

第一章 理论和实验原理

1.1 同位素基本特征

同位素指具有相同质子数和不同中子数的原子。同位素“isotope”一词源于希腊语(原意为同一个地方)意指同位素在元素周期表中占据了相同的位置。

通常以 ${}^m_n\text{E}$ 的形式表示同位素,上角标 m 表示原子 E 的原子量(atomic mass 原子核中质子数和中子数之和),下角标 n 表示原子序数。例如, ${}^{12}_6\text{C}$ 表示碳元素的一个同位素,在其原子核中有6个质子和6个中子。每个天然元素的原子量为该元素各同位素重量的加权平均值。

同位素分为两种基本类型:稳定同位素(stable isotope)和不稳定同位素或放射性同位素(unstable or radioactive isotope)。稳定同位素的数量有300个之多,而至今发现的放射性同位素数量已超过了1200个。“稳定”的概念是相对的,取决于放射性衰变时间的检出限。在原子序数从1(H)到83(Bi)的元素中除原子序数为5和8的元素外,其他元素的稳定核素(nuclide)均已确定。结果是只有21个元素为纯元素(pure element)也就是说它们只有一个稳定同位素。而所有其他元素则由2种或2种以上同位素组成。在一些元素中,相对小的同位素也可能占较大的比例。例如在铜元素中, ${}^{63}_{29}\text{Cu}$ 和 ${}^{65}_{29}\text{Cu}$ 分别占了Cu原子总量的69%和31%。然而,在多数情况下,元素中往往以某一种同位素占主导地位,其他同位素所占比例极少。

通常，核素的稳定性可通过几个重要法则来判断，这里仅对其
中两条法则进行简单论述。第一条为对称法则 (symmetry rule)。所
谓对称法则是指原子序数小的稳定核素中质子数与中子数几乎相
同 也就是说 中子数 / 质子数比值 N/Z 接近于 1。当稳定原子核
中质子数或中子数大于 20 时 其 N/Z 比值也往往大于 1 其中最重
的稳定原子核的 N/Z 比值最大 可达到 1.5。随着质子数 Z 的增
加，带正电的质子间的静电库仑斥力迅速增大，为了保持原子核的
稳定，较质子数目更多的不带电中子容易结合到原子核中（见图 1）。

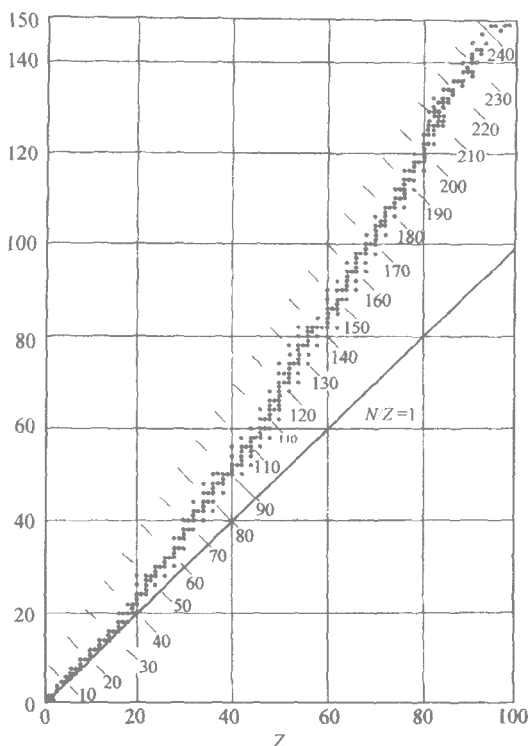


图 1 稳定核素 (●) 和不稳定核素 (○) 中的
质子数 Z 和中子数 N 投点图

第二个法则是奥多 - 哈金斯法则 (Oddo - Harkins rule)。该法则是指原子序数为偶数的核素的丰度高于原子序数为奇数的核素丰度。如表 1 所示 核素中有 4 种质子 - 中子组合形式, 其中最常见的是偶 - 偶组合, 最少见的是奇 - 奇组合。上述组合关系在图 2 中也可得到验证。

表 1 原子核中质子中子组合类型和它们出现的数量

Z - N 组合	稳定原子核数	Z - N 组合	稳定原子核数
偶 - 偶	160	奇 - 偶	50
偶 - 奇	56	奇 - 奇	5

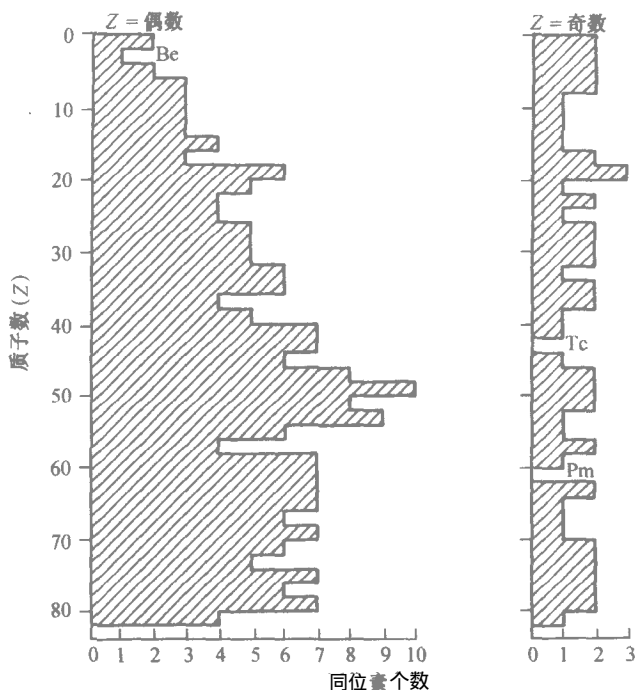


图 2 质子数分别为偶数和奇数的稳定同位素的种数
(包括半衰期大于 10^9 Ma 的放射性同位素)

放射性同位素包括人工放射性同位素和天然放射性同位素。天然放射性元素是放射性测年方法的基础，因此地质学中只对天然放射性同位素感兴趣。放射性衰变过程（radioactive decay process）与核反应同时进行，其典型特征是伴有各种射线的辐射。因此，放射性衰变一般均包括辐射和原子核不同程度地捕获电子两个过程。

众所周知，放射性衰变能使同位素丰度发生改变。此外，当物理化学条件有所变化时，发生于同一元素不同同位素之间的同位素分馏作用（isotopic fractionation）也能引起同位素丰度的差异。鉴于这一作用在稳定同位素地球化学中极为重要，本书将着重对此进行讨论。

1.2 同位素效应

由原子量的变化使得元素化学性质和物理性质发生改变的现象称为同位素效应（isotope effects）。普遍认为，元素的电子结构基本上决定了元素的化学行为，原子核则在某种程度上决定了元素的物理性质。由于某种给定元素的所有同位素具有相同的电子数和电子结构，因而可推断它们具有极为相似的化学性质。事实上，这种相似性却是有限的。同位素质量（isotope mass）的差异也可在一定程度上使元素的物理化学性质发生改变。当一个分子中的任何一个原子被它的同位素所替代时，均能使其化学行为发生微弱的变化。而分子中增加一个中子就能很明显地降低化学反应速度，进而还会使得拉曼谱线和红外谱线发生移动。在最轻的一些元素中，原子量变化造成的影响表现尤其明显。表 2 列出了 H_2^{16}O 、 D_2^{16}O 和 H_2^{18}O 的物理化学性质的差异。总体来看，同位素置换未能引起分子性质的变化，但在化学性质的特征值上确实存在一定的差异。

自 Urey 等 (1932a, b) 首次发现氢同位素以来, 人们已通过统计力学方法和实验方法确定了 H, C, N, O, S 以及其他元素的不同同位素之间的化学性质的差异。正是同位素之间化学性质的差异导致了化学反应中明显的同位素效应。

表 2 H_2O, D_2O 和 $H_2^{18}O$ 的物理性质特征值

性质	$H_2^{16}O$	$D_2^{16}O$	$H_2^{18}O$
密度(20℃, 单位 gcm^{-3})	0.997	1.105 1	1.110 6
最大密度时的温度(℃)	3.98	11.24	4.30
熔点(760 Torr, 单位℃)	0.00	3.81	0.28
沸点(760 Torr, 单位℃)	100.00	101.42	100.14
蒸气压(100℃, 单位 Torr)*	760.00	721.60	
粘度(20℃, 单位 centipoise)**	1.002	1.247	1.056

* Torr: 托, 1 Torr = 133.322 Pa。 * * centipoise: 厘泊, 1 centipoise = 10^{-3} Pa·s。

下面的章节将对同位素效应和有关的同位素分馏机制理论进行简单论述, 读者要想获得更为详细的论述, 可查阅下面作者如 Bigeleisen 和 Mayer (1947), Urey (1947), Melander (1960), Bigeleisen (1965), Bottinga 和 Javoy (1973), Javoy (1977), Richet 等 (1977), Hulston (1978), O'Neil (1986) 以及其他作者的著作。

同位素间物理化学性质的差异由量子力学效应 (quantum mechanical effects) 引起。图 3 用曲线示意性地表示出一个双原子分子的能量与两个原子间距存在着某种函数关系。根据量子理论, 分子的能量限制在不连续的能级中, 最低能级并不位于能量曲线的最低点而位于高出最低点 $1/2 h\nu$ 的位置处 这里 h 为普郎克常数 Planck's constant), ν 为分子中原子的相对震动频率。因此, 即使分子处于绝对温度为零度的基态 (ground state), 震荡的分子也具有零点能 (zero point energy), 这一能量位于分子势能 (potential energy) 曲线最低点之上。通常 分子以它特有的基本频

率震动，而震动频率又取决于同位素质量。

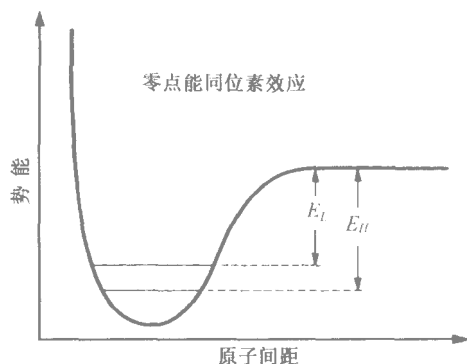


图 3 稳定分子中两个原子或液相和固相中两个分子间相互作用的势能变化曲线 (据 Bigeleisen, 1965)

值得注意的是，只有原子的震荡运动能够引起化学同位素效应，原子的旋转运动和平移运动对同位素分离则不起作用。因此，即使在相同的分子式中，不同种同位素具有不同的零点能，具体表现为，重同位素分子的零点能较轻同位素分子的零点能低。如图 3 所示，图中上方的水平直线 E_L 代表了轻分子的电离能，下方的水平线 (E_H) 则表示重分子的电离能。实际上 E_L 并不是一条直线，它代表了零点能向上的一个连续能量带。上述特征意味着轻同位素形成的键能要比重同位素形成的键能小。因而在一般化学反应中，轻同位素分子比重同位素分子要易于发生反应。

1.3 同位素分馏作用

同位素比值不同的两种物质之间或同一物质两个相态之间发生的同位素分配称为同位素分馏作用 (isotope fractionation)。引起同位素分馏的两种主要过程为：(1) 同位素交换反应 (isotope

exchange reaction); (2) 动力学过程 (作用), 这一过程主要取决于同位素分子反应速度的差异。

1.3.1 同位素交换

同位素交换包括了物理—化学机理极为不同的多个过程。这里“同位素交换”(isotope exchange)一词适用于系统中无净反应(net reaction), 而且该系统中不同化学物质间、不同物相间或不同分子间发生同位素分布变化的所有情况。

同位素交换反应是普通化学平衡反应的一种特殊类型, 可以表示为



其中 A 和 B 代表两种物相, 下角标 1 和 2 分别表示轻、重同位素。该反应的平衡常数表示为

$$K = \frac{\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^a}{\left(\frac{B_2}{B_1}\right)^b} \quad (2)$$

括号中的值表示各相摩尔比。应用统计力学方法, 同位素平衡常数可以用各个相的配分函数(partition function) Q 的比值来表示:

$$K = \frac{Q_{A_2}/Q_{B_2}}{Q_{A_1}/Q_{B_1}} \quad (3)$$

这样, 平衡常数便简化为相 A 和相 B 两个配分函数比值(partition function ratio)之比。配分函数定义为如下公式:

$$Q = \sum_i [g_i \exp(-E_i/kT)] \quad (4)$$

公式中的累积值高于分子所有可允许的能级 E_i 。 g_i 表示第 i 级势能水平时的简化重量或统计重量; k 为玻耳兹曼常数(Boltzmann constant); T 表示温度。Urey(1947) 曾经指出, 在计算同位素分子的配分函数比值时, 为了方便起见, 可将配分函数应用到相

应的单原子中，这种配分函数称为简单配分函数（reduced partition function），这种方法均适用于各种化学物质。简单配分函数和一般配分函数的应用原理相同。个分子的配分函数可依据能量类型如平移能（translation energy）、旋转能（rotation energy）和振荡能（vibration energy）分解为三个因子的乘积，这种关系用下列公式表示：

$$Q_2/Q_1 = (Q_2/Q_1)_{\text{平移}} \times (Q_2/Q_1)_{\text{旋转}} \times (Q_2/Q_1)_{\text{振荡}} \quad (5)$$

交换反应方程两侧化合物的平移能和旋转能的差异并不大。但氢元素是一个例外，在计算时必须将旋转能考虑在内。可见，引起同位素效应的主要因素为振荡能。“振荡能”概念包括两层含义，一是振荡能与零点能的差异有关，可以用来解释多数同位素随温度变化的现象；另一层意思是，振荡能是其他结合态共同作用的结果，接近于均匀态。实际过程较上述简单模式要复杂得多，由于振子不是完全谐和的，因此往往得进行非谐校正。

平衡常数 K 依赖于温度变化这一特性在解决地质问题时尤为重要（方程 3）。理论上，同位素交换反应过程中的同位素分馏系数（isotope fractionation factor）与压力也稍有关系，这是由于同位素置换作用（isotopic substitution）使得液体和固体的摩尔体积有少量的变化。然而，Clayton 等（1975）在压力为 20 kbar（1 bar = 10^5 Pa）下所做的实验表明，压力变化造成的氧同位素分馏值小于分析检出限。这样，正如目前所知，地壳和上地幔中压力对同位素分馏的影响并不很重要（可参考 Polyakov 和 Kharlashina, 1994）。

在温度很高的条件下不会发生同位素分馏作用，不过同位素分馏作用也不会单随温度增加而一直降到零。在较高温度下分馏作用方向（fractionation sign）可以改变或所谓转向，同时变化的幅度也有所增加，但最终在极高温下同位素分馏作用将趋近于零。引起同位素分馏转向的原因非常复杂，可能是原子振动形成的热激发引起了同位素效应（Stern 等, 1968）。

在理想气体反应中，当温度处于下面两个特殊温度值范围时，平衡常数可用简化公式表达。一个是在低温条件下（远远低于室温）平衡常数 K 可由公式 $\ln K \sim 1/T$ 得到， T 为绝对温度。在高温条件下 K 用公式 $\ln K \sim 1/T^2$ 进行计算。

能使平衡常数计算简化的温度范围取决于反应过程中分子的振动频率。通过上面的讨论可知，在计算一对同位素分子的配分函数比值时，必须得知每种分子的振动频率。讨论固体中的同位素配分函数时，不但需要考虑每个分子独立的内部振荡，还需考虑晶格振荡 (lattice vibrations)，这就使得情况愈加复杂。

1.3.1.1 分馏系数 (α)

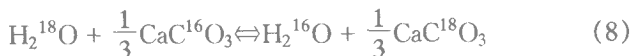
通常，人们对分馏系数 α (fractionation factor α) 比平衡常数更感兴趣。分馏系数是指化合物 A 中的任何两种同位素数目之比除以化合物 B 中相应的同位素数目之比，表示为

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (6)$$

假使这些同位素任意分布于化合物 A 和化合物 B 中所有可能存在的位置上，那么 α 与平衡常数的关系可表示为

$$\alpha = K^{1/n} \quad (7)$$

式中 n 为被交换的原子数。最简单的情况是，交换反应中只有一个原子发生了交换（方程 7）。在这种情况下，分馏系数就等于反应的平衡常数。例如，水与 CaCO_3 之间 ^{18}O 和 ^{16}O 交换反应和分馏系数可用以下方程表示：



分馏系数 $\alpha_{\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}}$ 的表达式为：

$$\alpha_{\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{CaCO}_3}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{H}_2\text{O}}} = 1.031 \quad \text{在 25}^\circ\text{C 条件下} \quad (9)$$

1.3.1.2 δ 值

在同位素地球化学中, 通常用 δ 值表示同位素组成 (isotopic composition) 在下面方程中, A 和 B 两种化合物的同位素组成在实验室中用通用质谱仪测得, 那么 δ 值可表示为

$$\delta_A = \left(\frac{R_A}{R_{St}} - 1 \right) \cdot 10^3 \quad (\text{‰}) \quad (10)$$

和

$$\delta_B = \left(\frac{R_B}{R_{St}} - 1 \right) \cdot 10^3 \quad (\text{‰}) \quad (11)$$

R_A 和 R_B 分别表示 A 和 B 化合物的同位素比值测得值; R_{St} 表示标准物质的同位素比值。

就 A 和 B 两种化合物而言, δ 值和分馏系数 α 之间存在下列的关系:

$$\delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} \quad (12)$$

表 3 进一步表明以上几个数值间的近似程度。由表可看出, 当样品的同位素比值无法用实验方法测得时, 尤其是当 δ 值之差小于 10 时, 这种近似关系更为明显。

表 3 δ 、 α 和 $10^3 \ln \alpha_{A-B}$ 的比较

δ_A	δ_B	Δ_{A-B}	α_{A-B}	$10^3 \ln \alpha_{A-B}$
1.00	0	1	1.001	0.999 5
10.00	0	10	1.01	9.95
20.00	0	20	1.02	19.80
10.00	5.00	4.98	1.004 98	4.96
20.00	15.00	4.93	1.004 93	4.91
30.00	20.00	9.80	1.009 80	9.76
30.00	10.00	19.80	1.019 80	19.61

1.3.1.3 蒸发-冷凝作用

在稳定同位素地球化学中, 蒸发-冷凝作用 (evaporation

condensation processes) 引起人们的极大兴趣, 其原因在于同位素化合物蒸气压的变化可引起显著的同位素分馏。例如, 从表 2 中不同水的蒸气压数据可以看出, 较轻分子优先富集于蒸气相中, 富集的程度取决于温度的高低。同位素的这种分离过程在理论上可用平衡条件下同位素的蒸发或冷凝分馏作用方程——瑞利方程 (Rayleigh equation, 1896) 来描述。其中冷凝过程可用如下方程表示:

$$\frac{R_v}{R_{v_0}} = f^{\alpha-1} \quad (13)$$

其中, R_{v_0} 为初始总组成 (initial bulk composition) 的同位素比值; R_v 为残留蒸气相 (v) 的瞬间同位素比值 (instantaneous isotope ratio); f 为残留气相所占的比例。这样, 分馏系数 α 用 R_l/R_v (l 代表液相) 表示。同样, 冷凝过程中液相的瞬间同位素比值表示为

$$\frac{R_l}{R_{v_0}} = \alpha f^{\alpha-1} \quad (14)$$

冷凝过程中任何时间内分离后聚集的冷凝液体 (R_l) 的同位素比值的平均值表示如下:

$$\frac{\bar{R}_l}{R_{v_0}} = \frac{1-f^\alpha}{1-f} \quad (15)$$

对于蒸发过程而言, 残留液体和已蒸发出的气体的瞬间同位素比值分别表示为

$$\frac{R_l}{R_{l_0}} = f^{\left(\frac{1}{\alpha}-1\right)} \quad (16)$$

和

$$\frac{R_v}{R_{l_0}} = \frac{1}{\alpha} f^{\left(\frac{1}{\alpha}-1\right)} \quad (17)$$

蒸发过程中分离和聚集的气体的同位素比值平均值为

$$\frac{\bar{R}_v}{R_{l_0}} = \frac{1 - f^{\frac{1}{\alpha}}}{1 - f} \quad (f \text{ 为残留液相所占的比例}) \quad (18)$$

以上述方式发生同位素分馏的产物在形成时都迅速与反应母体分离，它们在同位素组成上各具特有的变化趋势。随着冷凝作用或蒸发作用的持续进行，残留气相或残留液相中不断亏损或富集重同位素。云团中水蒸气与冷凝的雨滴间的氧同位素分馏作用就是这种反应发生于自然界的一个例子。图 4 显示，随着残留气体比例的降低，残留气体和冷凝雨滴的瞬间 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值逐渐降低，这些同位素组成与残留气体比例构成函数关系。

下部横坐标表示云团温度，随着温度降低，分馏作用增强。

1.3.2 动力学效应

引起同位素分馏的第二种主要因素是动力学同位素效应 (kinetic isotope effects)，这种效应往往与不完全的单向过程如蒸发作用、离解反应 (dissociation reaction)、生物介质参与的反应和扩散作用 (diffusion) 有关联，其中扩散作用在地质学中显得尤为重要，其原因是扩散作用是分离处理的基础 (详见 1.3.3)。当化学反应

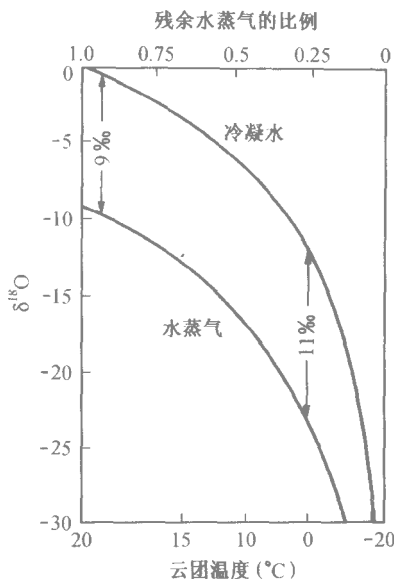
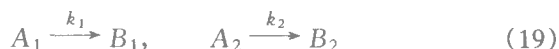


图 4 瑞利分馏过程中云团中水蒸气和冷凝水的 $\delta^{18}\text{O}$ 与残留气体比例的函数关系 (据 Dansgaard, 1964)

速率对某一反应物中特定位置原子量的变化较为敏感时，也能发生动力学同位素效应。

Bigeleisen 和 Wolfsberg(1958)、Melander(1960)、Melander 和 Saunders(1980) 曾经对动力学同位素分馏作用理论进行了讨论。由于动力学同位素效应能够反映出化学过程中的微小变化，因此显得极为重要。

不同的同位素化合物具有不同的反应速度，据此可以定量地解释许多简单平衡过程中观测到的偏差。单向化学反应过程中同位素的测定结果显示，反应产物（形成物）中往往富集轻同位素。单向反应过程中的同位素分馏系数可以用同位素化合物的速度常数比值表示。因此，对于两个同位素竞争反应有如下的表达式：



k_1 和 k_2 分别表示轻同位素化合物和重同位素化合物的反应速度常数，用 k_1/k_2 比值来表示平衡常数，该比值可以进一步用两个配分函数的比值表示，其中一个函数表示两个参与反应的同位素化合物，另一个函数表示活化复合物或过渡态 A^* ：

$$\frac{k_1}{k_2} = \left[\frac{Q^*(A_2)/Q^*(B_2)}{Q^*(A_1)/Q^*(B_1)} \right] \frac{v_1}{v_2} \quad (20)$$

公式中的系数 v_1/v_2 为两个同位素化合物的质量比值。因此可见，确定速度常数比值的原理与确定平衡常数的原理基本相同，只是由于对过渡态的理解不够深入，所以很难达到精确的计算。所谓“过渡态”(transition state)是指在反应物向形成物变化过程中很难形成的一种分子结构。这一理论基于如下思想，即从初始态到最终分子结构的化学反应是一个连续的变化过程，在此期间存在一些中间临界分子结构，它们被称为活化相(activated species)或过渡态。在平衡状态下，有少量的活化分子与反应物共存，反应速度受控于这些活化相的分解速度。

1.3.3 扩散作用

扩散作用 (diffusion) 是各种地质环境中物质迁移的一个主要途径。因高温条件下缺乏液体流动或矿物的溶解 / 沉淀作用, 扩散作用则成为控制物质运移速度的一个重要步骤。

扩散过程能引起明显的同位素分馏。通常, 轻同位素易于迁移, 这使得它们较重同位素更易受到扩散作用的影响。气体的扩散系数的比值等于它们分子量或原子量的平方根。下面以 CO_2 中的同位素分子的扩散作用为例进行讨论, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 和 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 的分子量分别为 44 和 45, 两种同位素分子的动能可用 $1/2 mv^2$ 表示, 经此计算的两种分子的速度之比等于 $45/44$ 的平方根即 1.01。在不考虑温度变化的前提下, 处于同一体系中的 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 分子的平均速度要高出 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 的 1%。但这种同位素效应或多或少局限于理想气体, 理想气体的特征为分子间碰撞不频繁、分子间作用力可以忽略。在地质条件下, 气体往往具有较高的压力, 气体分子间的频繁碰撞会产生同位素效应, 不过该效应明显地低于理论计算值。

液体和固体中控制扩散的因素极为复杂。“固态扩散”(solid-state diffusion) 概念通常包含了体积扩散 volume diffusion 和扩散机制的内容。固态扩散过程中, 原子沿着易于扩散的路径如晶粒间界面和表面进行移动。扩散 - 渗透实验 (diffusive - penetration experiment) 揭示出, 扩散速度在晶粒界面处明显增加, 高出体积扩散速度几个数量级。因此, 晶粒界面可看作是快速交换的场所。体积扩散由晶格中某一元素或同位素的随机热运动形成, 与晶格中点缺陷 (point defect) 如晶格空洞或晶格中填隙原子的存在有关。

元素或同位素通过某一介质的通量 F 与浓度梯度 (concentration gradient dc/dx) 构成一定的比例关系, 用下式表示:

$$F = -D(dc/dx) \quad (\text{费克第一定律}) \quad (21)$$

公式中 D 为扩散系数, “-” 表示浓度梯度呈负斜率, 也就是说元素或同位素从高浓度点向低浓度点移动。扩散系数 D 随温度的变化可用阿雷尼乌斯关系式 (Arrhenius relation) 表示:

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT) \quad (22)$$

式中 D_0 为温度独立系数; E_a 为活化能; R 为气体常数。

近些年来, 人们对测定扩散系数进行了诸多尝试, 最常用的实验方法为二次离子质谱法 (secondary ion mass spectrometry, 简称为 SIMS)。

测定结果表明同位素组成是测定点到晶面距离的函数。对于大多数矿物而言, 扩散系数的对数值与相应的温度值在很大温度范围内构成一条直线。图 5 是不同矿物的阿雷尼乌斯图解 (Arrhenius plot) 显示出不同矿物扩散系数的差异。以此为依据进行推断, 岩石中的不同矿物将以不同速率进行氧交换。以此为依据进行推断, 岩石中的不同矿物将以不同速

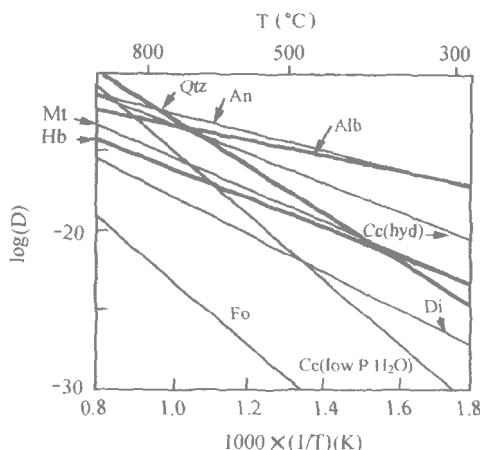


图 5 不同矿物的扩散系数~温度的阿雷尼乌斯图解 据 Eiler 等, 1992)

Qtz 石英, An 钙长石, Alb: 钠长石, Mt: 磁铁矿,
Hb 角闪石, Fo: 镁橄榄石, Cc(hyd) 含水方解石,
Cc(low P H₂O) 低水压状态下的方解石

度进行氧交换, 而且在不同温度下各自形成氧同位素交换封闭体系。当一种岩石从某一热事件 (thermal event) 的高峰冷却下来时, 矿物之间的同位素平衡分馏作用有所增强。而共生矿物 (co-existing minerals) 向低温平衡状态行进的速率却受制于各种矿物

的体积扩散速度。

有文献对矿物内部和矿物之间的扩散运移模式进行了探讨，其中最新的模式为 Eiler 等(1993)提出的“快速晶粒界面模式”(fast grain boundary model, 简称为 FGB)。FGB 模式主要研究非相邻晶粒间的扩散效应，其结果是，假定体系处于质量平衡时，封闭温度(closure temperature)对体系中矿物组分的模式丰度(modal abundance)和所有共生矿物之间扩散系数的差异起了主要控制作用。

图 6 表示出冷却过程中石英、长石和角闪石的氧同位素变化特征。在冷却史的早期(I 期)三种矿物间存在氧同位素交换，体系保持平衡。接着在 II 期，石英和长石与角闪石的同位素交换作用停止，只有石英和长石间的交换作用继续进行。虽然这一时期不存在长石和角闪石之间的交换作用，但长石-角闪石间的 ^{18}O 馏作用有所减弱。在 III 期中，石英进入封闭状态，不再进一步发生

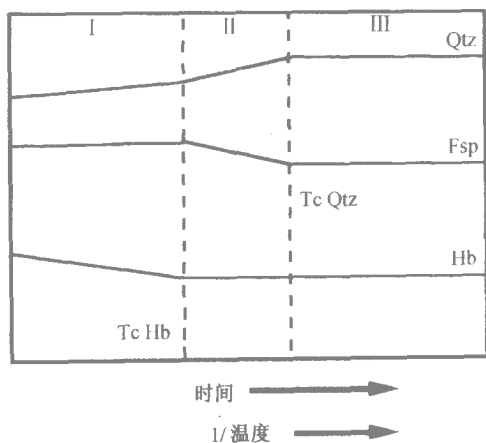


图 6 岩石冷却扩散交换过程中石英、长石和角闪石的氧同位素变化(据 Eiler 等,1992)

Qtz: 石英, Fsp: 斜长石, Hb: 角闪石, Tc Hb: 角闪石
封闭温度, Tc Qtz: 石英封闭温度

同位素交换，冷却岩石中保存的就是这种同位素状态。所以，根据共生矿物对之间氧同位素分馏的测定值并不能准确反映封闭温度，因为所有其他矿物对都会受成为封闭系统的第一个矿物的封闭温度的影响，其影响程度是正在进行同位素交换的矿物的模式丰度的函数。

1.3.4 影响同位素分馏的其他因素

1.3.4.1 化学组成

定性而言，矿物的同位素组成很大程度地取决于矿物中化合键的性质，同时还与有关元素的原子量有一定关系。通常，具有高电离势和低原子量的离子键往往具有高的振荡频率，而且易与重同位素结合。这种关系可以通过氧与高价态小半径的 Si^{4+} 离子以及较大半径的 Fe^{+2} 的结合得到证实。在自然界存在的矿物组合中，石英往往是富 ^{18}O 的矿物，而磁铁矿是最贫 ^{18}O 的矿物。此外，由于氧易于与小的高电价的 C^{4+} 结合，故相对于其他矿物种类碳酸盐更富 ^{18}O 。二价阳离子的质量对 $\text{C}-\text{O}$ 结合起的作用是次要的。然而，质量效应 (mass effect) 对硫化物中 ^{34}S 的分布起的作用比较明显 例如 ZnS 比共生的 PbS 更富集 ^{34}S 。

1.3.4.2 晶体结构

相对于主要化合键而言，晶体结构效应 (structure effect) 对同位素分馏起次要作用，其中重同位素更易结合在紧密有序的结构中。例如，冰和液态水之间 ^{18}O 和 D 的分馏作用主要与氢键排列的有序度有关。较明显的晶体结构效应出现于石墨 (graphite) 和金刚石之间 (Bottinga, 1969b)。Zheng (1993a) 利用改进的递增方法 (increment method) 计算了 SiO_2 和 Al_2SiO_5 同质多形变体的结构效应 而且证明 ^{18}O 在高压状态下富集。

1.3.4.3 与质量无关的同位素效应

普遍认为，同位素质量 (isotope mass) 差异是化学过程中形成同位素效应的惟一原因。这就意味着，对于存在两种以上同位素