修改)

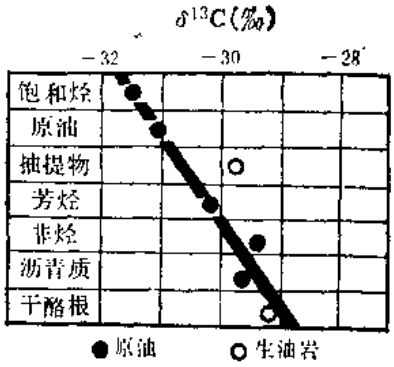


图 8.7 Green河同位素类型曲线和油-源岩对比
(据W. Stahl, 1977)

明这些油是从别处运移来的。

3. 天然气

天然气是碳氢化合物和非烃化合物的混合物。在同一气藏中，从甲烷、乙烷到更重的烃，^{13}C逐渐富集，CO_2比所有烃类都富含^{13}C。甲烷是天然气的重要部分，因此，一般利用其$\delta^{13}C$值来对天然气进行分类、对比，研究气的成因和成熟度，从而提供找气找油方向。

天然气甲烷的$\delta^{13}C$值一般为−21—−76‰，同石油和煤相比，富含^{12}C，且变化大得多。与CH_4伴生的CO_2之$\delta^{13}C$值为−22—+4‰。有的气藏中，CO_2与CH_4间达到同位素交换平衡，可以利用它们的$\Delta^{13}C$值计算天然气形成温度。在许多天然气田中，CH_4的$\delta^{13}C$值随深度而有规律的增加，反映了生气层位或其埋深的不同。

天然气甲烷的同位素组成取决于有机源物质的沉积环境、CH_4产生的方式、有机物遭受热蚀变的类型及气体形成温度或成熟度等因素。从自然界甲烷形成过程来看，有两种完全不同的机理，即生物成因和热成因。生物成因CH_4是细菌在还原条件下对有机物分解而产生的，如沼气。热成因CH_4是由温度引起的，主要与有机物的埋藏深度有关，在煤化作用和煤的变质作用以及石油成熟和裂化过程中都可形成。总的来说，细菌成因CH_4比热成因CH_4富集^{12}C约20—40‰甚至更多。

不同成因或来源的天然气甲烷，$\delta^{13}C$值是很不相同的。通常，$\delta^{13}C$值很低（−55—−70‰或更低）的天然气CH_4是细菌活动的产物，富含^{13}C(>−30‰)的CH_4显然与煤成气有关，这两类天然气中的重烃与甲烷之比值较低。与石油成熟过程有关的天然气CH_4，$\delta^{13}C$值约为−50‰（低成熟）至−30‰（过成熟），这类天然气的重烃与甲烷比值较高。

根据天然气CH_4的$\delta^{13}C$值，可将天然气按不同成熟度阶段划分为：早期微生物成因的干气（$\delta^{13}C$为−55—−80‰或更低）、成熟期与油伴生的天然气（−42—−55‰）、成熟后期与凝析油有关的气（−36—−42‰）及过成熟的干气（大于−36‰）。与煤有关的天然气往往高于−30‰。例如我国四川盆地震旦系和二叠系的天然气，CH_4的$\delta^{13}C$值约为−30—−35‰，应属过成熟干气。

在相同成熟度的情况下，陆相腐植型有机物生成的天然气CH_4比海相腐泥型天然气

CH_4富^{13}C约13‰。

天然气运移过程中同位素分馏较为复杂，主要取决于气体组分的性质和运移方式。如果扩散控制运移过程，则轻同位素富集；若气体运移受到溶解作用影响，那么会导致重同位素富集。

第九章　硫同位素地球化学

自然界硫以^{32}S、^{33}S、^{34}S和^{36}S四种同位素形式存在，它们的丰度分别为(%)：95.02、0.75、4.21和0.02。天然物质中硫同位素比值用$\delta^{34}S$表示：

$$\delta^{34}S(‰)=\frac{(^{34}S/^{32}S)_{样品}-(^{34}S/^{32}S)_{标准}}{(^{34}S/^{32}S)_{标准}}\times 1000 \qquad (9.1)$$

标准采用CDT。

硫同位素组成的变化范围大，约为160‰。最重的硫酸盐$\delta^{34}S$为95‰，最轻的硫化物为−65‰，如图9.1。

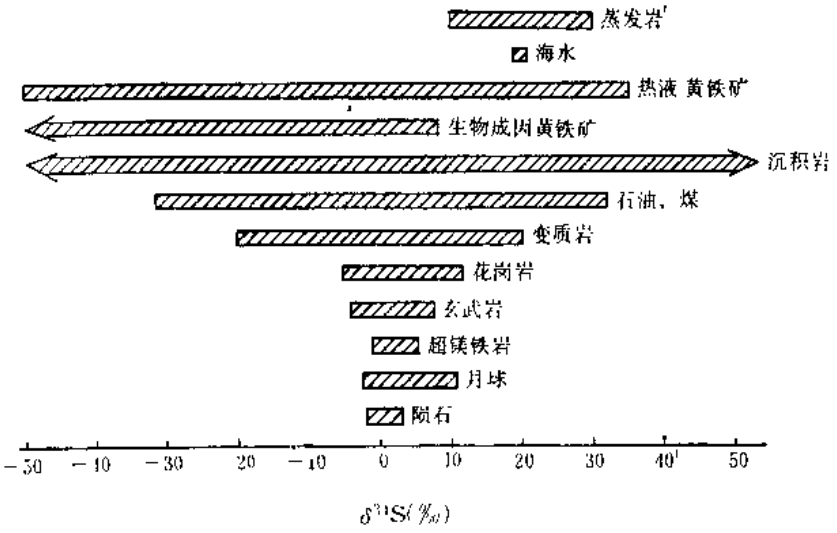


图 9.1　天然物质中的硫同位素组成

自然界硫同位素分布与其地球化学行为密切有关：① 硫可以呈S^{2-}、S_2^{2-}、S^0、S^{4+}和S^{6+}多种价态，有时还出现S_2^{2-}、$S_2O_3^{2-}$的亚稳定络合物；不同价态含硫原子团富集^{34}S的能力不同；② 硫化合物的氧化-还原作用是一种普遍的地球化学过程，在地表条件下，微生物的还原作用是影响硫同位素组成变化的重要因素；③ 硫酸盐在冷水中的溶解度比金属硫化物大得多，因而硫酸盐在地下水的作用下是活动的，造成了硫的轻、重同位素之间的分离。

第一节　硫同位素分馏机理

硫同位素天然变异的机理主要有两类：① 各种硫化合物（如硫酸盐与硫化物、硫化物与硫化物）之间的同位素交换反应，即平衡体系中发生的同位素分馏；② 使硫改变价态的各种单向化学反应，反应中的分馏机理是动力效应，分馏的原因既有无机的也有有机的。

一、交换平衡分馏

硫同位素平衡分馏的典型体系是岩浆环境及250℃以上热液流体中的SO_4^{2-}和溶解H_2S，火山口的SO_2和H_2S气体、热液流体中溶解H_2S和沉淀的硫化物、共生的硫化矿物。

在平衡条件下重同位素倾向于富集在具有较强硫键的化合物中，即由高价到低价$\delta^{34}S$依次降低。因此，各种含硫原子团中^{34}S富集的顺序为：$SO_4^{2-}\approx HSO_4^->SO_3^{2-}>SO_2>SCO>S_x\approx H_2S\approx HS^->S^{2-}$。

根据H. Ohmoto(1979)的研究，硫化合物$-H_2S$之间的硫同位素平衡分馏方程为：

$$1000\ln\alpha_{硫化合物-H_2S}=A\times10^6T^{-2}+B\times10^3T^{-1}+C$$

A、B、C分别为不同硫化合物的特定系数。

图9.2表示了一些硫化合物$-H_2S$的同位素平衡分馏曲线，其实验测定数据与理论计算结果大体上近似。

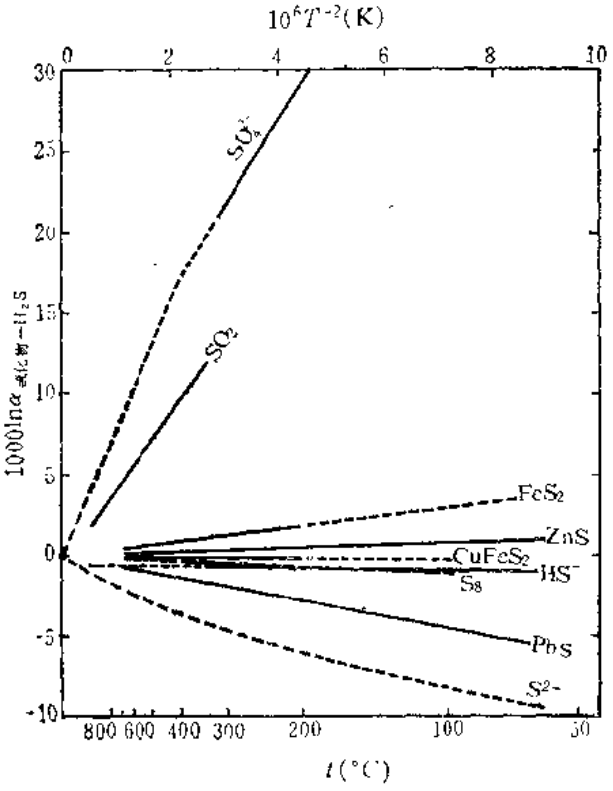


图 9.2 硫化合物相对于H_2S的平衡分馏曲线
(据H. Ohmoto等，1979)
实线是实验测定值，虚线是外推或理论计算值

硫化物$-H_2S$达到平衡时，硫化物中富集^{34}S的顺序如下：辉钼矿>黄铁矿>闪锌矿（磁黄铁矿）>H_2S>黄铜矿>S(HS^-)>铜蓝>方铅矿>辰砂>辉铜矿（辉锑矿）>辉银矿>S^{2-}。

低温时$SO_4^{2-}-H_2S$体系的平衡分馏系数难以通过实验测定。根据A. P. Tudge等(1950)的理论计算，$SO_4^{2-}-H_2S(aq)$体系的平衡分馏最大。在25℃时，$^{34}SO_4^{2-}+H_2{}^{34}S\rightleftharpoons{}^{34}SO_4^{2-}+H_2{}^{32}S$交换反应的分馏系数为1.075；据H. Sakai (1968)的计算，25℃时$\alpha=1.069$。不过，实际上只有在温度高于250℃条件下，SO_4^{2-}与$H_2S(aq)$才可能达到同位素平衡。

溶解SO_4^{2-}与沉淀硫酸盐之间硫同位素分馏很小。25℃时，石膏、硬石膏、重晶石和铅矾与SO_4^{2-}之间的Δ值分别为1.6、1.3、0.9和0‰(H. Sakai, 1968)。

二、化学动力学分馏

硫化合物的无机氧化或还原作用是一种非平衡的单向化学反应。硫和硫化物的氧化作用主要发生于地表和某些热液体系中。总的来说，硫化物氧化为硫酸盐是同位素动力学分馏过程，但其同位素分馏表现不明显，因为氧化反应速度并不受M-S键破裂所控制。例如元素硫氧化为硫酸盐的反应，实验测其$\alpha'=1.0014$(A. П. Виноградов等，1964)；低温下H_2S和硫化物的无机氧化反应，其$\alpha'\leqslant1.003$(H. Ohmoto等，1979)。所以在氧化作用中形成的硫酸盐与原始硫化物相比，或者略微富集^{34}S，或者$\delta^{34}S$相近。

硫酸盐无机还原为硫化物的动力效应是比较大的。例如，用HI作还原剂的反应：$SO_4^{2-}+10H^++8e\longrightarrow H_2S+4H_2O$，经实验测定，在18—50℃时，$\alpha'=1.022$（A. G. Harrison等，1957）；$SO_2$被$H_2S$还原成S的反应，在25—280℃时，$\alpha'=1.016$(V. A. Grinenko等，1970)。在上述反应中，还原速度是由SO_4^{2-}转化为SO_3^{2-}或者SO_2转变成过渡络合体时所发生的第一对S—O键的破裂所控制，这一步的同位素效应较强。

硫酸盐的无机还原作用需要较高的活化能。低温下参与反应的物质数量很少，如在A. G. Harrison(1957)的实验中，被还原的硫酸盐不超过2%。因而有实际意义的反应多发生在约250℃以上的热液体系和地壳深部环境，例如，热液流体中水溶硫酸盐被还原成水溶硫化物，火山气体中SO_2被H_2S还原形成元素硫，海水SO_4^{2-}被海底热火山岩中Fe^{2+}还原成H_2S、并形成硫化物。特别在海底火山作用条件下，反应

$$SO_4^{2-}+8Fe^{2+}+10H^+\longrightarrow H_2S+8Fe^{3+}+4H_2O$$

是使海水演化成为成矿热液的重要机理。

硫化物的热分解和热水淋滤过程也有同位素动力学效应发生。例如，黄铁矿的热分解：$FeS_2\longrightarrow S+FeS$，在600℃时元素硫比黄铁矿贫$^{34}S$约9.2‰（H. Puchelt, 1968）。

火成岩或沉积岩中的黄铁矿被热液淋滤时，硫被带入热液，成为成矿时的硫物质来源。这一过程可有两种机理：

（1）被热液淋滤形成氧化物

$$6FeS_2+11H_2O\longrightarrow 3Fe_2O_3+11H_2S+SO_2$$

在温度为350—550℃情况下，原始FeS中的$\delta^{34}S$值为零时，由淋滤产生的H_2S之$\delta^{34}S$为1—3‰（V. A. Grinenko等，1970）。

（2）被酸性溶液淋滤

$$4FeS_2+4H_2O+6H^+\longrightarrow 4Fe^{2+}+7H_2S+SO_4^{2-}$$

在温度为100℃时，反应速度为10^{-8}mol/s，原始FeS_2中$\delta^{34}S$为零时，由淋滤产生的H_2S之$\delta^{34}S$约为−1‰（H. Ohmoto等，1979）。

上述两种情况说明，黄铁矿被淋滤所产生的含H_2S热液具有与黄铁矿近似的$\delta^{34}S$值。

三、生物动力学分馏

硫化物的生物动力学分馏过程主要有下列几种情况：

1．硫酸盐的同化还原过程

指硫酸盐在生物作用下合成为有机硫化合物的过程。这种过程形成的有机硫之$\delta^{34}S$值比原始硫酸盐的值低约千分之几（M. B. Goldhaber等，1974），二者的差别不大。

2．有机物分解产生H_2S的过程

含硫有机物为细菌分解产生的H_2S之$\delta^{34}S$比原始有机物低约5‰以下。

3．生物氧化硫化物为硫酸盐

一般来说，硫化物被微生物氧化为SO_4^{2-}的过程，其同位素分馏是很小的。但在有些情况下，如*Thiobacillus*细菌氧化硫化物时，生成硫、硫代硫酸盐和SO_4^{2-}；硫的$\delta^{34}S$与原始硫化物相近，而硫代硫酸盐富集^{34}S达19‰，SO_4^{2-}中^{34}S贫化约18‰。另外一种细菌*Chromatium*氧化硫化物时，生成的硫中^{34}S贫化约10‰，而硫代硫酸盐富集^{34}S约11‰，SO_4^{2-}中$\delta^{34}S$与原始硫化物的值近似。这两个实例说明，不同细菌会产生完全不同的硫同位素分馏。

4．生物还原硫酸盐

低温时（$T \leqslant 50℃$），厌氧细菌对硫酸盐的还原作用会产生明显的同位素分馏。

细菌作用下SO_4^{2-}还原为H_2S时的同位素分馏是很复杂的，需要研究体系对SO_4^{2-}和H_2S是开放的还是封闭的。开放体系是指在还原作用进行过程中SO_4^{2-}和H_2S浓度保持恒定，即SO_4^{2-}源不断地输入体系，SO_4^{2-}浓度不随还原作用的进行而下降；H_2S与金属形成硫化物，不断地从体系中移出，H_2S浓度不随还原作用的进行而升高。封闭体系则相反。因此，在不同情况下，硫同位素的分馏有很大不同。

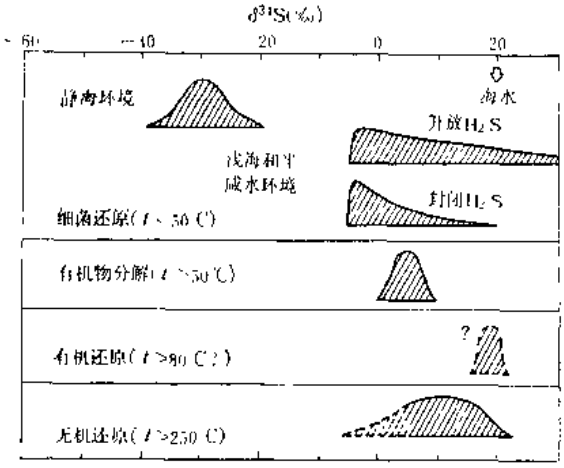


图 9.3 硫酸盐（$\delta^{34}S = 20‰$）以不同方式还原生成的H_2S和硫化物之$\delta^{34}S$值
（据H. Ohmoto等，1979）

（1）体系对SO_4^{2-}是开放的。在这种情况下，只要环境没有变化，动力学分馏系数会保持在一定范围内。例如，黑海海底（静海环境）SO_4^{2-}还原速度很慢，SO_4^{2-}从海水中不断得到补充，$k_{32}/k_{34} = 1.040—1.060$（H. P. Schwarcz, 1973），即在这种环境下形成的硫化物之$\delta^{34}S$比海水硫酸盐低40—60‰。

（2）体系对SO_4^{2-}是封闭的。在这种情况下，则需用瑞利分馏来研究过程的硫同位素分馏。在时间t时，$\delta^{34}SO_4^{2-}$可近似地用下式表示：

$$\delta^{34}SO_4^{2-} = \delta^{34}SO_4^{2-} + 1000(F^{1-\alpha'} - 1) \tag{9.2}$$

$\delta^{34}SO_4^{2-}$为时间t时溶液中SO_4^{2-}的$\delta^{34}S$，$\delta^{34}SO_4^{2-}$为原始溶液中SO_4^{2-}的$\delta^{34}S$，$\alpha' = k_{32}/k_{31} = 1.025$，F为时间$t$时$SO_4^{2-}$的剩余百分数。在此又有两种情况：

① 如果体系对H_2S或HS^-是开放的，则时间t时H_2S的$\delta^{34}S$值为

$$\delta^{34}S_{H_2S} = \delta^{34}SO_4^{2-} - 1000(\alpha' - 1) \tag{9.3}$$

② 如果体系对H_2S或HS^-是封闭的，其表示式为

$$\delta^{34}S^*_{H_2S} = (\delta^{34}SO_4^{2-} - \delta^{34}SO_4^{2-} \cdot F)/(1-F) \tag{9.4}$$

$\delta^{34}S^*_{H_2S}$为体系中总H_2S的$\delta^{34}S$（从时间$0 \rightarrow t$）。半封闭的浅海和半咸水环境就是这种封闭体系的典型。

图9.3表示了硫酸盐以不同方式还原时H_2S的$\delta^{34}S$值。在对SO_4^{2-}封闭的体系中所形成硫化物的$\delta^{34}S$特征：① $\delta^{34}S$值愈大的硫化物，其数量愈少；② 与原始$\delta^{34}S_{SO_4^{2-}}$（20‰）相比，$\delta^{34}S$值−5‰左右的矿物数量最多；③ 在后期（即对应于沉积层的顶层沉积阶段）$\delta^{34}S$持续增加，最后形成的硫化物，其$\delta^{34}S$接近海水的δ^{34}值，但这种硫化物的数量是很少的。

第二节 陨石、月岩和地球岩石中的硫同位素组成

一、陨石和月岩

几乎所有陨石中都含有硫，铁陨石中最高（>10%），其次是球粒陨石（>1%），无球粒陨石中最低（<1%）。目前在陨石中已发现有20多种含硫矿物，其中包括元素硫、硫

化物、硫酸盐和不可溶硫，但绝大多数硫是以陨硫铁（FeS）形式出现。

各类陨石中总硫的同位素组成非常一致，$\delta^{34}S$值的变化约在0±0.7‰范围内，而且与硫含量无关。铁陨石中陨硫铁的$\delta^{34}S$值很稳定，为－0.4—＋0.8‰，平均值0.1±0.4‰。

所有类型陨石中，不同硫化合物的$\delta^{34}S$值变化范围为－2—＋3‰，一般是硫酸盐富集^{32}S，而陨硫铁富集^{34}S。例如，Orgueil碳质球粒陨石中，硫酸盐的$\delta^{34}S$为－1.3‰，元素硫和陨硫铁分别为1.5和2.6‰。无球粒陨石中曾发现$\delta^{34}S$接近－6‰的硫酸盐。

陨石中共存硫化合物之间，硫酸盐几乎总是比元素硫和陨硫铁富集^{32}S，对其解释是硫-水反应：

$$S + 4H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 3H_2$$

即元素硫被水氧化引起的动力学同位素效应使硫酸盐富集^{32}S，然后H_2又与其它硫原子反应生成硫化物：

$$3S + 3H_2 \longrightarrow 3H_2S$$

J. Monster等（1965）用大约10g硫（$\delta^{34}S=1.5‰$）和150ml蒸馏水在80—100℃温度下进行反应试验，其结果是硫酸盐和H_2S的$\delta^{34}S$分别为－0.4‰和2.9‰。

不同类型陨石中各种硫化合物的$\delta^{33}S$和$\delta^{36}S$同样也都很稳定，大体接近于零。但是在硫含量小于0.01%的金属铁相中，^{33}S和^{36}S显异常，$\delta^{36}S$高达6.3－21‰，是宇宙射线与铁的碎裂反应所致。

月球物质中硫含量为0.05—0.23%，几乎全部以陨硫铁形式存在。结晶岩石中$\delta^{34}S$为0±2.5‰，很稳定；角砾岩中为0—4‰，土壤中达4—11‰，甚至更高。阿波罗17着陆地点尘粒的边缘部分（3μm），$\delta^{34}S$值接近20‰。一般来说，月壤的硫含量要比月岩低，其$\delta^{34}S$值偏高可能与太阳风的轰击作用有关，或包含着更复杂的机理。

二、火成岩

超基性岩和基性岩是地幔成因的，它们的硫同位素组成与陨石接近。超基性岩中硫化物的$\delta^{34}S$值为－1.3—＋5.5‰，平均约1.2‰；基性岩中变化范围稍宽，一般为－5.7—＋7.6‰，平均2.0‰。推测地幔硫的$\delta^{34}S$值平均约为1—2‰，可能在地球早期分异时丢失了一些^{32}S蒸气。

碱性橄榄玄武岩和深海拉斑玄武岩中的硫主要呈硫化物，前者的$\delta^{34}S$值为1.3±0.5‰，最接近地幔硫；后者约为0.3±0.6‰。富碱未饱和玄武岩含有硫酸盐和硫化物，$\delta^{34}S$值平均为4.2和1.6‰，与岩石中水和硫含量高有关。未分异辉绿岩中硫化物的$\delta^{34}S$值为0.5±4‰。但也有一些镁铁质岩体中硫化物的$\delta^{34}S$明显偏离陨石硫，如加拿大Muskox侵入体为5‰、苏联Noril′sk侵入体为9‰、美国Duluth杂岩体为11—15‰、我国四川力马河岩体为12‰。

基性岩与地幔硫在$\delta^{34}S$上的较大差别，可能与下列情况有关：① 伴有去气作用的岩浆分异过程中同位素的分馏；② 岩浆上升或结晶过程中地壳硫的混入。海底蛇绿岩的$\delta^{34}S$为5—18‰，显然是受海洋环境硫的影响。美国东部三叠纪玄武岩的$\delta^{34}S$为－13.4—＋2.4‰，其原因是岩浆喷溢到近地表处发生了H_2S与SO_2的同位素交换反应。

岩浆岩从早期基性岩到晚期酸性岩逐渐富集^{34}S，如加拿大的Sudbury侵入体的$\delta^{34}S$，从硫化矿石的1.3‰增加到苏长岩的2.6‰和显微伟晶岩的5.3—8.7‰。

酸性岩中硫化物的$\delta^{34}S$变化范围大，大多数花岗岩为－4—＋9‰，平均约4‰。花岗岩

$\delta^{34}S$的变化与其成因有关；富集^{34}S的花岗岩通常是地壳沉积物的重熔产物，或者与俯冲带的海水SO_4^{2-}掺入有关；富集^{32}S的花岗岩是由于地壳中轻硫的加入。I型花岗岩的$\delta^{34}S$一般为-5—$+5‰$，而S型花岗岩的$\delta^{34}S$为<-5或$>+5‰$，变化范围较I型大。

火山活动流体中含有各种硫化合物。大多数高温气体（>500℃）中SO_2是主要的存在形式，其$\delta^{34}S$为-4.8—$+5.5‰$。温度较低的火山气体中H_2S占优势，其$\delta^{34}S$为-2.7—$+5.5‰$，与之共存的SO_2之$\delta^{34}S$为4.4—13.9‰。统计资料表明，火山气体总硫的$\delta^{34}S$平均为$2.2\pm0.3‰$（О. Г. Борисов, 1970），与地幔硫近似。新西兰White岛活火山喷气孔总硫$\delta^{34}S$为2—9‰，高温期间气体比低温时$\delta^{34}S$低，这与低温时在喷气孔口硫沉淀时所引起的动力效应有关。

低温喷气孔和温泉中硫化合物的$\delta^{34}S$变化大，其中SO_2的$\delta^{34}S$为17.3—19.7‰，SO_4^{2-}或SO_3的$\delta^{34}S$为9.3—27.8‰，H_2S的$\delta^{34}S$为-8.9—$+3.2‰$，元素S的$\delta^{34}S$为-5.5—$+5.0‰$。这些变化和硫酸盐富^{34}S，均取决于含硫化合物之间的化学反应和同位素交换。

新西兰Wairakei地区深部地热水（>250℃）中，H_2S的$\delta^{34}S$为0.3—7.3‰，SO_4^{2-}的为19.0—25.5‰。水中总硫的$\delta^{34}S$为10.3‰，明显高于火山硫。这与H_2S从水中大量逸出有关。

自然硫沉淀于高温喷气孔和热泉出口处，其$\delta^{34}S$分散，为-18.5—$+9.5‰$，但大多数样品是负值。一般来说，因H_2S被空氧化形成的自然硫，受动力学同位素效应控制，富集^{32}S；而H_2S与SO_2相互作用形成的自然硫，相对富^{34}S。

三、沉积岩

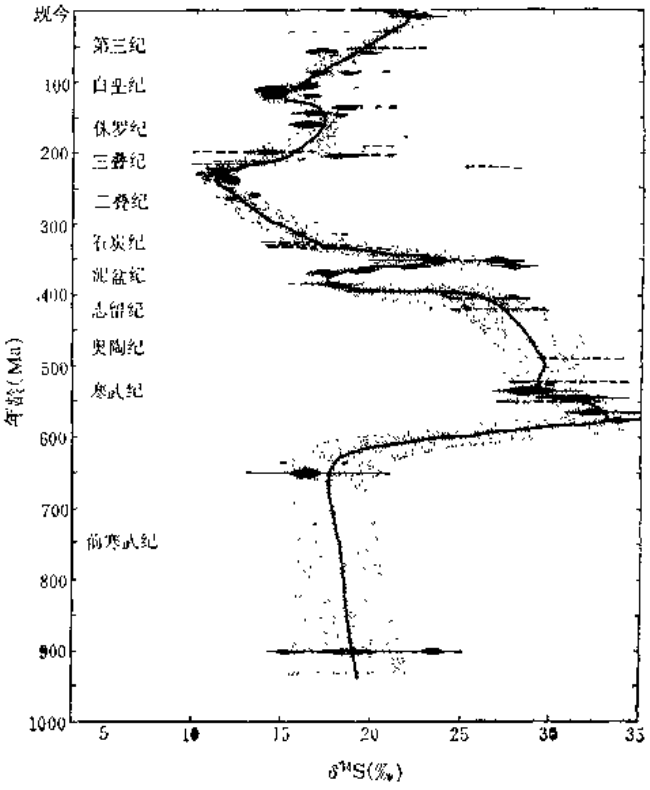


图 9.4 海洋硫酸盐的$\delta^{34}S$与其年龄关系
（据W. T. Holser, 1977）

沉积岩中硫化合物包括硫酸盐、硫化物、自然硫和有机硫。由于低温分馏和生物同位素效应，$\delta^{34}S$ 分散。

1．海洋硫酸盐和蒸发岩

海洋中含有大量硫，它以溶解状态的硫酸盐离子形式存在。现代海洋硫酸盐的 $\delta^{34}S$约为20‰。现代蒸发岩与形成这些蒸发岩的海湾水硫酸盐，几乎具有相同的 $\delta^{34}S$。实验测定表明，常温下石膏与溶解硫酸盐之间的平衡分馏系数为1.00165（H. G. Thode等，1965）。因此，可以认为，海相蒸发岩的$\delta^{34}S$代表了海水硫酸盐的硫同位素组成。这样，就可根据石膏和硬石膏等蒸发盐矿物来了解地质历史时期海水的硫同位素组成，如图9.4。

从图 9.4 看出，$\delta^{34}S$ 从寒武纪时期的约30‰减少到二叠纪时期的10‰，中生代又不规则地增加到现在的20‰左右。前寒武纪硫同位素组成的资料少，估计十亿年前海水硫酸盐的$\delta^{34}S$不低于14.5‰。

整个地质时期海洋中硫同位素组成变化达20‰，这一事实说明硫循环的规模很大。海水中溶解SO_4^{2-}主要是由淡水带入的，它来源于含硫沉积岩（黑色页岩和碳酸盐岩）、海相蒸发岩和火成岩的风化作用。另外，蒸发岩的形成和硫化物的沉淀又会将硫从海洋中移去。一般来说，强烈的风化作用可导致海洋硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 降低，而细菌对硫酸盐还原作用的增强能使海水的 $\delta^{34}S$增高。形成蒸发岩不直接改变海水的 $\delta^{34}S$，但降低了硫酸盐浓度，使剩余部分的同位素组成更易于改变。海水硫酸盐 $\delta^{34}S$高的地质年代，是富碳沉积物大量堆积的时期；$\delta^{34}S$低的年代则是造山运动强烈或蒸发岩形成高潮的时期。

2．非海水硫酸盐

硫在大气中以SO_4^{2-}、SO_2和H_2S的形式存在，SO_2和H_2S 很快地氧化成 SO_4^{2-}，硫酸盐随大气水降至地表。大气硫的主要来源有：海洋水雾硫酸盐、工业硫、潮坪细菌硫和火山硫。雨水硫酸盐的$\delta^{34}S$比海水硫酸盐低，明显地反映出人类活动的影响。非工业地区降水中硫酸盐的 $\delta^{34}S$可达12—15‰，而工业地区低至 3—8‰，特别是大冶炼厂附近雨水的$\delta^{34}S$为0‰左右。

湖水和河水的硫酸盐含量和$\delta^{34}S$ 变化很大，取决于其流域地区岩石中的硫源和风化作用强度。水中可变的硫酸盐浓度和较高的正$\delta^{34}S$值，与蒸发岩的溶解有关。低含量和负$\delta^{34}S$的淡水硫酸盐，来自页岩和碳酸盐岩中硫化物的氧化作用。许多内陆咸水盆地（死海、里海、大盐湖等），硫酸盐$\delta^{34}S$为10—15‰。

地下水硫酸盐的 $\delta^{34}S$与蓄水层岩石中硫的溶解或氧化作用有直接成因关系。但当含硫酸盐的地下水渗透过富有机物地层时，硫酸盐被细菌还原；由于动力学效应，可产生$\delta^{34}S$非常低的H_2S，并导致剩余硫酸盐大大富集^{34}S。

3．沉积岩中硫

决定沉积岩中硫含量和硫同位素组成分布的主要硫源物质和过程有：① 碎屑硫化物；② 蒸发盐矿物（石膏和硬石膏）沉淀；③ 沉积物孔隙水中圈闭的溶解硫酸盐；④ 沉积物表层开放体系中硫酸盐的细菌还原作用；⑤ 沉积物较深部位封闭体系中孔隙水硫酸盐的细菌还原作用；⑥ 含硫有机物的沉积作用；⑦ 流经富含有机物地层的地下水中硫酸盐的还原作用；⑧ 硫酸盐被雨水和地下水的溶解、迁移和再沉淀；⑨ 雨水和充气地下水对硫化物的氧化作用及石膏、钠明矾石的再沉淀。

前六种因素在沉积和早期成岩阶段是普遍起作用的。④和⑤对于解释泥质沉积物剖面

中$\delta^{34}S$的分布是非常重要的。⑥的影响较小，大多数富硫沉积物中有机硫占总硫的1—10%。

最后三种过程主要发生在晚期成岩和后生阶段，特别是⑦对于沉积硫同位素组成的改变起重要作用。比如，黄铁矿结核的$\delta^{34}S$往往变化很大（大多是负值），或者呈环带状分布，从核心向边缘过渡时，逐渐富集^{34}S。细菌活动环境中地层水硫酸盐的$\delta^{34}S$是可变的（大多是正值），也可以形成环带状分布的重晶石结核。

应指出，同一种沉积物中，不同种类硫化物矿物的$\delta^{34}S$的分散程度是不一样的。例如，苏联高加索侏罗纪沉积物中，$\delta^{34}S$变化最大的是黄铁矿（−22—+51‰），变化小的是磁黄铁矿和闪锌矿，而方铅矿的变化则很窄（−2——6‰）。这些资料表明，黄铁矿是在形成岩石的不同阶段产生的，而其他矿物的形成时间间隔和物理化学参数范围都比较窄。

沉积物中硫化合物的$\delta^{34}S$值可作为沉积环境标志。例如，静海环境的硫化物比同时代海水硫酸盐富^{32}S达45—60‰，$\delta^{34}S$变化范围窄；浅海和半咸水近岸沉积环境中硫化物的$\delta^{34}S$比较分散，并明显富集^{34}S。见图9.3。

地台沉积盖层中硫化合物的含量和同位素组成，在其它条件相同情况下取决于沉积作用的气候和相环境。如表9.1。在不同气候条件下，沉积物中有机物数量不等，从而决定了成岩作用的氧化-还原条件，也就限定了不同类型硫的浓度和比例及其同位素组成。潮湿带黄铁矿硫的含量较高，且比干燥带富^{32}S。

表 9.1 俄罗斯地台沉积岩中不同类型硫的$\delta^{34}S$(‰)

（据B.A.Гриненко等,1973）

气候和沉积相		粘土岩				碳酸盐岩		
		硫酸盐	黄铁矿	有机硫	总硫	硫酸盐	黄铁矿	总硫
温和潮湿地区	大陆相	−12.0	−7.0	−2.8	−8.0	—	—	—
	滨海-海相	−12.8	−15.5	—	−16.4	1.8	−16.0	−9.3
	深海相	−21.3	−21.6	3.7	−20.3	3.8	−10.8	−9.8
	平均①	−13.8	−15.6			2.6	−14.9	−9.1
干燥地区	大陆相	10.3	−8.1	—	8.1	12.9	−7.3	0.7
	盐渍污湖相	20.0	−7.5	—	9.9	19.1	−11.5	17.1
	滨海-海相	1.4	−10.0	2.3	−6.8	17.4	−13.8	3.4
	深海相	7.2	−15.4	—	−9.4	20.2	−16.3	15.0
	平均①	7.8	−10.6	2.3	−1.7	18.4	−14.0	13.1

① 计算平均值时已考虑了各相沉积物的厚度

盆地范围内沉积条件的变化影响硫的总含量和同位素组成。从大陆向盆地深处无论是潮湿带或干燥带，都发现还原型硫的浓度有不断增长的趋势，并且逐渐富集^{32}S。潮湿地区粘土岩中硫酸盐是次生成因的，即由黄铁矿氧化而成，其数量由深海向大陆不断增高。

对比俄罗斯地台和高加索地槽的同时代地层时，发现沉积物中硫含量和同位素组成有明显差别。地槽型沉积物中氧化型硫较少，各种类型硫化合物的$\delta^{34}S$较高，并且硫酸盐与硫化物之间的Δ值较小。这种情况与地槽区沉积物沉积速率较快有关。

第三节 热液体系的硫同位素组成

热液矿床中硫主要呈各种硫化矿物，主要有硫化物，其次是硫酸盐矿物，如重晶石和石膏。热液中硫的来源有地幔硫或深成硫、膏盐矿物硫和生物成因硫。在500℃以下的热液中重要的水溶含硫原子团有：H_2S、HS^-、S^{2-}、SO_4^{2-}、HSO_4^-、KSO_4^-和$NaSO_4^-$。在热液平衡体系中如同碳的情况一样，结晶矿物的硫同位素组成取决于下列因素：① 热液中总硫的浓度和同位素组成；② 物理化学参数（T、pH、f_{O_2}和I），温度决定各种硫化合物之间的分馏系数，而其它参数控制各种含硫原子团的相对比例；③ 结晶矿物的类型和相对数量。

pH和f_{O_2}是控制热液中各种含硫原子团数量的最重要因素。pH决定了共存H_2S、HS^-和S^{2-}的相对比例，pH减小有利于形成$H_2S(aq)$和HS^-；热液中低pH条件下形成的矿物比高pH条件下形成的相同矿物更富^{32}S。f_{O_2}控制热液中H_2S和SO_4^{2-}的相对丰度，高f_{O_2}有利于富^{34}S的SO_4^{2-}形成，从而使共存的$H_2S(aq)$富^{32}S。因此，热液中在高f_{O_2}下形成的硫化矿物比低f_{O_2}下形成的相同矿物富^{32}S。表9.2说明了热液中H_2S与SO_4^{2-}相对比例的变化对水溶原子团和硫化物同位素组成的影响。

表 9.2 热液中H_2S/SO_4^{2-}比值变化对硫化合物$\delta^{34}S$的影响

（据H.Ohmoto,1972）

热液条件	H_2S/SO_4^{2-}	$\delta^{34}S$(‰)			
		H_2S	SO_4^{2-}	ZnS	PbS
$T=200℃$	1/9	−28.8	8.2	−30.0	−33.3
$\delta^{34}S_{\Sigma S}=0$	1	−16.0	16.0	−17.4	−20.6
	9	− 3.2	28.8	− 4.4	− 7.7

在$\Sigma S=0.1mol/kg\cdot H_2O$、$\delta^{34}S_{\Sigma S}=0‰$、$I=1.0$和$T=250℃$条件下，由热液形成的黄铁矿和重晶石的$\delta^{34}S$等值线如图9.5所示。

由图9.5可见：① 从$\delta^{34}S_{\Sigma S}=0‰$的热液中沉淀出的黄铁矿，其$\delta^{34}S$为$-27—+5‰$，重晶石为0—30‰，它们主要取决于pH和$f_{O_2}$；② 在高$f_{O_2}$区域即$SO_4^{2-}$占优势区，重晶石的$\delta^{34}S$接近$\delta^{34}S_{\Sigma S}$；③ 在$f_{O_2}$较高但pH较低的区域，$SO_4^{2-}$和$H_2S(aq)$以显著比例共存，硫化物和重晶石的$\delta^{34}S$随$f_{O_2}$和pH的增加而降低。硫化物的$\delta^{34}S$小于$\delta^{34}S_{\Sigma S}$值，可能出现最低值；④ 在低$f_{O_2}$和低pH区域即$H_2S(aq)$占优势区，硫化物的$\delta^{34}S$接近$\delta^{34}S_{\Sigma S}$；⑤ 在低$f_{O_2}$和高pH区域即$S^{2-}$占优势区，硫化物的$\delta^{34}S$稍大于$\delta^{34}S_{\Sigma S}$，并随pH的增大略有升高；若有重晶石沉淀，则其$\delta^{34}S$达最大值，⑥ 在中等$f_{O_2}$和高pH区域，$SO_4^{2-}$、$S^{2-}$和$H_2S$共存，矿物的$\delta^{34}S$依赖于$f_{O_2}$和pH，随$f_{O_2}$的增加重晶石的$\delta^{34}S$降低。

在实际工作中如果把共生的含硫和含碳矿物的数据综合应用，就可确定出热液矿床形成时的pH和f_{O_2}，同时也可判断矿床的形成温度、硫源、碳源和热液性质等。

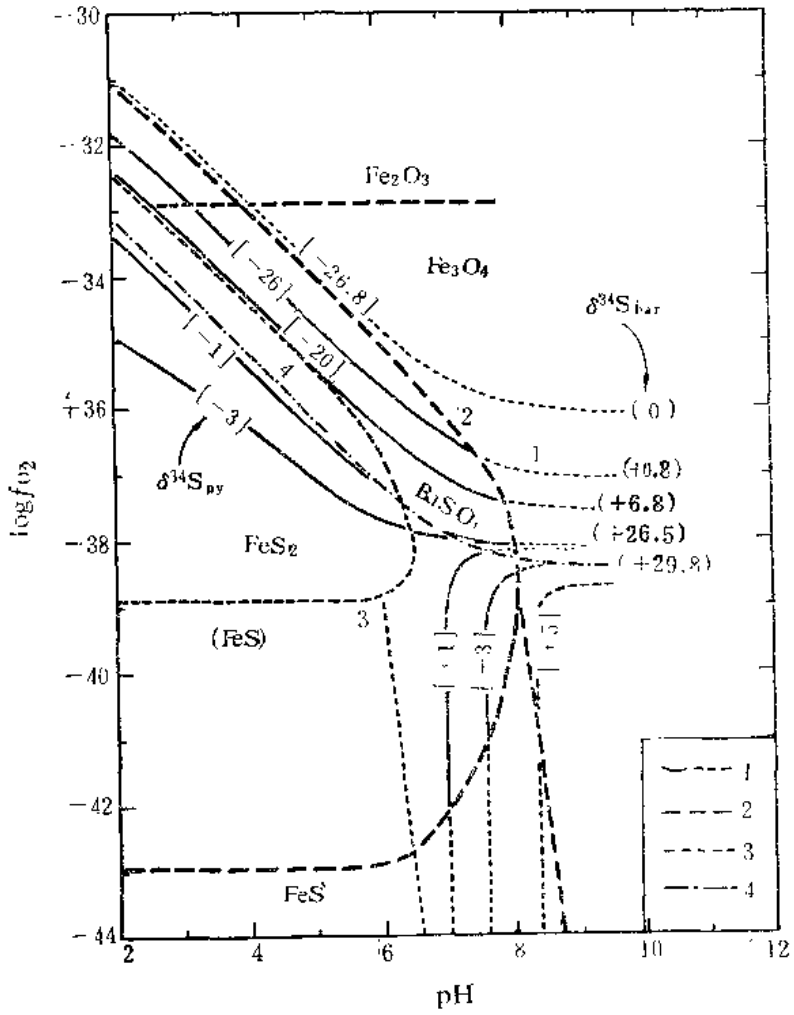


图 9.5　黄铁矿和重晶石的$\delta^{34}S$随pH和f_{O_2}的变化

（据H. Ohmoto, 1972）

1. $\delta^{34}S_{矿物}$等值线；2. $\Sigma S = 0.1mol/kg \cdot H_2O$时的Fe—S—O矿物界线；3. $\Sigma S = 0.001mol/kg \cdot H_2O$时的Fe—S—O矿物界线；4. $m_{Ba^{2+}} \cdot m_{\Sigma S} = 10^{-4}$时溶解和不溶解重晶石的界线。Py—黄铁矿；bar—重晶石；方括号和圆括号分别为$\delta^{34}S_{\Sigma S} = 0‰$时的黄铁矿和重晶石的$\delta^{34}S$值

第四节　硫同位素的地质应用

一、硫同位素地温计

根据测定对象不同，硫同位素地温计可分为共生硫化物矿物对计温法、共生硫酸盐-硫化物对计温法和三种共生硫化物体系计温法。

1．共生硫化物对计温法

这是根据共生硫化物之间的同位素平衡交换作用原理计算温度的一种方法。只要按一定要求挑选出共生的纯硫化物样品，并测得它们各自的$\delta^{34}S$，便可根据下列有关分馏方程计算地质体的硫同位素平衡温度。

不同矿物对的分馏方程如下：

闪锌矿-方铅矿

$1000\ln\alpha = 7.0 \times 10^5 T^{-2}$，（适用于 275—600℃，G. K. Czamanske 等，1974）；

$1000\ln\alpha = 7.3 \times 10^5 T^{-2}$，（50—700℃，H. Ohmoto等，1969）；

$1000\ln\alpha = 7.8 \times 10^5 T^{-2}$，（0—1000℃，J. R. Hulston，1970）。

黄铁矿-方铅矿

$1000\ln\alpha = 1.1 \times 10^6 T^{-2}$，（250—600℃，Y. Kajiwara 等，1971）；

$1000\ln\alpha = 0.9 \times 10^6 T^{-2}$，（340—690℃，J. Grootenboer等，1969）；

$1000\ln\alpha = 1.03 \times 10^6 T^{-2}$，（200—700℃，H. Ohmoto 等，1979）。

黄铁矿-闪锌矿（或磁黄铁矿）

$1000\ln\alpha = 3.0 \times 10^5 T^{-2}$，（200—700℃，H. Ohmoto 等，1979）。

黄铁矿-黄铜矿

$1000\ln\alpha = 4.5 \times 10^5 T^{-2}$，（200—600℃，H. Ohmoto 等，1979）。

黄铜矿-方铅矿

$1000\ln\alpha = 5.8 \times 10^5 T^{-2}$，（200—600℃，H. Ohmoto 等，1979）。

一般来说，硫化物矿物对是最常用的硫同位素地温计。

2．共生硫酸盐-硫化物对计温法

这是根据共生硫酸盐与硫化物之间硫同位素平衡交换作用原理计算温度的一种方法。可根据下列分馏方程计算平衡温度（H. Ohmoto等，1979）。

重晶石-闪锌矿：

$1000\ln\alpha = 7.9 \times 10^6 T^{-2} \pm 1$（>400℃）

$1000\ln\alpha = 5.16 \times 10^6 T^{-2} + 6 \pm 0.5$（<350℃）

重晶石-黄铜矿：

$1000\ln\alpha = 8.05 \times 10^6 T^{-2} \pm 1$（>400℃）

$1000\ln\alpha = 5.31 \times 10^6 T^{-2} + 6 \pm 0.5$（<350℃）

重晶石-黄铁矿：

$1000\ln\alpha = 7.6 \times 10^6 T^{-2} \pm 1$（>400℃）

$1000\ln\alpha = 4.86 \times 10^5 T^{-2} + 6 \pm 0.5$（<350℃）

硫酸盐-硫化物温度计很灵敏，但一般仅适用于高温（>300℃）矿物组合；温度较低时，硫酸盐与硫化物之间往往未达到同位素平衡。

3．方铅矿-闪锌矿-黄铁矿体系计温法

对共生的这三种硫化物分别测定它们的 $\delta^{34}S$，如果它们是在同样温度下形成的，那么它们的投影点落在图9.6中AA′直线上，表明它们之间的硫同位素组成达到平衡。AA′是用最小二乘法求得的。沿AA′线可得出硫同位素平衡温度。

各种硫化物（或与硫酸盐）对之间硫同位素分馏效应和温度灵敏度的顺序是：

硫酸盐-硫化物≫黄铁矿-方铅矿>闪锌矿（磁黄铁矿）-方铅矿>黄铁矿-黄铜矿>黄铁矿-闪锌矿。

二、硫化物热液矿床成因及其硫源的判断

硫同位素在研究硫化物矿床中应用最广。例如对日本黑矿成因的研究。日本黑矿是与中新世海底酸性火山活动密切有关的块状硫化物矿床，它赋存在日本列岛绿色凝灰岩区域内。根据Y. Kajiwara和H. Ohmoto 等（1974）的研究，发现黑矿矿床中硫化物的 $\delta^{34}S$向

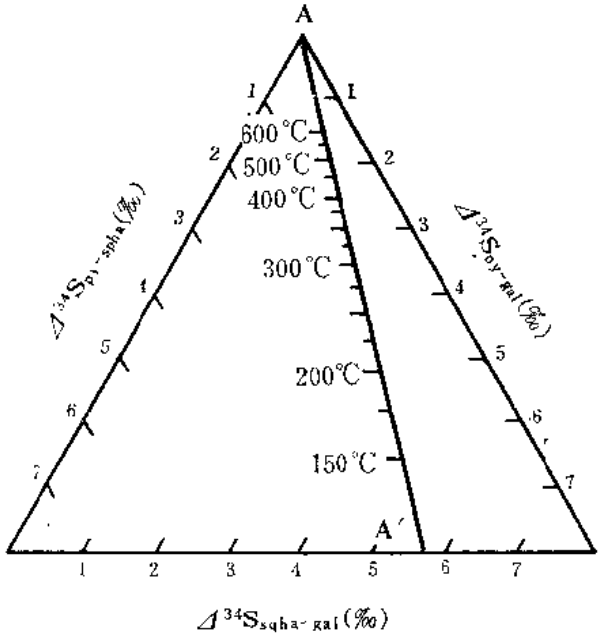


图 9.6 方铅矿-闪锌矿-黄铁矿体系地温计
(据J.W. Smith等，1977)

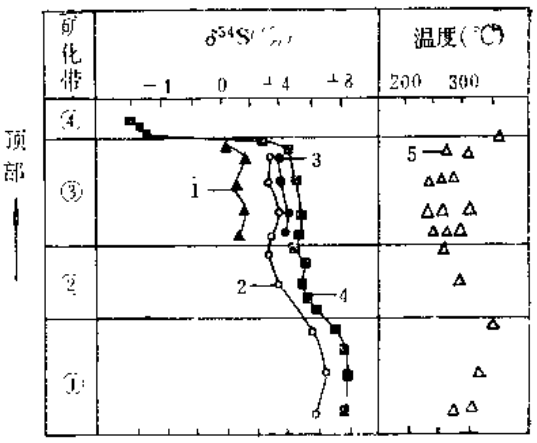


图 9.7 日本黑矿矿床中硫化物的
$\delta^{34}S$和硫同位素平衡温度
(据H. Ohmoto等，1974)
1. 方铅矿；2. 黄铜矿；3. 闪锌矿；4. 黄铁矿；5.温度

矿化带顶部有降低趋势。矿化带由下至上依次为：① 硅质矿石或浸染状矿石，矿物组合主要为黄铁矿、黄铜矿和石英等；② 黄矿石，矿物组合主要为黄铁矿、黄铜矿和磁黄铁矿等；③ 黑矿物，矿物组合主要为闪锌矿、方铅矿和重晶石等；④ 含赤铁矿凝灰岩和泥岩。如图9.7所示。

黑矿矿床中共生硫化物之间的硫同位素分馏程度很接近，硫同位素平衡温度多为250℃左右。

根据黑矿型矿床的地质特征和稳定同位素的研究，R. O. Rye 等（1974）提出黑矿的成矿机理是，流纹岩岩颈侵入到凝灰岩层带来的热能，起一个“热发动机”作用，使海水在凝灰岩中连续循环，在循环过程中pH降低，氧化态也发生了变化；热液从火山岩围岩中淋滤出金属元素和硫，形成原始的成矿热液。这些成矿热液在海底由于温度和化学环境的变化而形成层状黑矿矿石和石膏层。在黑矿形成过程中可能有少量岩浆水和大气水参与了循环作用和成矿作用。

又如李平等（1986）对我国南京栖霞山铅锌矿床的研究，其硫同位素特点是：① 黄铁矿、方铅矿和闪锌矿的$\delta^{34}S$变化范围为−5—+5‰，多数为正值；② 黄铁矿的$\delta^{34}S$峰值为+2—+3‰，方铅矿为+1‰，闪锌矿约为0‰。这种情况符合热液体系中硫同位素平衡的顺序；③ 由成矿初期到后期黄铁矿的$\delta^{34}S$是增高的；④ 从钻孔资料看，在400m以下硫化物的$\delta^{34}S$多数为正值；⑤ 成矿热液中的总硫$\delta^{34}S$=+5‰。这些硫同位素资料说明，硫以来自深源为主。硫同位素平衡温度为160—300℃。

另外，大量硫同位素的研究资料表明，海相沉积硫化物矿床的硫基本上是来自海水硫酸盐，因为海水中的硫主要以SO_4^{2-}形式存在，而细菌可以把海水SO_4^{2-}还原为S^{2-}，为金属硫化物的形成提供了硫源。我国沉积-改造矿床的硫大多来自海水硫酸盐（涂光炽等，1984）。

三、有机矿产成因研究

1．煤

煤的硫含量是可变的，最高达20%。硫的存在形式包括有机硫、硫化物（黄铁矿、白铁矿等）、硫酸盐（石膏、重晶石等）和单质硫。

对澳大利亚一些煤田中硫的研究，发现总硫含量小于1%的煤中，有机硫的$\delta^{34}S$为4.6—7.3‰，变化较小；而总硫含量大于1%的煤中，有机硫的$\delta^{34}S$为2.9—24.4‰，变化范围较大（J. W. Smith等，1974）。低硫煤中有机硫的$\delta^{34}S$与淡水环境中硫酸盐的同位素组成有关；而高硫煤中有机硫的$\delta^{34}S$受控于海水硫酸盐的渗透和细菌还原作用。

2．石油

石油中有机硫的浓度变化为0.1—10%，其$\delta^{34}S$变化范围为－20—＋32‰，它取决于硫的来源和进入石油时所伴随的同位素分馏作用。通常有下列情况：①虽然石油的$\delta^{34}S$变化幅度大于50‰，但来自同一油层的石油，变化幅度不超过4‰；② 在同一个沉积盆地内同一油储岩中各油层具有相似的$\delta^{34}S$，而不同地质时代油储岩中的油层则在同位素组成上有很大差别；③ 石油熟化过程中，分离出来的H_2S气体与原油之间没有同位素分馏。

海相成因石油中的硫来自海洋硫酸盐，在它进入石油之前由于细菌还原作用而富集^{32}S。将石油与同时代海相蒸发岩进行比较，发现在志留纪到二叠纪期间，石油中的硫比海相蒸发岩富^{32}S约15‰。因此，可以用$\delta^{34}S$来判断海相石油的源岩。例如，在伊拉克北部的油田中，油层见于早白垩纪到第三纪以及晚三叠世时代的油储岩中；白垩纪和第三纪岩石中石油具有十分相似的$\delta^{34}S$，其范围为－5.2—－5.6‰；而晚三叠世岩石中石油的$\delta^{34}S$平均为2.35‰。说明白垩纪到第三纪油储岩中的石油是来自侏罗纪到早白垩世的同一源岩，而晚三叠世油储岩中的石油来自下伏岩石（H. G. Thode等，1970）。

主要参考文献

〔1〕 丁悌平，1980，氢氧同位素地球化学。地质出版社。

〔2〕 王庆隆等，1981，裂变碎片径迹技术及其在地球化学中的应用。科学出版社。

〔3〕 中国科学院贵阳地球化学研究所^{14}C实验室，1977，^{14}C年龄测定方法及其应用。科学出版社。

〔4〕 中国科学院贵阳地球化学研究所，1979，氧同位素地球化学译文集。科学技术文献出版社。

〔5〕 卢希庭，1981，原子核物理。原子能出版社。

〔6〕 刘顺生等，1984，裂变径迹年龄测定——方法、技术和应用。地质出版社。

〔7〕 冯钟燕等，1985，矿床地质，第4卷，№3。

〔8〕 约克 D.等著，中国科学院地质研究所同位素地质研究室译，1976，地球年龄与地质年代学。科学出版社。

〔9〕 地质科学院地质所，1974，稳定同位素地质译文集。地质出版社。

〔10〕 多伊B. R.著，中国科学院贵阳地球化学研究所译，1975，铅同位素地质。科学出版社。

〔11〕 地质部宜昌地质矿产研究所同位素地质研究室，1979，铅同位素地质研究的基本问题。地质出版社。

〔12〕 全国^{14}C学术会议论文集编辑组，1984，第一次全国^{14}C学术会议论文集。科学出版社。

〔13〕 李兆伦等，1985，岩石学报，第1卷，第2期。

〔14〕 李俊华等，1978，同位素年龄计算手册。原子能出版社。

〔15〕 李桂如译，1981，同位素地质学（会议文集）。地质出版社。

〔16〕 陈锦石等，1983，碳同位素地质学概论。地质出版社。

〔17〕 范嗣昆等，1975，同位素地质年龄测定。科学出版社。

〔18〕 郑淑慧等，1986，稳定同位素地球化学分析。北京大学出版社。

〔19〕 格里年科 B. A.等著，赵瑞译，1980，硫同位素地球化学。科学出版社。

〔20〕 郭正谊，1984，稳定同位素化学。科学出版社。

〔21〕 曾俊龙等，1984，地球化学，第2期。

〔22〕 福尔 G.著，潘曙兰译，1983，同位素地质学原理。科学出版社。

〔23〕 福尔 G.等著，中国科学院贵阳地球化学研究所译，1975，锶同位素地质学。科学出版社。

〔24〕 薛啸峰等，1984，地球化学，第1期。

〔25〕 戴橦谟等，1982，地球化学，第1期。

〔26〕 魏菊英等，1985，地质研究论文集（北京大学地质系）。北京大学出版社。

〔27〕 Arthur M. A., 1983, Stable Isotopes in Sedimentary Geology. Society of Economic Paleontologists and Minerlogists.

〔28〕 Barnes H. L., 1979, geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. (2nd ed.). John Wiley and Sons, Inc.

〔29〕 Frity P. and Fontes J. Ch., 1980, Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 1, The Terrestrial Environment, A. Elsevier Scientific Publishing Company.

〔30〕 Hamilton E. I., 1965, Applied Geochronology. Academic Press, London.

〔31〕 Hoefs J., 1980, Stable Isotope Geochemistry. (2nd ed.), Springer-Verlag, New York.

〔32〕 Ivanovich M. and Harmon R. S., 1982, Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems. Clarendon Press, Oxford.

〔33〕 Jager E. and Hunziker J. C., 1979, Lectures in Isotope Geology. Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg.

〔34〕 Russell R. D. and Farquher R. M., 1960, Lead Isotopes in Geology. Interscience, New York.

〔35〕 Wedepohl K. H., 1978, Handbook of Geochemistry. Vol. v/1. Springer, Berlin Heidelberg New York.