

稳定同位素地球化学

卢武长 主编



成都地质学院

稳定同位素地球化学

卢武长 主编

成都地质学院

一九八六年五月

志明
明在
明宇

内 容 简 介

本书详细论述了稳定同位素地球化学的基础理论、分馏机理、分布规律和演化特点；联系实例讨论了稳定同位素资料在矿床、岩石、水文、石油、天然气及古地理、古气候等方面的应用；对采样、分析方法及有关仪器设备的使用也作了适当介绍。

该书可作为高等院校地质类有关专业的研究生、本科生的教材，也可供有关专业的研究人员、教师和广大地质工作者参考。

稳定同位素地球化学

编 者：卢武长（主编）杨绍全

主 审：董宜宝

责任编辑：卢奇勋 袁顺生

*

发 行：成都地质学院出版发行组

刷：成都地质学院印刷厂

印 数：1—1500

开 本：787×1092毫米 1/16

印 张：21.25

字 数：482,000

1986年5月 印 刷

目 录

前 言

稳定同位素地球化学是一门发展很快的新兴学科，现已渗透到地学的各个领域并正发挥着越来越重要的作用。由于党和政府的关怀，我国已在许多地方建立了稳定同位素分析实验室并组建了一支有一定规模的专门从事这方面工作的技术队伍。

随着稳定同位素地球化学资料的不断积累和广泛应用，很有必要在广大地质工作者以及有关专业的技术人员中普及这方面的知识。目前，高等院校已开始招收从事同位素地质工作的研究生和在某些地质专业本科生中开设选修课。基于形势的需要，在广泛收集国内外最新的有关资料的基础上，经过对原试用讲义进行修改和补充，编出了这本教材。

本书主要论述了氢、氧、硫、碳、铅、铋、钐、钕等同位素的基本理论、分布规律、分馏和演化特点，以及在矿床、岩石、水文地质、石油、天然气、古地理、古气候等方面的应用。编写过程中还力求阐明稳定同位素地球化学数据是如何获得、处理、解释和利用的。

全书计十五章。由卢武长主编，杨绍全同志协助整理和撰写了第一章、第四章和第十五章。董宜宝副教授为本书的编写提出了许多宝贵意见并详细审阅了全文。

本书得以写成出版，还和编辑加工、绘图、印刷等方面的同志们辛勤劳动分不开。在此，谨向他们表示衷心感谢！

由于水平有限，难免有谬误不当之处，殷切期望读者赐教。

编 者

1986年2月

第一章 绪论

第一节 同位素的概念和分类

第二节 同位素地球化学的发展概况

目 录

第一章 概 论

- §1—1 研究内容与历史..... (1)
- §1—2 名词解释..... (2)
- §1—3 样品采集..... (6)

第二章 理论基础

- §2—1 同位素的物理化学性质..... (9)
- §2—2 同位素交换反应..... (15)
- §2—3 同位素动力效应..... (24)
- ✓§2—4 蒸发过程的同位素分馏..... (28)

第三章 同位素分馏机理

- §3—1 氢同位素分馏机理..... (30)
- §3—2 碳同位素分馏机理..... (35)
- §3—3 氧同位素分馏机理..... (42)
- §3—4 硫同位素分馏机理..... (52)

第四章 地外物质的同位素组成

- §4—1 陨石..... (66)
- §4—2 玻璃陨石..... (73)
- §4—3 月球物质..... (74)

第五章 大气圈和生物圈的同位素组成

- §5—1 大气圈的同位素组成..... (78)
- §5—2 生物圈的同位素特点..... (81)
- §5—3 原油的同位素组成..... (92)
- §5—4 天然气的同位素组成..... (102)
- §5—5 煤的同位素组成..... (112)

第六章 水及其溶解化合物的同位素组成

- §6—1 初生水 and 岩浆水的同位素组成..... (116)
- §6—2 变质水的同位素组成..... (118)

§6—3	大气降水的同位素组成	(119)
§6—4	海水的同位素组成	(135)
§6—5	地热水和卤水的同位素组成	(143)

第七章 火成岩的同位素组成

§7—1	火成岩的氢、氧同位素组成	(146)
§7—2	火成岩的硫同位素组成	(162)
§7—3	火成岩的碳同位素组成	(164)

第八章 沉积岩的同位素组成

§8—1	沉积岩的氢、氧同位素组成	(166)
§8—2	碳酸盐的碳、氧同位素组成	(173)
§8—3	沉积岩的硫同位素组成	(189)

第九章 变质岩的同位素组成

§9—1	变质岩的氢、氧同位素组成	(194)
§9—2	变质岩的碳同位素组成	(209)
§9—3	变质岩的硫同位素组成	(211)

第十章 矿床的同位素组成

§10—1	成矿溶液的同位素组成	(214)
§10—2	成矿溶液的来源	(223)
§10—3	矿床的氢、氧同位素组成与热液蚀变作用	(230)
§10—4	热液矿床的硫、碳同位素组成与成矿的物理化学环境	(236)
§10—5	岩浆矿床和沉积矿床的同位素特点	(241)

第十一章 同位素地质温度测定

§11—1	同位素地质测温原理	(244)
§11—2	同位素分馏方程	(246)
§11—3	同位素地质测温的误差来源	(260)

第十二章 铅同位素地质

§12—1	概述	(262)
§12—2	铅同位素演化	(264)
§12—3	铅同位素的地质应用	(273)

第十三章 铯、钕同位素地质

§13—1	铯同位素地质	(283)
-------	--------	-------

(§13—2 钐、铈同位素地质 (290)

(§14—1 混合作用的化学和同位素特征 (296)

(§14—2 同化—分异结晶联合作用的同位素特点 (301)

(§15—1 样品制备的基本要求 (309)

(§15—2 氢同位素分析样品的制备 (309)

(§15—3 氧同位素分析样品的制备 (313)

(§15—4 碳同位素分析样品的制备 (321)

(§15—5 硫同位素分析样品的制备 (324)

(§15—6 稳定同位素的质谱分析 (328)

(§15—7 主要参考文献

(§15—8 主要参考文献

(§15—9 主要参考文献

(§15—10 主要参考文献

(§15—11 主要参考文献

(§15—12 主要参考文献

(§15—13 主要参考文献

(§15—14 主要参考文献

(§15—15 主要参考文献

(§15—16 主要参考文献

(§15—17 主要参考文献

(§15—18 主要参考文献

(§15—19 主要参考文献

(§15—20 主要参考文献

(§15—21 主要参考文献

(§15—22 主要参考文献

(§15—23 主要参考文献

(§15—24 主要参考文献

(§15—25 主要参考文献

(§15—26 主要参考文献

(§15—27 主要参考文献

(§15—28 主要参考文献

(§15—29 主要参考文献

(§15—30 主要参考文献

(§15—31 主要参考文献

(§15—32 主要参考文献

(§15—33 主要参考文献

(§15—34 主要参考文献

(§15—35 主要参考文献

第一章 概 论

§1—1 研究内容与历史

一、研究内容

稳定同位素地球化学是研究元素的稳定同位素在不同地质体中的变化规律，并用这些规律来解决各种地质问题的一门新兴学科。从目前研究现状看，稳定同位素地球化学包括下列三个分支：

1. 轻元素的稳定同位素地球化学

氢、氧、硫、碳等轻元素，它们的稳定同位素质量相对差别较大，其物理、化学和热力学性质的差别也较明显。在自然界的各种物理、化学作用过程中，会发生明显的同位素分馏效应。动力同位素效应和同位素交换反应，是引起同位素丰度发生变化的主要原因。同位素分馏效应与温度关系密切，对地质体的不同埋藏深度反应很灵敏，因此，用来研究地壳和地表（包括水圈、生物圈、大气圈）的各种地质作用特别有效。测温是它们特有的效能。

2. 重元素的稳定同位素地球化学

铅、铋、钐、铀等重元素，它们的稳定同位素质量相对差别很小，同位素组成的变化与各种物理、化学作用（例如，蒸发、扩散、渗透、吸附、生物作用、热裂解作用等同位素动力效应和交换反应）无关，不受温度、压力和地质体埋藏深度的控制。它们的同位素组成变化直接受 U^{238} 、 U^{235} 、 Th^{232} 、 Rb^{87} 、 Sm^{147} 和 Re^{187} 的丰度变化、衰变常数和时间的限制。这类稳定同位素对研究地壳深部和上地幔的地质作用特别有效，所以，可用来测定地质时代。

3. 惰性气体同位素地球化学

氦、氖、氩、氙和氡的同位素丰度变化与衰变、裂变、核反应等自然界核转变过程有关，受射线强度（宇宙射线）、照射时间和扩散作用等因素控制。这类同位素往往用来研究大气圈、水圈的演化，油田的发展历史和天体物质的暴露年龄。

二、发展历史

人们认识同位素的历史不长。1898年，居里发现了放射性现象后，人们开始注意到有些化学性质相同的元素有不同的原子量。索迪（1910）预言有同位素的存在，汤姆逊用阴极射线分析确定了 Ne^{20} 和 Ne^{22} ，第一次证实了索迪的预言。1918—1919年，丹普斯特和阿斯顿分别研制出质谱仪，从而大大推动了同位素的研究。之后，人们在研究铀、钍衰变时，发现了产生不同原子量的铅，开始认识到铅同位素比值的变化是时间的函数。于是，比值的概念就引入到稳定同位素的研究中来了。1932年，霍尔姆建议利用钙同位素比值的变化来研究岩石的成因，从那以后，稳定同位素地球化学的研究工作揭开了新的篇章。

1935年前后,对氢、氧同位素的研究主要是采用液体比重方法。尤里等(1935)对 $2\text{H}_2\text{O}^{18} + \text{CO}_2^{16} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}^{16} + \text{CO}_2^{18}$ 的交换反应进行了研究,测出在 0°C 时的平衡常数 $K = 1.097$,同位素分馏系数 $\alpha = 1.047$ 。

1939年,尼尔研制成功同位素比值质谱计,从而大大提高了同位素的测量精度。1947年,尤里发表的同位素热力学性质的论文,又为同位素分馏理论奠定了基础。于是,同位素研究工作得到了迅速的发展。到1945年前后,稳定同位素地球化学这门学科开始形成并首先研究了铅和硫的同位素在自然界的变化。五十年代后期,一些技术先进的国家如美、英、苏等完善地建立了氢、氧、硫、碳同位素实验室并作了大量的铅、硫、氧、氢同位素的地球化学研究,但尚无统一的标准。到了六十年代初期,PDB、SMOW和CDT先后被定为国际通用标准,从此研究资料得到了充分利用,氧同位素地质测温也进入了实用阶段。后来,等时线处理方法的出现,又促进了铍同位素地质研究工作的开展。与此同时,碳同位素地球化学的研究也引起了人们的重视。

六十年代后期至七十年代,稳定同位素地球化学的发展特别迅速并深入到地质科学的各个领域,有效地解决了各种各样的地质问题,成为地质科学中的重要分支,推动了地质科学向定量阶段和微观领域发展。这一阶段的主要特点是:(1)分析测试技术迅速提高。不仅分析月岩,测定微量样品,还用剥离技术分析单个晶体不同部位的同位素组成和测定包裹体的同位素组成;(2)迅速向各学科渗透。除深入到地质科学各个领域外,还成了研究宇宙科学和环境科学的重要手段;(3)综合利用各种同位素方法,深入解决各种地质问题。如综合利用Pb、Sr、Nd和O同位素解决火成岩的成因问题;综合利用S、O、H、C同位素解决矿床成因问题;综合利用C、H、S同位素研究石油、天然气等;(4)利用同位素资料模拟各种地质过程;(5)分馏理论进一步发展和完善,深入研究了物理化学条件对硫、碳同位素分馏的影响和有机质热分解时,碳、氢同位素的分馏效应,促进了有关同位素资料的正确解释和使用;(6)新的同位素对(如 $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$ 和惰性气体同位素对),在研究地球深部物质和宇宙物质的演化中发挥了有效的作用。

总之,稳定同位素地球化学,经过半个世纪的酝酿和发展,已成为一门独立的新兴学科,在地质科学各个领域中正日益显示出旺盛的生命力。

三、稳定同位素地球化学和各学科的关系

稳定同位素地球化学的形成和发展不是孤立的,它是随着其他学科的发展而发展起来的。为了简要说明这种关系及其主要的研究内容,现列于表1—1中。

§1—2 名词解释

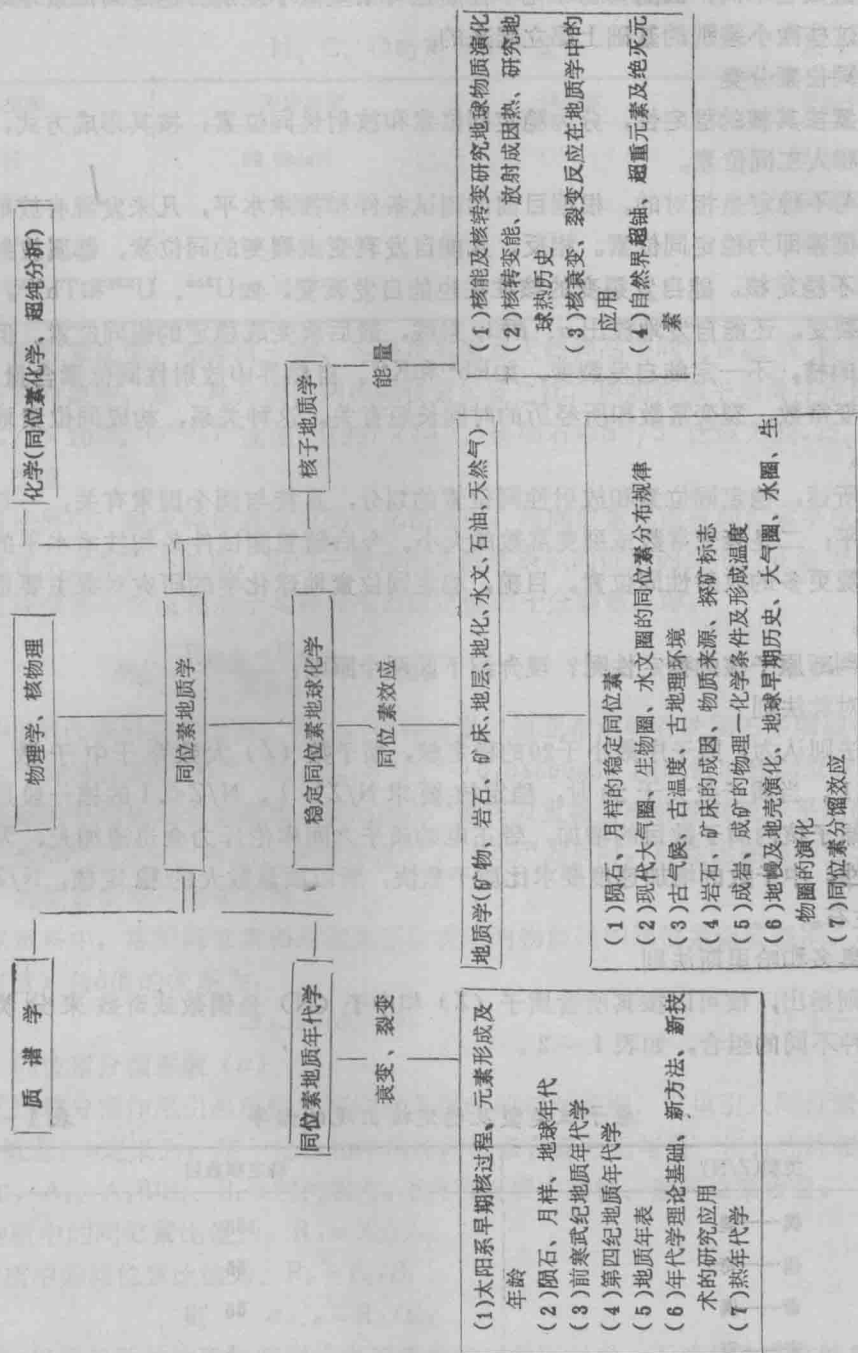
一、同位素的定义

同位素是指原子核内,质子数(Z)相同,中子数(N)不同的一些原子。由于这些原子的质子数相同,因而具有基本相同的化学性质,在化学元素周期表中,所处的位置也相同。例如, ${}_8\text{O}^{16}$ 、 ${}_8\text{O}^{17}$ 、 ${}_8\text{O}^{18}$,它们的质子数都是8,所以,统称为氧的同位素。

原子的质量数,取决于原子核内部的质子和中子的数目。一些质量数相同,但质子数目不同的原子,称为异位素。由于质子数不同,化学性质也不一样,所以,异位素在化学元素周期表中所处的位置不同。例如, ${}_{19}\text{K}^{40}$ 、 ${}_{18}\text{Ar}^{40}$ 和 ${}_{20}\text{Ca}^{40}$,它们的质量都是40,

稳定同位素地球化学与各学科的关系和主要研究课题

表 1-1-1



但质子数不同，所以，它们是异位素。

一种元素可以有几种同位素，目前发现有300多种稳定同位素和1200多种放射性同位素。从原子序数零开始至83为止，只有21种元素是纯元素，即它们只含一种同位素，其它元素都是含两种以上同位素的混合物。元素的各种同位素所含中子数不同，所以，它们的质量数也不同，因而其物理化学性质也有某些微小差别。稳定同位素地球化学就是在研究这些微小差别的基础上建立起来的。

二、同位素分类

同位素按其核的稳定性，分为稳定同位素和放射性同位素；按其形成方式，分为天然同位素和人工同位素。

稳定与不稳定是相对的。根据目前的测试条件和技术水平，凡未发现有放射衰变或裂变的同位素即为稳定同位素。相反，凡能自发衰变或裂变的同位素，都属放射性同位素，或叫不稳定核。能自发裂变的核往往也能自发衰变，如 U^{235} 、 U^{238} 和 Th^{232} ，它们不仅能自发裂变，还能自发地放出 α 、 β 和 γ 射线，最后衰变成稳定的铅同位素。但是，能自发衰变的核，不一定能自发裂变，如 Rb^{87} 和 K^{40} 。自然界中放射性同位素含量的变化，直接与衰变常数、裂变常数和所经历的时间长短有关。这种关系，构成同位素地质年代学的基础。

综上所述，稳定同位素和放射性同位素的划分，直接与两个因素有关：一是分析测试技术水平，二是衰变常数或裂变常数的大小。今后随着测试条件和技术水平的提高，有可能发现更多的放射性同位素。目前，稳定同位素地球化学的研究对象主要是天然稳定同位素。

如何判断原子核的稳定性呢？现介绍下面两个原则：

1. 对称法则

对称法则认为：原子序数小于20的稳定核，质子数（Z）大致等于中子数（N），即 $N/Z = 1$ 。当质子数大于20时，稳定核要求 $N/Z > 1$ ， $N/Z < 1$ 的核一般是不稳定的。随着原子核内质子数目的增加，带正电的质子之间库伦斥力会迅速加大，为了维持核的稳定性，中子数的增加速度要求比质子数快，所以质量数大的稳定核， N/Z 的比可高达1.5左右。

2. 奥多和哈里斯法则

该法则指出，核可以按其所含质子（Z）和中子（N）是偶数或奇数来分类。这种分类有四种不同的组合，如表1—2。

原子核类型及稳定核出现的频率 表 1—2

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

根据上表统计可以看出,偶—偶型的稳定核数目最多,奇—奇型的稳定核最少。

三、同位素组成及表示方法

1. 同位素组成。是一个比较笼统的名词,指的是样品中某一种元素的各种同位素的相对含量。它可用丰度表示,亦可用比值或 δ 值表示。

2. 同位素丰度。是指一种元素的各种同位素所占百分含量,如表1—3所示:

H、C、O的同位素丰度表

表 1—3

同位素	平均丰度	同位素	平均丰度
H	99.9844%	O ¹⁶	99.763%
D	0.0156%	O ¹⁷	0.0375%
C ¹²	98.89%	O ¹⁸	0.1995%
C ¹³	1.11%		

3. 同位素比值。与丰度一样,也是用来衡量天然样品中同位素组成变化的。它是指在研究对象中,某一种元素的两种同位素含量之比,例如标准平均海洋水的D/H比值为 155.76×10^{-6} , O¹⁸/O¹⁶比值为 1997×10^{-6} ,铁陨石中S³²/S³⁴比值为22.22。

4. δ 值

在自然界中,稳定同位素组成的变化很微小,用同位素比值或同位素丰度,往往不能明显地显示这种微小差别,所以一般都用 δ 值来表示同位素的变化。 δ 值是指样品中两种稳定同位素的比值相对于某种标准对应比值的千分偏差,即:

$$\delta\% = \frac{R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}}}{R_{\text{标准}}} \times 1000 \quad (1-1)$$

式中的R代表同位素比值。例如,硫同位素以迪亚布洛峡谷铁陨石中陨硫铁的硫为标准,这个标准样的S³²/S³⁴ = 22.22, S³⁴/S³² = 0.0450045。陨硫铁的硫同位素组成相当于整个地球的平均硫同位素组成。样品的 δS^{34} 值可以直接看成样品对地球平均值的纯分馏作用。当 δS^{34} 为正时,样品比标准样富S³⁴,当 δS^{34} 为负时,样品比标准样贫S³⁴。

5. 同位素的相对富集系数

文献资料中,常用同位素相对富集系数表示两物质间的同位素组成差别。相对富集系数(λ 值)与 δ 值的关系为:

$$\lambda_{A-B} = \delta_A - \delta_B \quad (1-2)$$

6. 同位素分馏系数(α)

为了比较分馏作用引起的物质间同位素组成的相对差别,这里引入同位素分馏系数(α)的概念。 α 定义为:某一化合物中两种同位素含量之比与另一化合物的相应比值之商。例如:A₁、A₂和B₁、B₂分别代表A、B两种物质中的轻、重同位素含量。

A物质中的同位素比值为: $R_A = A_2/A_1$

B物质中的同位素比值为: $R_B = B_2/B_1$

$$\text{则 } \alpha_{A-B} = R_A/R_B$$

分馏系数 α 只表示两种物质之间同位素组成的相对差别程度,不涉及造成这种差别的原因,即没有同位素分馏机理的含义。无论动力效应引起的同位素分馏也好,还是交换反应

引起的分馏也好,平衡也好不平衡也好,都可用分馏系数来表示物质之间同位素组成相对差别的程度。然而习惯上,同位素分馏系数往往是指同位素交换反应平衡时的分馏系数。

四、标准

前面我们已经谈到,同位素测量通常用 δ 值来表示研究对象同位素组成变化情况,这里有个标准样的问题,为了使资料便于对比,还有个标准的统一问题。什么样的样品最适合做稳定同位素的标准样?这是一个比较复杂的问题,一般说来,一个比较好的标准应当满足以下几个条件:

1. 可以在全世界范围内作为零点;
2. 样品的同位素组成均一,性质稳定;
3. 样品数量大,可以满足长期使用,而且便于取得;
4. 化学制备及同位素测定手续简便;
5. 它的同位素组成大致为天然同位素变化范围的中间值。

目前,世界上的通用标准是由国际原子能委员会(简称IAEA)及美国国家标准局(简称NBS)提供的。表1—4列出了氢、氧、硫、碳同位素的世界标准及常见标样的同位素组成。

但文献资料中使用的标准,并不都是世界性的统一标准。各实验室也往往有各自的“工作标准”,也叫做测量时的“参考标准”。为了把相对于某一种标准的 δ 值,换算成相对于另一种标准的 δ 值,克雷格提出了如下方程:

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

式中: $\delta(X-A)$ 和 $\delta(X-B)$ 是样品X相对于标准A和标准B的 δ 值, $\delta(B-A)$ 是B相对于A的 δ 值。对于PDB、SMOW、V-SMOW、NBS-1之间的换算可直接用下列关系式进行:

$$\delta O_{SMOW}^{18} = 1.03086 \delta O_{PDB}^{18} + 30.86$$

$$\delta O_{PDB}^{18} = 0.97006 \delta O_{SMOW}^{18} - 29.94$$

$$(O^{18}/O^{16})_{SMOW} = 1.008 (O^{18}/O^{16})_{NBS-1}$$

$$(D/H)_{SMOW} = 1.050 (D/H)_{NBS-1}$$

§1—3 样 品 采 集

为了获得较为理想的稳定同位素地球化学样品,在采样过程中要十分小心。一般说来,采样时要掌握两条原则,即:

一、根据研究对象和目的,选择有效的研究方法。例如,研究火成岩成因,最好选用氢、氧、锶、钕和铅同位素,选用硫和碳的同位素,效果就不好。但硫和碳的同位素对研究成矿的物理化学环境却很有效。氢、氧的同位素可用来研究成矿溶液的来源和热液蚀变,而硫和氧的同位素可用于测定地质温度。

二、根据研究对象、目的和研究方法,采集有效的样品。例如,研究蚀变作用,抗交换能力差的长石(氧同位素)和黑云母(氢同位素)等矿物,能灵敏地反映蚀变情况。抗交换能力强的矿物(石英、磁铁矿和白云母),却往往可提供蚀变前的原始同位素特征,因此,上列矿物就是理想的采样对象。但是,如用作地质温度测定时,由于石英与长石之间的分馏系数小,长石的封闭温度低,抗交换能力又差,因此,把石英—长石

采品
SMOW

氢、氧、硫、碳同位素的世界标准及某些标样的 δ 值和同位素比值

表 1-4

标样符号	标 样 名 称	相对某标准的测定	氧同位素组成		氢同位素组成		碳同位素组成		硫同位素组成	
			$\delta O^{18}\%$	O^{18}/O^{16}	$\delta D\%$	D/H	$\delta C^{13}\%$	C^{13}/C^{12}	$\delta S^{34}\%$	S^{34}/S^{32}
SMOW	标准平均海洋水		0	$(1993.4 \pm 2.5) \times 10^{-6}$	0	$(157.6 \pm 0.3) \times 10^{-6}$				
V-SMOW	经过蒸馏后的海水	SMOW	~ 0	$(2005.2 \pm 0.45) \times 10^{-6}$	~ 0	$(155.76 \pm 0.05) \times 10^{-6}$				
SLAP	南极冰融化水 (标准轻的南极大气降水)	SMOW	-55.50	1982.766×10^{-6}	-428.5 ± 1	$(89.02 \pm 0.05) \times 10^{-6}$				
NBS-1	NBS分发的Potomac河的蒸馏水	SMOW	-7.89	$(1977.672) \times 10^{-6}$	-47.6	$(150 \pm 0.3) \times 10^{-6}$				
NBS-1A	NBS分发的黄石公园融化的雪水	SMOW	-24.33	1944.9×10^{-6}	-183.3	$(129 \pm 2) \times 10^{-6}$				
PDB	南卡罗莱州白垩系皮茨组箭石		0	415.80×10^{-6}			0	1123.72×10^{-6}		
NBS-18	IAEA分发的西德KALISORSTUHL碳酸盐	PDB	-7.89	412.519×10^{-6}			-4.97	1118.14×10^{-6}		
NBS-19	NBS分发的火成岩	PDB	$\begin{cases} -2.26 \\ -2.16 \end{cases}$				2.12			
NBS-20	NBS分发的石灰岩	PDB	4.14	414.08×10^{-6}			1.80			
NBS-21	NBS分发的光谱纯石墨	PDB					-1.06	1122.53×10^{-6}		
NBS-22	NBS分发的石油标准	PDB					-27.79	1092.49×10^{-6}		
NBS-28	NBS分发的非洲玻璃砂	PDB	9.09				-29.4			
CDT	迪亚布洛峡谷铁陨石中的陨硫铁	SMOW	10.00 ± 0.14						0	0.0450045

矿物对作为研究对象，就不合适。而石英和磁铁矿矿物对，由于它们的封闭温度高，抗交换能力强，相对富集系数大，用作地质温度测定，就能得到满意的结果。黄铁矿与方铅矿之间的硫同位素相对富集系数，比闪锌矿与方铅矿之间的硫同位素相对富集系数大，但黄铁矿的形成温度很宽，往往同方铅矿不是从同一种溶液中形成的，特别是溶液中同时存在有 H_2S 和 SO_4^{2-} 的情况下，黄铁矿中的硫，八分之七是来自 SO_4^{2-} 。而方铅矿、闪锌矿和磁黄铁矿中的硫，却全部来源于 H_2S 。这说明黄铁矿与这些矿物之间，硫同位素经常不平衡。所以，用黄铁矿—方铅矿矿物对测定温度，就没有闪锌矿—方铅矿矿物对可靠。

在采样过程中，还要注意以下几点：

一、坚持“四性”（即空间性、时间性、代表性和有效性）。具体地讲，就是在详细研究地质情况的基础上，采集的岩石或矿物样品要分清是原生还是次生，是早期还是晚期，以及它们是哪个阶段，那个世代形成的矿物。另外还要注意，不同地质位置的矿物、岩石样品不能混合，那怕是同一种矿物也不能混合。同样，不同相带，不同层位和不同构造位置的样品也要分开。

二、严防污染。地质体中同位素组成变化很小，有时变化小于1%。要把变化这样小的同位素组成精确地测定出来，除了提高样品制备和测试精度外，还必须在采样和加工过程中，最大限度地降低污染程度。例如，作包裹体同位素测定时，包裹体所在的矿物不能含有要分析的同位素成分。因此，方解石中的包裹体不能用来作包裹体的氧、碳同位素分析。石英、磁铁矿中的包裹体，不能用来作包裹体的氧同位素分析，云母类和角闪石类矿物不能用来作包裹体的氢同位素分析。作氢、氧同位素研究用的样品，不能有水蒸气的污染。研究天然气或其他气体样品的同位素时，要避免空气和水蒸气的污染。采集水样时，要马上密封好，以免水蒸气污染和发生蒸发分馏。

矿物样品的纯度，一般不能低于98%。为了确保矿物样品的纯度，在破碎样品前，最好经过清洗处理，以免粘土矿物和有机碳对样品造成污染。另外，还要尽可能选用便于加工和制备的矿物（或岩石）样品，因为，复杂的处理流程，会增加外来污染的机会。

三、区别对待。如采集同位素地质温度测定用的样品，一定要确保是共生的矿物对，而作包裹体同位素分析用的样品，就要尽量选用没有次生包裹体或次生包裹体很少的单矿物。采集有机样品时，要注意采样的深度和成熟度；对于古地温样品，还要特别注意样品的蚀变程度和重结晶程度等因素的影响。

四、采集生物样品，要分清采样部位。如采植物样品作同位素分析时，除要记清采样时间是早晨、中午、下午或夜间几点钟外，还要注明采集的是根部、茎部还是叶；对于动物样品，要注明采集的是肌肉还是肝、肺、腿等。

五、详细记录。就是说对每个样品的地质情况、采样方法以及加工流程等，都要有详细的记录，否则，会影响同位素资料的地质解释和利用。

六、样品要有足够的数量。一般地说，样品用量随研究对象不同和不同实验室的具体要求而定。作氢、氧同位素分析用的矿物或岩石样品，送样量要一克左右；碳酸盐、硫化物和硫酸盐样品，送样量不要低于一克。至于包裹体的样量却要取决于矿物包裹体的含量和所含成分，通常要求送样量要30—50克。而水样和冰雪样品，一般需要量为500—1000克。

第二章 理论基础

§2—1 同位素的物理化学性质

元素的核外电子层结构决定元素的化学性质,核的内部结构决定元素的物理性质。任何元素的各种同位素,其原子核都含有相同的质子数,但由于中子数不同,因此,质量数不同,这就导致了同位素之间,同位素化合物之间在物理化学性质上有所差别。这些微小的差别使得在各种物理、化学和生物作用的过程中产生了同位素的分馏作用,我们把这种差别称为同位素效应。

同位素地球化学及其分离、测试技术就是根据同位素的物理化学性质差别和变化规律建立与发展起来的。

元素的各种同位素,其原子量不同,所以它的化合物的分子量也不一样。如(H)与(D)原子的质量比为1:2,相差100%。 H_2 与HD的分子量比为2:3, H_2O^{16} 与 D_2O^{16} 的分子量之比为18.01629:20.02948(见表2—1),质量差很明显。但是,对于原子序数大于20的元素来说,同位素之间的质量差变得很小,因而,由质量差引起的物理化学性质差别不大,同位素的分馏效应就很不明显。所以,稳定同位素地球化学,目前只能利用原子序数小于20的元素和那些与放射性衰变(或裂变)有关的元素(如铅、铯、钕等)。

由于各种同位素的质量数不同,其分子能亦不相同,因而原子光谱、振动光谱、分子光谱等会发生位移。这就使得我们有可能利用有关的同位素光谱资料来估计同位素的分馏效应。

各种同位素的质量数不同,其化合物的离子在电场或磁场中的运动也会有差别,这就成为质谱测定同位素和同位素电磁分离的根据。

由于质量数不同,不同同位素化合物的分子在浓度梯度、温度梯度等影响下,会出现运动速度的差异,从而引起自然界的同位素分馏作用。如瑞利蒸馏效应,扩散引起的同位素分馏等。

一、原子核的质量差异与同位素的光谱位移

同位素物理化学性质差别的一个重要方面,就是同位素的光谱位移。同位素的各种光谱资料是定量研究同位素分馏效应的基础。

1. 原子光谱

原子光谱的频率服从巴麦尔—波尔方程。

已知:

$$E = \frac{2\pi^2\mu Z^2 e^4}{n^2 h^2} \quad (2-1)$$

式中: μ 为折合质量($\mu = \frac{m_0 M}{M + m_0}$, m_0 —电子质量, M —原子质量); h —普朗克常数;

H₂O和D₂O的某些物理—化学性质

(据A.И.布洛茨基, 1956)

表 2—1

性 质	状 态	温 度	H ₂ O ¹⁶	D ₂ O ¹⁶
分子量(O ¹⁶ =16)			18.01629	20.02946
密度(克/cm ³)	液	25℃	0.996781	1.104211
熔点℃	一个大气压		0	3.813
沸点℃	一个大气压		100.00	101.43
临界温度℃	一个大气压		374.2	371.5
密度最大时的温度℃	一个大气压		3.98	11.23
临界压力(大气压)			218.6	218.6
相对蒸汽压(大气压)	液	20℃	1.171	1.000
相对粘度	液	25℃	1.000	1.232
相对表面张力	液	25℃	1.000	0.9995
热容(卡/克分子·度)	液	25℃	18.17	20.25
	冰	熔点	9.19	10.79
生成热(卡/克分子)	液	25℃	68.317	70.41
熔化热	一个大气压	熔点	1.436	1.501
汽化热		25℃	10.510	10.850
S(卡/克分子·度)	液	25℃	16.716	18.162
ΔH(卡/克分子)	液	25℃	-68.317	-70.414
ΔF(卡/克分子)	液	25℃	-58.690	-58.206
折射率(D线)	液	25℃	1.33250	1.32796
磁导率×10 ⁶	液	25℃	12.97	12.95
介电常数	液	25℃	78.45	78.54
偶极距×10 ¹⁸		25℃	1.85	1.87
离子浓度积×10 ¹⁴		25℃	1.01	0.195

z—原子序数；e—电子电荷；π—圆周率。

当电子由一个能级跃迁到另一能级时，

$$\nu_{1,2} = \frac{E_1 - E_2}{hc} = \frac{2\pi^2\mu z^2 e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \widetilde{R} Z^2 \frac{M}{M + m_0} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2-2)$$

式中： $\widetilde{R} = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3 c} = 109737.32 \text{cm}$ ，称黎德堡常数， ν —频率，c—光速。

当氢元素 Z=1，并被氘置换时，由于核的质量数不同，原子光谱频率会发生改变，对同一号谱线来说，其位移为：