

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

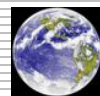
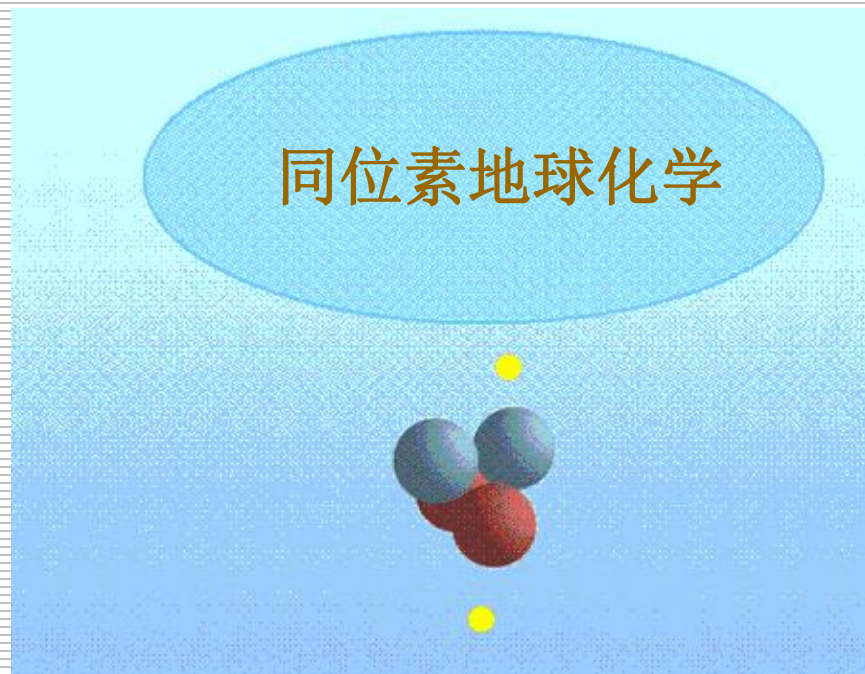
地球化学

——多媒体课件

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

第五章 同位素地球化学

同位素地球化学是研究地壳和地球中核素的形成、丰度及其在地质作用中分馏和衰变规律的科学。

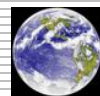


第五章 同位素地球化学

地球化学

本章内容

- ◆ 自然界引起同位素成分变化的原因
- ◆ 同位素年代学
- ◆ 稳定同位素地球化学



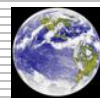
同位素地球化学在解决地学领域问题的独到之处：

1) **计时作用**：每一对放射性同位素都是一只时钟，自地球形成以来它们时时刻刻地，不受干扰地走动着，这样可以测定各种地质体的年龄，尤其是对隐生宙的前寒武纪地层及复杂地质体。

2) **示踪作用**：同位素成分的变化受到作用环境和作用本身的影响，为此，可利用同位素成分的变异来指示地质体形成的环境条件、机制，并能示踪物质来源。

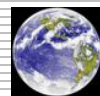
3) **测温作用**：由于某些矿物同位素成分变化与其形成的温度有关，为此可用来设计各种矿物对的同位素温度计，来测定成岩成矿温度。

另外亦可用来进行资源勘查、环境监测、地质灾害防治等。



一、自然界引起同位素成分变化的原因

- ◆ 核素的性质
- ◆ 同位素分类
- ◆ 同位素成分的测定及表示方法
- ◆ 自然界引起同位素成分变化的原因



一、自然界引起同位素成分变化的原因

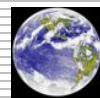
(一) 核素的性质

1. 什么叫核素?

由不同数量的质子和中子按一定结构组成各种元素的原子核称为核素，任何一个核素都可以用 $A=P+N$ 这三个参数来表示。

而具有相同质子数，不同数目中子数所组成的一组核素称为同位素。

O的质子数 $P=8$ ，但中子数分别为8、9、10，因此，氧有质量数分别为 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O 三个同位素。



(一) 核素的性质

(1)核素具有电荷：一个质子带有一个单位的正电荷，原子的核电荷数等于质子数，并由此决定原子的核外电子数。核电荷数一旦改变就变成了另外一种元素，同时核电荷数也影响着核的组成及结构，即决定核的稳定性。

(2)核素具有质量：核素因含有不同数量的质子和中子，而具有不同的质量，较轻元素的同位素之间因质量差别导致在地质作用中的分异，这样，使得不同产状的地质体中同位素间的相对丰度发生变化。

(3)核素具有丰度：自然界的核素具有两种丰度。

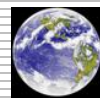
一是核素的绝对丰度，是指自然界各种核素存在的总量，它与组成核素的核子数量和结构有关，反映核素的稳定性。

当原子序数 $Z < 20$ 时， $N/P=1$ ，核素最稳定，绝对丰度高；

当 $20 < Z < 83$ 时， $N/P=1.5$ ，最稳定；

当 $Z > 83$ 时， N/P 偏离1或1.5，核素不稳定，绝对丰度低。

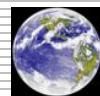
二是核素的相对丰度，是指元素同位素所占总质量的百分数，例如大气中三个氧同位素的相对丰度是： ^{16}O ：99.763%； ^{17}O ：0.0375%； ^{18}O ：0.1995%。



(一) 核素的性质

(4)核素具有能量：原子核聚集高质量的粒子于一个极小的体积内，因此，原子核内孕含着巨大的能量，即核能，也称“结合能”。结合能越高核素越稳定；结合能低（如H、N、Li、Be及高质量数的核素）的核素不稳定。在核衰变过程中，一部分核能通过放射出各种粒子及射线而被释放出来。

(5)核素具有放射性：所谓放射性即不稳定核素通过放射出粒子及辐射能量，而自发地调整核内的组成和结构，转变为稳定的核素的现象，称为放射性衰变。放射性衰变的结果，使核素的质量、能量和核电荷数都发生变化，从而变为另外一种元素。



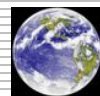
(二) 同位素分类

从核素的稳定性来看，自然界存在两大类同位素：

一类是其核能自发地衰变为其它核的同位素，称为**放射性同位素**；

另一类是其核是稳定的，到目前为止，还没有发现它们能够衰变成其它核的同位素，称为**稳定同位素**。

然而，核素的稳定性是相对的，它取决于现阶段的实验技术对放射性元素半衰期的检出范围，目前一般认为，凡是原子存在的时间大于 10^{17} 年的就称稳定同位素，反之则称为放射性同位素。



(三) 同位素成分的测定及表示方法

一般来说质量数 $A < 209$ 的同位素大部分是稳定的，只有少数是放射性的，如 ^{14}C ， ^{40}K ， ^{87}Rb ；而质量数大于209的同位素全部属于放射性同位素。

一种元素可由不同数量的同位素组成。自然界中同位素最多的是Sn元素，有10个同位素：



自然界也存在只有一种同位素单独组成的元素：

Be、F、Na、Al、P等27种。其余大多数由2-5种同位素组成。



(三) 同位素成分的测定及表示方法

一个完整的同位素样品的研究包括样品的采集、加工、化学制样、测定及结果的计算和解释等环节。下面简单介绍一下化学制样及质谱仪测定方法。

1. 制样

将地质样品分解，使待测元素的同位素转化为在质谱仪上测定的化合物，轻稳定同位素一般制成气体样品。

例如：氧同位素有二种制样方法：

- (1) 还原法：高温条件下与C还原成CO；
- (2) 氧化法：用F或卤化物氧化，生成O₂（精度高）。



2. 质谱仪测定：

质谱仪是目前同位素成分测定的主要手段（MAT—261，MAT—251）。其工作原理是：把待测元素的原子或分子正离子化，并引入电场和磁场中运动，带正电的质点因质量不同而被分离测定。

3. 同位素成分表示方法：

1) 绝对比率 (R)：用两个同位素比值直接表示，例如 $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ ， $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 等；

2) 对标准样品R的绝对比率差 (ΔR)

$$\Delta R = R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}};$$



3) 样品相对于标准样品R的偏离程度的千分率：

$$\begin{aligned}\delta\text{‰} &= (R_{\text{样}} - R_{\text{标}}) / R_{\text{标}} \times 1000 \\ &= (R_{\text{样}}/R_{\text{标}} - 1) \times 1000\end{aligned}$$

例如对 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 相对于标准样品的富集程度，
即以 $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ 来表示：

$$\delta^{34}\text{S}\text{‰} = [(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{样}} / (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{标}} - 1] \times 1000$$

习惯上把微量（较小相对丰度）同位素放在R的分子上，这样可以
从样品的 δ 值，直接看出它含微量同位素比标准样品是富集了，
还是贫化了。

$\delta > 0$ 表示 ^{34}S 比标准样品是富集了；

$\delta < 0$ 表示 ^{34}S 比标准样品是贫化了。



4) 同位素标准样品

同位素分析资料要能够进行世界范围内的比较，就必须建立世界性的标准样品。世界标准样品的条件：

- ①在世界范围内居于该同位素成分变化的中间位置，可以做为零点；
- ②标准样品的同位素成分要均一；
- ③标准样品要有足够的数量；
- ④标准样品易于进行化学处理和同位素测定。

元素	标准样	缩写
H、O	大洋水平均	SMOW
C	美国南卡罗莱纳州，皮迪组的美洲箭石（已耗尽）	PDB
C	索洛霍芬石灰岩	NBS—20
S	美国亚利桑那州坎宁迪亚布洛铁陨石中的陨硫铁	CD



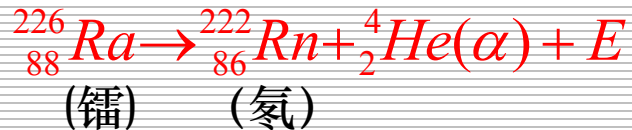
(四) 自然界引起同位素成分变化的原因

主要是放射性衰变和同位素分馏效应

1.放射性衰变：放射性同位素经过自然衰变，转变为其它元素的同位素，结果母元素同位素不断减少，而子元素同位素不断增加，从而改变着母元素和子元素同位素的成分，它是放射性核素原子核的一种特性，不受外界物化条件的影响。

1) α —衰变：放射性母核放出 α 粒子（ α 粒子由两个质子和两个中子组成， α 粒子实际上是 ${}^4_2\text{He}$ 核 ${}^A_Z X \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2} Y + {}^4_2\text{He}(\alpha) + E$

X：母核，Y：子核；Z：原子序数，A：质量数，E：能量



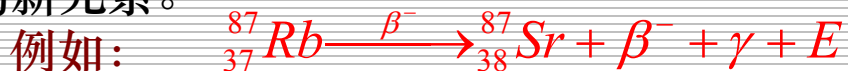
由上式可见，新核的同位素原子序数比母核少2，质量数少4。自然界的重同位素 ${}^{235}\text{U}$ 、 ${}^{238}\text{U}$ 、 ${}^{232}\text{Th}$ 等以 α 衰变为主。



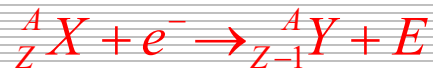
2) β^- ——衰变：自然界多数为 β^- 衰变，即放射性母核中的一个中子分裂为1个质子和1个电子（即 β^- 粒子），同时放出反中微子 $\bar{\nu}$ ，通式为：



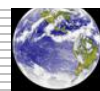
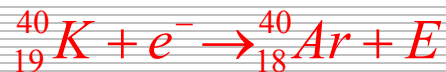
衰变结果，核内减少1个中子，增加1个质子，新核的质量数不变，核电荷数加1，变成周期表上右侧相邻的新元素。



3) 电子捕获：是母核自发地从核外电子壳层捕获1个电子，通常在K层上吸取1个电子（e），与质子结合变成中子，质子数减少1个（是 β^- 衰变逆向变化），通式为：

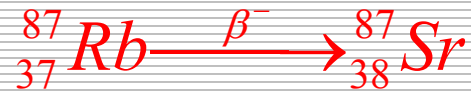


这样，其衰变产物核质量数不变，质子数（核电荷数）减1，变成周期表上左邻的新元素：

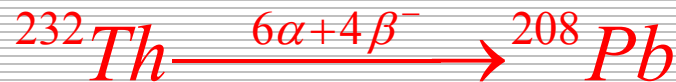
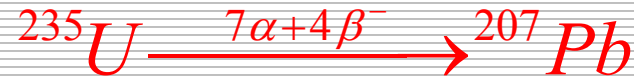


4)重核裂变：重放射性同位素自发地分裂为2—3片原子量大致相同的“碎片”，各以高速度向不同方向飞散，如 ^{238}U ， ^{235}U ， ^{232}Th 都可以发生这种裂变。

在自然界中，有些同位素只需通过一次某种固定形式的衰变，即可变成某种稳定同位素：



但是，有些放射性同位素需经过一系列的各种衰变才能变化成稳定同位素：



2.同位素分馏效应:

1)同位素分馏效应：在地质作用过程中，由于质量差异所导致轻稳定同位素($Z < 20$)相对丰度发生改变的过程。

2)引起分馏效应的原因：物理分馏、同位素交换反应、生物化学反应、动力分馏。

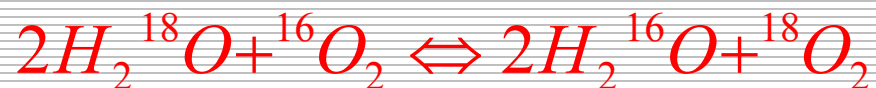
① **物理分馏**:也称质量分馏,同位素之间因质量差异而引起的与质量有关的性质的不同,(如密度、比重、熔点、沸点等微小的差别),这样在蒸发、凝聚、升华、扩散等自然物理过程中,使得轻、重同位素分异。

例如：蒸发作用强烈的死海（约旦、巴勒斯坦国之间）咸水中 $H_2^{18}O$ 含量最高。单向多次反复的物理过程，同位素分馏效应最明显。



② **同位素交换反应**：就是在化学反应中反应物和生成物之间由于物态、相态及化学键性质的变化，使轻重同位素分别富集在不同分子中而发生分异，称同位素交换反应。

例如：大气圈与水圈之间发生氧同位素交换反应



(0°C:α=1.074, 25°C:α=1.006)

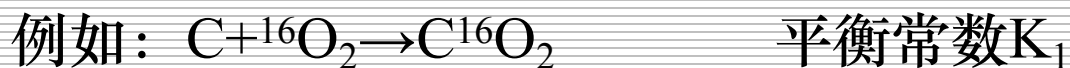
大量实测资料表明：价态和相态差别大的化学反应，同位素交换反应更明显。

③ **生物化学反应**：动植物及微生物在生存过程中经常与介质交换物质、并通过生物化学过程引起同位素分馏。

例如：植物通过光合作用，使¹²C更多地富集在有机体中，因此生物成因地质体如煤、油、气等具有高的¹²C。



④**动力分馏**：其实质是质量不同的同位素分子具有不同的分子振动频率和化学键强度（从热力学角度上来讲 H_2^{18}O 的内能、热容、熵与 H_2^{16}O 是不同的），因轻同位素形成的键比重同位素更易破裂，这样在化学反应中轻同位素分子的反应速率高于重同位素分子。



经实验测定 $K_1/K_2=1.17$



3)分馏系数：同位素分馏作用的大小，一般用分馏系数 α 来表示：

$$\alpha = \frac{\text{某元素同位素在A物质中的比值}}{\text{某元素同位素在B物质中的比值}}$$

(其中A、B可以是相同的化合物，亦可是不同化合物)

例如：



气态氰氢酸 液态氰氢酸根

经过一段时间后，两部分的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值都发生了变化，其分馏系数为：

$$\alpha = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{HCN}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{CN}^-}}$$

(α 偏离1愈大，分馏作用愈强； α 接近1，表示分馏作用愈弱) 在同位素交换反应时，分馏效应是随温度而变化的，一般来说温度越高， α 越小，分馏效应愈不显著。



二、同位素年代学

- ◆ 放射性衰变定律
- ◆ 放射性同位素年龄测定
- ◆ Rb—Sr法



二、同位素年代学

(一)放射性衰变定律：

放射性同位素在地质学上应用的性质有四个：

- ①放射性同位素在原子核内部发生衰变，其结果是从一个核素转变为另一个核素；
- ②衰变是自发的、永久不息的一种恒制反应，而且衰变是按一定比例的；
- ③衰变反应不受任何温度、压力、元素的存在形式及其物理化学条件的影响；
- ④衰变前核素和衰变后核素的原子数，只是时间的函数。



我们一般把正在衰变的核素称为母核（体），衰变的产物称为子核（体）。

自然界的放射性同位素虽然衰变方式和产物不同，但是都服从同一个放射性规律，即：

在一个封闭系统内，单位时间内放射性母核衰变为子核的原子数与母核的原子数成正比。

用以下式子表示： $-dN/dt=\lambda N$

其中，N：在t时刻未衰变完母核的原子数

dN/dt ：单位时间内所衰变的原子数

λ ：衰变速率常数（单位时间内衰变几率）1/年、1/秒

-：表示dt时间内母核的变化趋势是减少的



(一) 放射性衰变定律

变换上式： $-dN/dt=\lambda N \rightarrow dN/N = -\lambda dt$

假设： T_0 时刻母核的原子数为 N_0 ，经过 t 时到达 T 时刻，母核的原子数为 N ， N 的数值可以通过对上式的积分求得：

$$\begin{array}{l} T_0 \xrightarrow{t} T \\ N_0 \rightarrow N \end{array} \quad \int_{N_0}^N dN/N = -\lambda \int_{T_0}^T dT$$

$$\ln N - \ln N_0 = -\lambda(T - T_0) = -\lambda t \quad (\text{据积分公式})$$

$$\ln N/N_0 = -\lambda t \quad (\text{对数运算法则})$$

$$N/N_0 = e^{-\lambda t} \quad (\text{取掉自然对数})$$

T 时刻母核的原子数 $N = N_0 e^{-\lambda t}$ ，这是一切放射性反应的基本公式

变换上式： $N_0 = N e^{\lambda t}$ ， $N/N_0 = e^{-\lambda t}$

这里来讨论一下半衰期与衰变常数的关系：

半衰期（ T 、 $t_{1/2}$ 、单位：年）即母核衰变为其原子数一半所经历的时间。

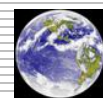
由上式： $N/N_0 = e^{-\lambda t}$ ， $N/N_0 = 1/2$ ， $1/2 = e^{-\lambda T}$ （两边取对数）

$$-\ln 2 = -\lambda T, \therefore T = 0.693/\lambda$$



放射性同位素 (N) 随时间衰减，子核 (D)
随时间增长的理论曲线及放射性原子衰变模型

地球化学



(二) 放射性同位素年龄测定

假设：以D表示由经过t ($T_0 \rightarrow T$) 母核衰变成的子核数，则：

$$D = N_0 - N$$

把 $N_0 = Ne^{\lambda t}$ 代入

$$D = Ne^{\lambda t} - N = N(e^{\lambda t} - 1) \quad (1)$$

经整理得：

$$t = (1/\lambda) \ln (1 + (D/N)) \quad (2)$$

D/N是现存子核和母核的原子数比值。

这两式是同位素年龄测定的基本公式，不同的同位素年龄测定方法都是以此为计算公式的。

要利用以上公式来测定岩石、矿物的年龄，应满足以下条件：



- 1) 应有适当的半衰期，这样才能积累起显著数量的子核，同时母核也未衰变完。如果半衰期太长，就是经过漫长的地质历史也积累不起显著数量的子核；如果半衰期太短，没有多久母核几乎衰变完了。
- 2) 所测定同位素的衰变常数的精度能满足要求。
- 3) 放射性同位素应具有较高的地壳丰度，在当前的技术条件下，能以足够的精度测定它和它所衰变的子体含量。
- 4) 矿物、岩石结晶时，只含某种放射性同位素，而不含与之有蜕变关系的子体或虽含部分子体，其数量亦是可以在估计的。



5) 保存放射性同位素的矿物或岩石自形成以后一直保持封闭系统，即没有增加或丢失放射性同位素及其衰变产物。

目前新生代前，较为成熟和常用的同位素测年方法有：

U—Th—Pb法

K—Ar法

Rb—Sr 法

Sm—Nd法

Re—Os法等

测定第四纪同位素年代的方法

有 ^{14}C 法



(三) Rb - Sr法

自然界Rb - Sr法同位素计时原理

自然界Rb有两个同位素：

^{85}Rb 72.15% 稳定同位素

^{87}Rb 27.85% 放射性同位素

衰变方式： $^{87}_{37}\text{Rb} \xrightarrow{\beta^-} ^{87}_{38}\text{Sr} + \beta^- + \gamma + E$

自然界Sr有四个同位素：

^{88}Sr 82.56%

^{87}Sr 7.02% (部分是由 ^{87}Rb 衰变而成，部分是矿物、岩石形成时固有的)

^{86}Sr 9.86% (是非放射成因，自地球形成后为一常数)

^{84}Sr 0.56%



1. 原理

因而由 ^{87}Rb 衰变而产生的 ^{87}Sr ，可根据放射性同位素年龄测定公式 (1)：

$$^{87}\text{Sr}_{(\text{样品})} - ^{87}\text{Sr}_{(\text{初始})} = ^{87}\text{Rb}_{(\text{样品})} \cdot (e^{\lambda t} - 1) \quad (1)$$
$$(\lambda = 1.47 \times 10^{-11} \text{年}^{-1})$$

$$^{87}\text{Sr}_{(\text{样品})} = ^{87}\text{Sr}_{(\text{初始})} + ^{87}\text{Rb}_{(\text{初始})} \cdot (e^{\lambda t} - 1)$$

质谱仪上测定同位素比值要比测定绝对值来得精确， ^{86}Sr 自地球形成以来其原子总数基本保持不变，为一常数，为此：

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{样}} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{初}} + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_{\text{样}} \cdot (e^{\lambda t} - 1) \quad (2)$$

利用(2)式，其年龄公式为：

$$t = (1/\lambda) \ln \{ 1 + [(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{样}} - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{初}}] / (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_{\text{样}} \}$$



2. Rb - Sr 模式年龄测定

从上式可见，在计算年龄 t 值时，除了要知道 λ 值外，还需对样品中初始锶有一个适当的估计。

不同岩类样品混入的初始锶($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀是不同的。

地幔、陨石、月岩 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_初=0.6999

地壳源地质体 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_初=0.7120

花岗质岩石 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_初=0.7100

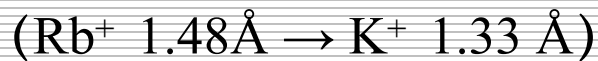


例：测某花岗岩的样品：

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{样}}=2.283, \quad (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_{\text{样}}=558.8;$$

代入公式 $t=198.31\text{Ma}$ (亦可查表);

样品采集：Rb没有自己的独立矿物，只能以类质同像的方式进入含钾矿物晶格。



花岗岩：锂云母、钾长石、其它云母类矿物；

沉积岩：沉积自生矿物海绿石；

变质岩：蚀变钾长石、蚀变云母类矿物；

方法缺点：对初始锶的估计是人为的、粗略的，计算年龄值误差大。



3. Rb - Sr等时线法

为了弥补对初始铷估计的缺陷，设计了Rb - Sr等时线法。

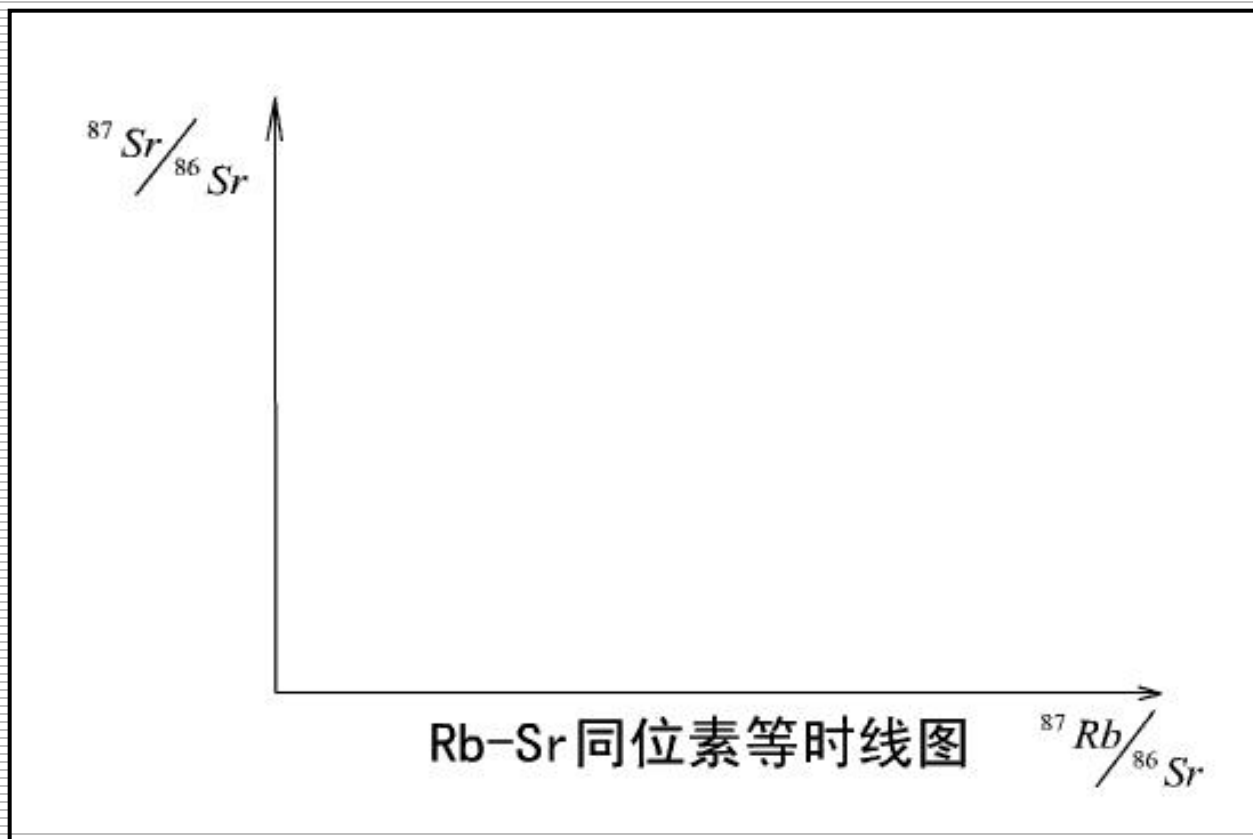
假设：①一组同源样品在同一时间形成；

②母源中Sr在样品形成时，同位素已均一化，为此，样品中的初始值 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 各处相同；

③通常情况下，由于矿物成分上的差异，各样品中Rb/Sr比值是不同的，经过时间t以后，各样品的 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 样、 ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$) 样将呈线性，（半衰期相同），其线性方程为：



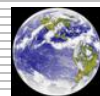
地球化学



$Y=ax+b$ 其中Y: $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{样}}$ a: 斜率 $(e^{\lambda t} - 1)$

x: $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_{\text{样}}$ b: 截距 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$

实际工作中如何获得t和 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ 



实际工作中如何获得 t 和 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$:

- ① 采集一组同源样品(岩石+矿物);
- ② 测得每个样品的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$ 样和 $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})$ 样比值;
- ③ 即可在座标图上, 或用最小二乘法拟合成一条直线, 获知直线的斜率: $\tan\alpha=(e^{\lambda t}-1)$, 即可求出样品的等时线年龄。

$$t=1/\lambda\ln(1+\tan\alpha)$$

$$\tan\alpha=D/N=[(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{样}}-(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})]/(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_{\text{样}}$$

- ④ 等时线与纵坐标的交点截距 b , 为初始锶 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$



4. Rb - Sr等时线法样品的采集

注意事项：

- ① 一组样品采集在同一母体上(保证是同源,才能有一致的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始值)；
- ② 样品布点的空间分布合理(以免样品Rb/Sr比值接近,形成不了等时线)；
- ③ 尽力保证样品新鲜,不受后期作用影响(保持封闭体系)；
- ④ K含量低的样品(超基性岩)不应用此法,沉积岩样品应是同生沉积矿物(海绿石)。



工作步骤

- 1) 观察；
- 2) 作出采样计划: a空间分布； b新鲜程度； c肉眼目估含钾矿物含量；
- 3) 采集10-15个样品(0.5-1kg)配上标本（磨制薄片),单矿物样量(0.5-1g)；
- 4) 无污染加工(玛瑙研钵) ；
- 5) 作Rb、Sr 定量分析算出每个样Rb/Sr比值；
- 6) 结合Rb/Sr比值和镜下观察结果，选择无后期作用叠加的五个样品，送Rb-Sr同位素实验室；
- 7) Rb-Sr等时线法样品用全岩样，为了拉开比值亦可挑选合适的单矿物与全岩样共同成线。



5. Rb-Sr同位素系统的地球化学应用

- ①测定复杂地质体(陨石、月球)的年龄；
- ②探索岩石成因，成岩物质来源；
- ③地壳及上地幔演化等。

1) 测定复杂地质体年龄（仅经受一次区域变质作用的火 成岩）

假设：

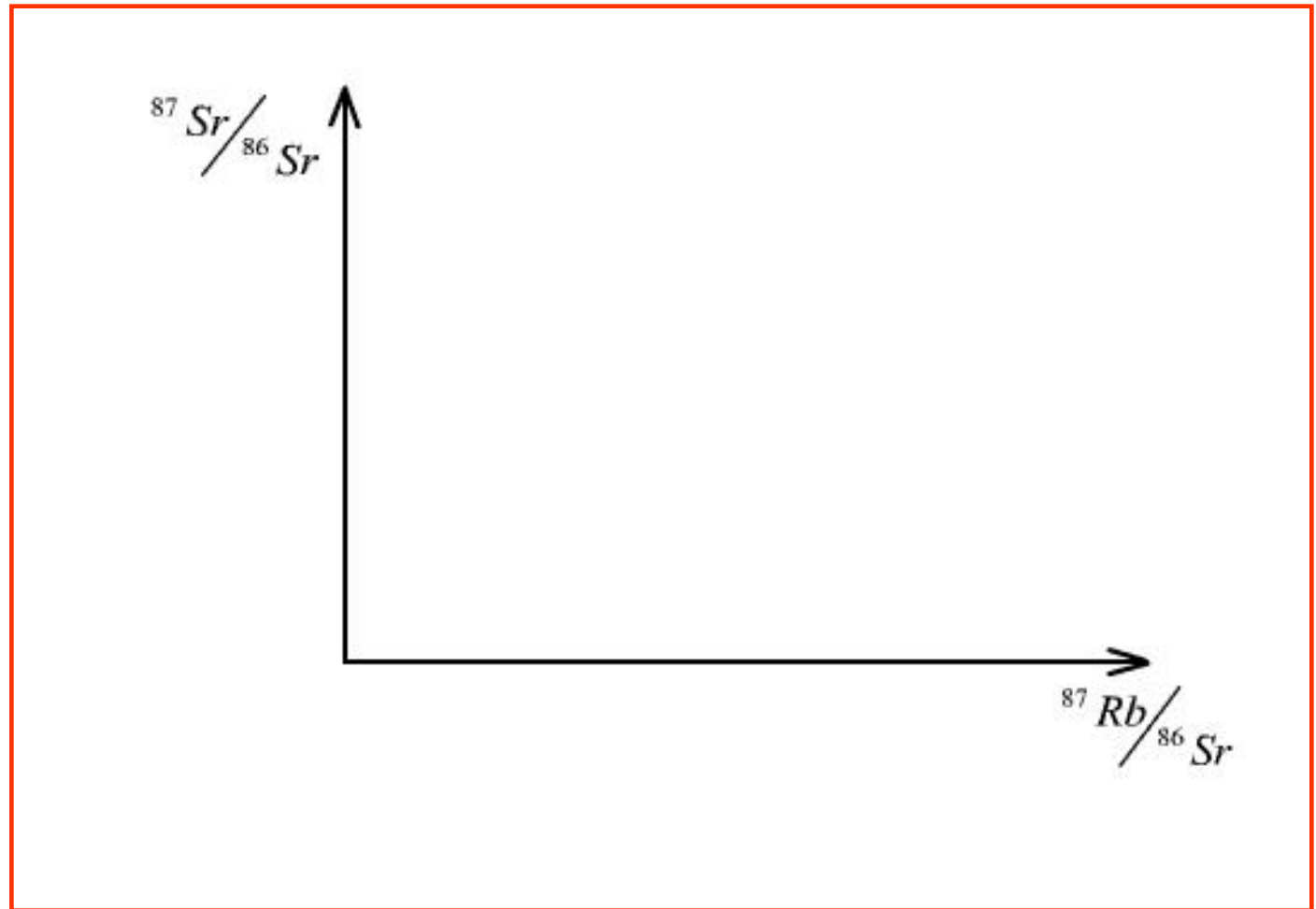
- ①岩体基本保持封闭体系——全岩样品的等时线的斜率仍能代表成岩时间；
- ②变质作用过程Sr同位素在新生变质矿物中进行了均一化，出现了一个新的变质作用初始值 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_I$

成岩年龄测定：采集全岩样品作等时线

变质年龄测定：挑选含Rb的变质矿物作等时线。



成岩和变质作用中Rb-Sr等时线图



地球化学



2)确定成岩物质来源

不同岩浆源区具有不同的Rb、Sr同位素体系，为此可用其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值探讨其源区。

例如：据研究表明：

- ①石陨石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值可作为地球形成时(45亿年前)的初始比值。
- ②未被混染的现代大洋拉斑玄武岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值可作为现代上地幔 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值，0.7020~0.7060，平均0.7037。
- ③大陆地壳在26亿年形成Si—Al层，其现代Si—Al层岩石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为0.7190。

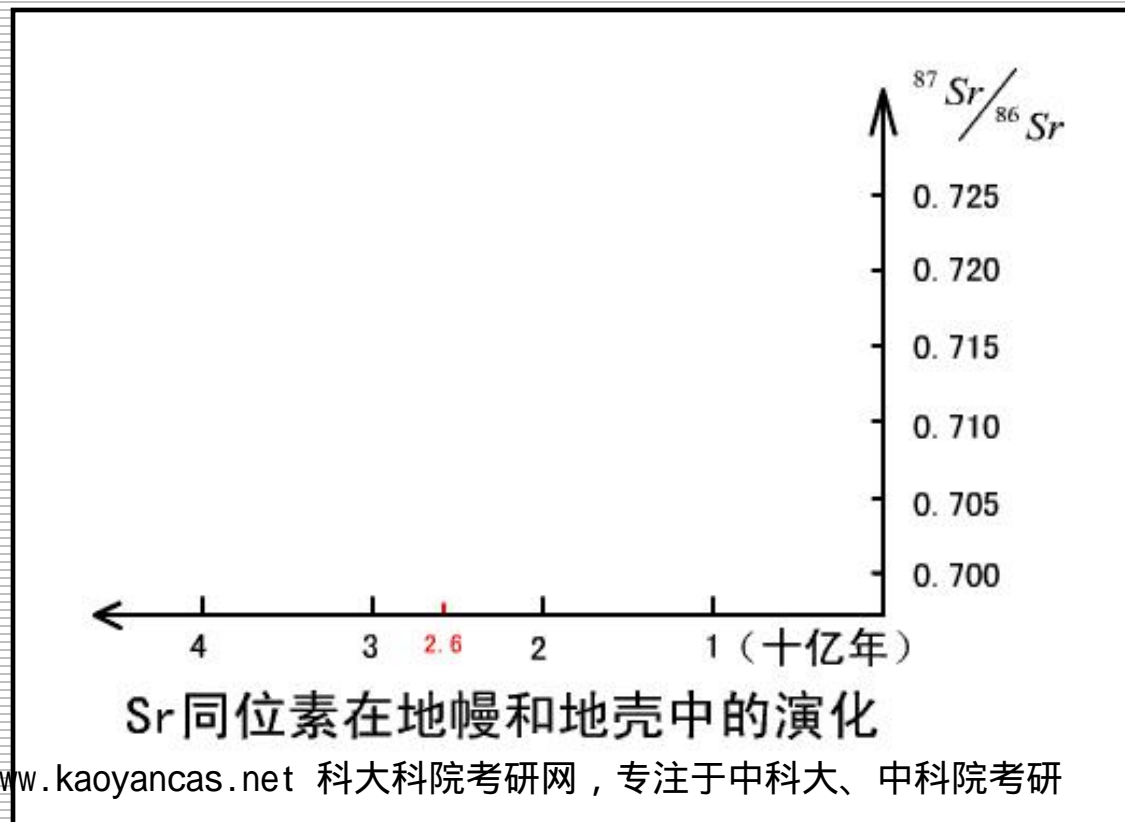
陆壳形成过程中K更富集(Rb, $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$)为此现代陆壳 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高。作出上地幔和大陆地壳Sr同位素演化图解。



把国内外各地各时期花岗岩($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)和t投入Sr演化图解上,则清楚地显示出不同源区的花岗岩:

①武岩演化区; ②大陆地壳演化线附近; ③两者之间过渡区。

结合其它地质、地球化学证据,分析讨论花岗岩的源区和成因。



三、稳定同位素地球化学

地球化学

- 基本概念
- 氧、氢同位素地球化学

自然界氧、氢同位素分馏的主要原因

氧同位素的应用

- 铅同位素地球化学



(一) 基本概念

稳定同位素又分重稳定同位素和轻稳定同位素。

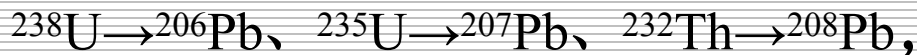
轻稳定同位素：

- 1) 原子序数 $Z < 20$ ， $\Delta A/A \geq 10\%$ (ΔA 为两同位素质量差)；
- 2) 发生同位素成分变化的主要原因是同位素分馏作用，其反应是可逆的。

例：O、H、S、C、N元素的同位素。

重稳定同位素：

- 1) 原子序数 $Z > 20$ ， $\Delta A/A < 10\%$ ；
- 2) 发生同位素成分变化的主要原因是放射性核素不断衰变的结果所造成的，这种变化是不可逆的。



其中 ^{87}Sr 、 ^{143}Nd 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 是重稳定同位素。



(二) 氧、氢同位素地球化学

(一) 自然界氧、氢同位素分馏的主要原因

1. 蒸发~凝聚分馏:

氢有两种稳定同位素 (H、D)，氧有三种同位素 (^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O)；水可能有九种同位素分子组合：

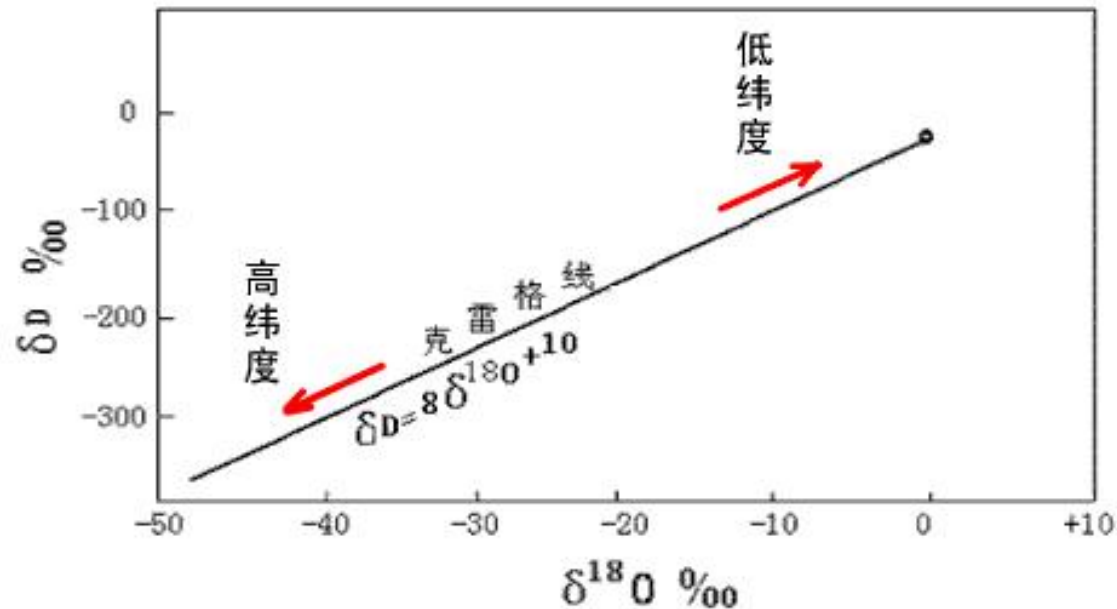


水在蒸发过程中轻水分子 H_2^{16}O 比重水分子 D_2^{18}O 易于富集在蒸汽相中，而凝聚作用相反，重的水分子优先凝结。因此在气、液相之间发生H、O同位素的物理分馏。



地球化学

由于水分子经过反复多次蒸发~凝聚过程使得内陆及高纬度两极地区的蒸气相（雨、雪）中集中了最轻的水（ $\delta^{18}\text{O}$ 、 δD 趋向更大负值）；大洋及赤道地区出现重水（ $\delta^{18}\text{O}$ 、 δD 趋向更大正值）。这就是“氢氧同位素的纬度效应”（见图）。



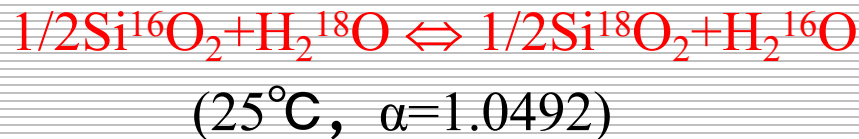
大气降水同位素组成的纬度效应

内陆湖盆地水因过度蒸发而偏离Craig线



2. 水~岩同位素交换反应

当大气降水同岩石接触，水与矿物（岩石）之间发生氧同位素交换反应：



其结果是岩石中富集了¹⁸O，水中富集了¹⁶O。由于大部分岩石中氢的含量很低，因此，在水~岩交换反应中氢同位素成分变化不大。这种反应是氧同位素丰度。

3. 矿物晶格的化学键对氧同位素的选择

实验证明：

Si—O—Si键矿物¹⁸O最富；

Si—O—Al, Si—O—Mg, Si—O—Fe 其次；

含(OH)的矿物¹⁸O最贫。



4. 生物化学作用

植物光合作用的结果使 ^{18}O 在植物体中富集，放出 O_2 富含 ^{16}O ：



光合作用的实质是水的去氢作用，植物将水分解，吸收其中的H与 CO_2 结合成有机化合物分子。实测活的生物体、有机体、生物碳酸盐都具有高的 ^{18}O 。

自然界中由于以上氧同位素的分馏作用，使得在不同地质体中，氧同位素成分有明显变化，**一般规律**：

有机体和 CO_2 中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ： 2.1×10^{-3} ，最高

地表水 (H_2O) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ： 1.98×10^{-3} ，最低

岩浆岩、变质岩以及高温形成的碳酸盐岩居中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ：
 $2.01 \sim 2.04 \times 10^{-3}$

沉积岩中比较富 ^{18}O



氧同位素的应用

(二) 氧同位素的应用

1. 讨论有关岩石的成因问题

幔源镁、铁质岩石 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 与球粒陨石基本一致 ($2.03\sim 2.04 \times 10^{-3}$)，其 $\delta^{18}\text{O}$ 变化范围很窄 (5~7‰)。这是用氧同位素来判断幔源岩石的重要证据之一。这与矿物化学键对 ^{18}O 同位素选择富集有关。

而花岗岩 δ 值较高，而且变化范围较大，主要是其成因及源区较复杂所致：

“I”型花岗岩 $\delta^{18}\text{O} < 10\text{‰}$

“S”型花岗岩 $\delta^{18}\text{O} > 10\text{‰}$



2. 根据成矿溶液的氢、氧同位素组成讨论与矿床成因有关的问题

其思路是利用氧、氢同位素成分来判断成矿溶液的来源，从而讨论有关矿床的成因问题。自然界各种产状水的氢、氧同位素组成：

1) 原生水、岩浆水

来自地幔的与铁、镁超基性岩平衡的水称为原生水；岩浆水指的是高温硅酸盐熔体所含的水及其分异作用形成的水，因为它们处于高温环境 ($t > 1000^{\circ}\text{C}$)， $\alpha \rightarrow 1$ ，原生水和岩浆水的氢、氧同位素成分接近于岩石。

$$\delta^{18}\text{O} = +5\text{‰} \sim 9\text{‰}, \quad \delta\text{D} = -50\text{‰} \sim -85\text{‰}$$

(以变化范围窄为特征)

非幔源岩浆水一般具有较大的同位素组成的变化范围，与原生水的共同特征是高温弱分馏。



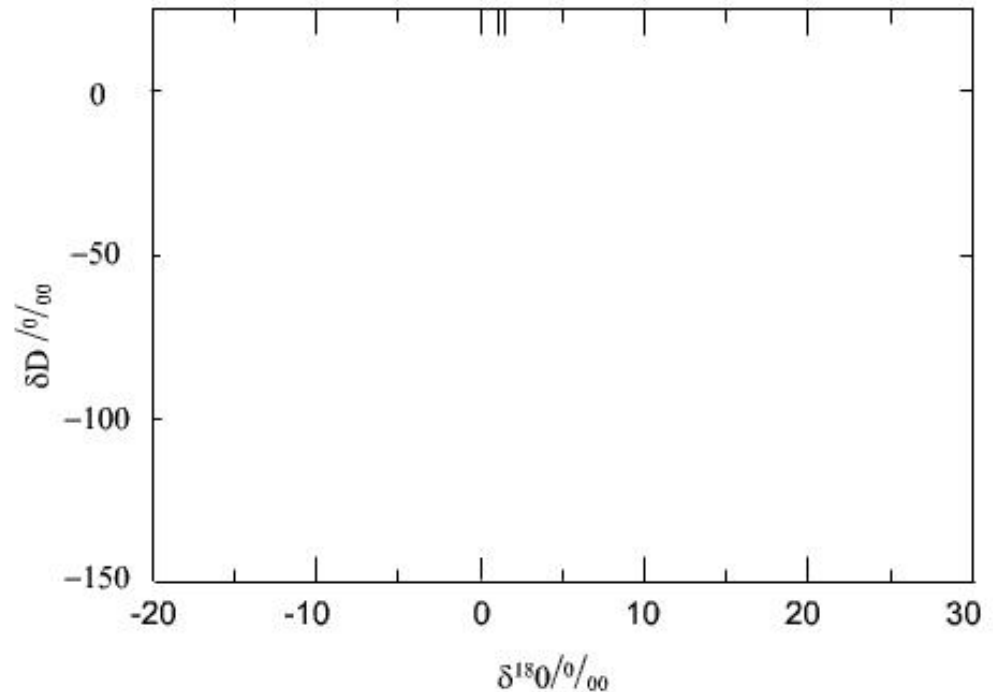
2) 变质水

在变质过程中与变质岩平衡的水，含在变质矿物的包体中。由于来源复杂、产状多变，多具混合成因特征。因此，同位素成分变化较宽。

$$\delta^{18}\text{O} = -16\text{‰} \sim +25\text{‰}$$

$$\delta\text{D} = -20\text{‰} \sim -140\text{‰}$$

高温变质水与岩石达到同位素交换平衡，因此，变质热液的同位素组成指示变质环境、原岩性质和流体来源。



3) 封存水、深成热卤水

为海水或大气降水深循环或长期封存的产物。

这种水以高温、高矿化度为特征，具有较大的携带和摄取矿质的能力。

$$\delta^{18}\text{O} = -16\text{‰} \sim +25\text{‰}$$

$$\delta\text{D} = -25\text{‰} \sim -120\text{‰}$$

多数产于沉积岩中的封存热卤水具有较高的 $\delta^{18}\text{O}$ 值，其最高值出现在生物成因的沉积岩中，水/岩比值较低，水同位素组成接近岩石。



4) 大气降水

是指不久前通过大气循环的水，如雨、雪、冰，河湖水及进入地下流动的低温地下水。其同位素成分变化大。 δD 变差范围大于 $\delta^{18}O$ ，主要由物理分馏控制，沿克雷格线分布。

$$\delta^{18}O = +5\text{‰} \sim -50\text{‰}$$

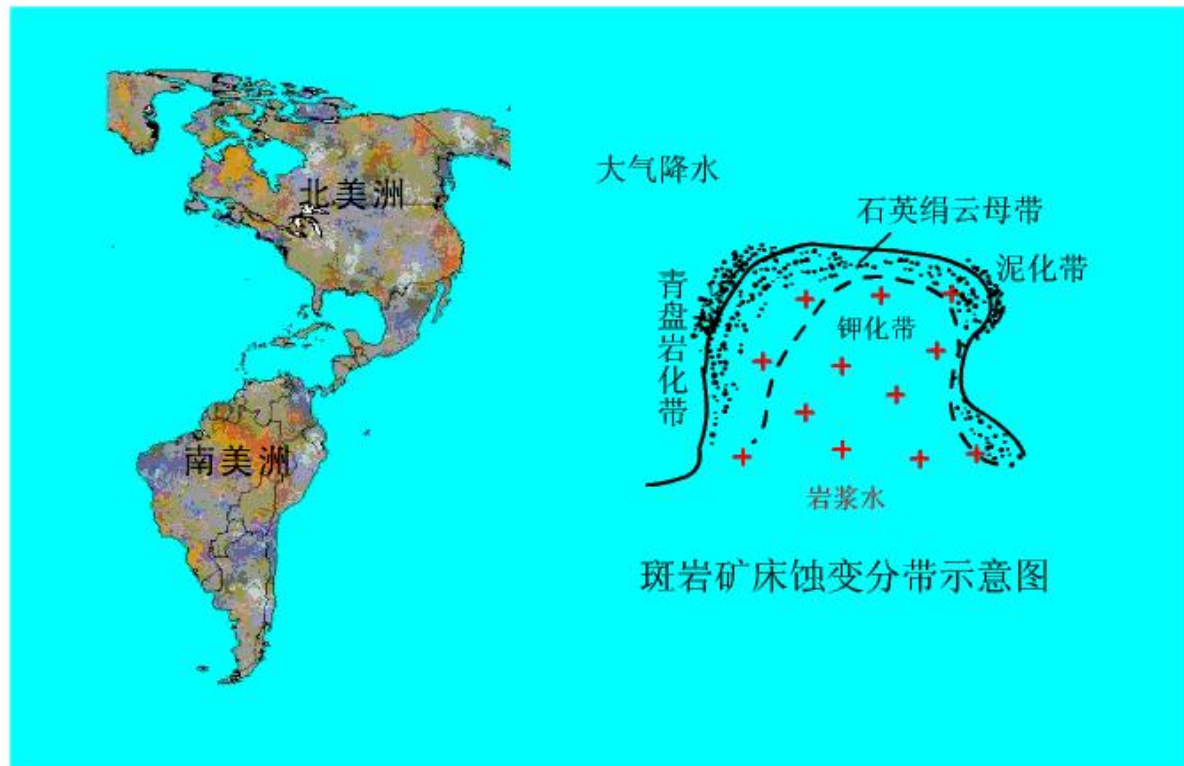
$$\delta D = +100\text{‰} \sim -350\text{‰}$$

大气降水氢、氧同位素组成，具纬度效应，即向低纬度（赤道）大洋中 $\delta^{18}O$ 、 δD 趋向更大正值；而向高纬度（两极）雨、雪中 $\delta^{18}O$ 、 δD 趋向更大负值。



地球化学思维实例：

根据Sheppard (希派特) 对南北美洲环西太平洋斑岩成矿带
氧、氢同位素组成的研究：



地球化学



根据Sheppard（希派特）对南北美洲环西太平洋斑岩成矿带氧、氢同位素组成的研究，从北到南采集两种类型的蚀变矿物，测定其氢、氧同位素组成：

- ①钾化带蚀变黑云母， $\delta^{18}\text{O}$ ， δD 稳定，不随纬度而变化；
- ②青盘岩化带（泥化带）绢云母， $\delta^{18}\text{O}$ ， δD 随纬度而变化，具明显“纬度效应”。这一规律示踪的地球化学信息：斑岩铜钼矿床钾化带蚀变以岩浆水作用为主导，而围岩中青盘岩化蚀变当地围岩中的大气降水起到了重要的作用；斑岩矿床成矿蚀变流体是多源的。



3. 氧同位素温度计

在同位素交换平衡反应中，同位素分馏系数 α 是绝对温度 t 的函数。

$$\text{简化后得： } \Delta_{A-B} \approx A \times 10^6 / T^2 + B$$

(a , b 为可从实验室测得得待定常数)

① **内部温度法**：根据共生矿物对之间的同位素分馏作用来测定同位素地质温度；如：石英—磁铁矿氧同位素温度计。

② **外部温度法**：矿物与水之间的同位素平衡迅速（几天或几小时），可直接用于矿物—流体相的地质测温，称为外部测温法。



已测定出矿物~水之间的待定常数 a、b

矿物~水	a	b	温度区间(°C)
石英~水	3.38×10^6	-3.40	200~500
碱长石~水	2.15×10^6	-3.82	350~500
方解石~水	2.78×10^6	-3.40	0~800
白云母~水	2.38×10^6	-3.89	350~650

形成时，两共生矿物与一个公共流体相达成平衡，则两个矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值之间存在一个平衡差，由此值可根据内部计温法计算成岩温度。



例如：以石英、方解石共生矿物对为例：

$$1000 \ln \alpha_{\text{石英-水}} = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 3.40$$

$$1000 \ln \alpha_{\text{方解石-水}} = 2.78 \times 10^6 T^{-2} - 3.40$$

则石英—方解石氧同位素温度计为：

$$1000 \ln \alpha_{\text{石-方}} = (3.38 - 2.78) \cdot (10^6 T^{-2}) + [-3.40 - (-3.40)]$$

$$1000 \ln \alpha_{\text{石-方}} = \Delta_{\text{石-方}} = 0.60 (10^6 T^{-2})$$

外部测温法，可用来计算水介质的氢、氧同位素组成。其条件是，当某矿物的氢、氧同位素组成及其形成温度是可知时，便可根据有关方程，计算出介质水的氢、氧同位素组成：

$$1000 \ln \alpha_{\text{矿物-水}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{矿物}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{水}} = (a/T^2) + b$$

其中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{矿物}}$ 、 T 已知， a 、 b 是待定常数，则可计算出成矿溶液的 H、O 同位素组成。



注意事项：

矿物对与公共介质达到同位素平衡；
注意a、b常式适用一定温度区间的；
平衡“冻结”后，避免后期作用干扰。



(三) 铅同位素地球化学

地球化学

1. 在自然界铅同位素成分的变化

在自然界铅有四种同位素，它们是 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb ，其中 ^{204}Pb 是非放射成因同位素（到目前为止，尚不知它的母体），可能是宇宙成因的。为此，自合成至今，其同位素丰度基本不变。

而 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 是放射成因的产物：

$T=4.50 \times 10^9$ 年（居中）

$T=0.713 \times 10^9$ 年（最快）

$T=13.9 \times 10^9$ 年（最慢）



1. 在自然界铅同位素成分的变化

随着地质历史的发展， ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 将不断积累。下面概略讨论一下自然界铅同位素成分的变化：

1. 随着地球演化历史的进程， ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 是不断增加的，而 ^{204}Pb 是基本不变的，这样， $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的比值将随着时间的增长不断提高。换言之，铅同位素组成是时间的函数，通常时代愈早形成的放射成因铅愈少；反之，则相反。

2. 地球上所有铅是放射成因铅加入原始铅形成的：

$$\text{Pb}_{\text{总}} = \text{Pb}_0 + \text{Pb}^{\star}$$

(Pb_0 : 原始铅； Pb^{\star} : 放射成因铅)



3.把美国亚利桑那州坎宁迪亚布洛陨硫铁铅同位素组成作为地球最初时刻形成铅，称为原始铅；把太平洋底淤泥作为现代铅：

铅类型	测定对象	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
原始铅	陨硫铁	9.307	10.294	29.476
现代铅	洋底淤泥	18.549	15.681	38.373

资料来源：M.Tatsumoto等，1973年



地球化学

4.地壳中的铅同位素比值在地球历史中单向增长。其铅同位素成分的变化是放射铅不断加入到原始铅的结果。

见图：由图可见，经过45.7亿年 ^{238}U 已衰变掉其总量的一半（ ^{238}U 的半衰期与地球年龄接近），目前地壳中的 ^{206}Pb 约一半为地球形成以来 ^{238}U 衰变的产物。

5.自然界中铅同位素的质量数很大，加上不同同位素之间的相对差又很小，由此由于物理化学条件改变而造成的它们之间的分馏作用极小，完全可以忽略不计。



2. 铅同位素的分类

自然界的铅同位素分成**放射成因铅**和**普通铅**两大类。

放射成因铅具有**广义**和**狭义**两种：

广义指的是凡由 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 放射衰变所产生的 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb ，均称为放射成因铅，而仅仅 ^{204}Pb 为非放射成因的。

狭义指的是矿物结晶时，形成**异常的 U、Th** 放射性同位素（沥青铀矿、锆石），经放射性衰变所产生的 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 的**异常**积累，它的同位素组成的变化主要发生在矿物结晶之后。



普通铅按B.R.多伊的定义指的是U/Pb、Th/Pb比值低的矿物和岩石中任何形式的铅（如方铅矿、黄铁矿、钾长石等）。在矿物形成之前，铅以正常比例与U、Th共生，接受U、Th衰变产物的铅，不断叠加并均匀化，在某一地质作用中固结形成的含铅矿物，由于含铅矿物中U、Th的丰度相对于Pb来说是微不足道的。因此，矿物中再也没有放射性成因铅的生成，也就是说其铅同位素组成被“冻结”了。**这是普通铅的一个显著特点，它记录了矿物形成时的铅同位素组成。**



为了讨论铅同位素的年龄测定和示踪作用，我们又将铅按其成因和产状分为**原生铅**、**原始铅**、**初始铅**和**混合铅**。

原生铅：指地球物质形成之前在宇宙原子核合成过程中与其他元素同时形成的铅，原生铅都是非放射成因铅，而且以富含 ^{204}Pb 为特征。

原始铅：指的是地球刚形成时的铅。以美国Canyon Diablo陨硫铁作为标准。

初始铅：一般指的是矿物和岩石结晶时进入到其中的铅，其铅同位素组成等于原始铅同位素组成加上从地球形成到岩石、矿物结晶时这段时间内所积累起来的放射成因的铅。



混合铅：即由不同 U/Pb、Th/Pb 比值的两个以上体系混合而成的铅。这种铅同位素组成比较复杂，它可以是普通铅之间的混合、普通铅与放射成因铅（狭义）的混合，也可以是放射成因铅之间的混合。混合的比例、混合作用的时间及混合的次数影响着它们的铅同位素组成的变异。据大量的研究资料表明，自然界几乎所有的含铅矿物和岩石都是混合铅，它们没有计时意义。

下面用图把这几种类型的铅归纳对比一下：



几种类型铅的归纳对比图



地球化学



3. 铅同位素的应用

普通铅法 年龄测定 (Pb-Pb法) 也称Holmes-Hoputormans法

基本思路: 自地球形成开始铅同位素在某一具有正常的U/Pb、Th/Pb比值的体系中演化, 由于U、Th的衰变作用不断积累了放射成因的 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb , 直到形成含铅矿物, 才脱离原来的体系。含铅矿物形成之后, 直到测定时仍保持原有的封闭状态, 该矿物的铅同位素组成基本保持不变, 它记录了从地球形成到矿物结晶这段时间放射成因铅的积累。

基本假设: (1) 地球形成初期 U、Th、Pb的分布是均匀的, 地球形成后U/Pb、Th/Pb比值才出现区域性的差异;



(2) 地球初期原始铅的同位素组成为Canyon Diablo 陨硫铁铅同位素组成(a_0 、 b_0 、 c_0)；

(3) 体系保持封闭系统，即自始至终在一个正常的U、Th-Pb系统中衰变；

(4) 普通铅矿物形成之后Pb与U、Th分离,其同位素组成基本保持不变。

根据以上假设应用同位素年龄测定公式，以 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为例：

$$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 + (^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}) \times (e^{\lambda_1 T} - 1)$$

(T为地球形成年龄45.5亿年)



然而，普通铅矿物在 t 时刻从这个体系中分离出来了。这样 t 时刻的铅同位素比值应是 $T \rightarrow 0$ 期间的 Pb^* 减去 $t \rightarrow 0$ 期间的量：

$$\begin{aligned} ({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_t = & ({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_0 + [({}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}) \times (e^{\lambda_1 T} - 1) - \\ & ({}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}) \times (e^{\lambda_1 t} - 1)] \end{aligned}$$

简化上式：

$$({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_t = ({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_0 + ({}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}) \times (e^{\lambda_1 T} - e^{\lambda_1 t})$$

式中：

$({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_t$ ：为年龄 t 时刻的矿物的铅同位素比值；

$({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_0$ ：地球原始铅同位素组成(a_0)；

$({}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb})$ ：为源区的铀铅同位素比值（在同一源区为一常数）。



T: 地球年龄 (45.5亿年) ;

t : 普通铅矿物从源区分离出来后所经历的时间。

为了便于书写引入一些符号:

$$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}=\mu; \quad ^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}=\nu=\mu/137.88;$$

$$^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}=\omega;$$

这样方程可简写为:

$$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t = a_0 + \mu(e^{\lambda_1 T} - e^{\lambda_1 t}) \quad (1)$$

$$(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t = b_0 + \mu/137.88 (e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_2 t}) \quad (2)$$

$$(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t = c_0 + \omega (e^{\lambda_3 T} - e^{\lambda_3 t}) \quad (3)$$



将 (2) 式除以 (1) 式得：

$$\Phi = [(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t - b_0] / [(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t - a_0]$$
$$= 1 / 137.88 [(e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_2 t}) / (e^{\lambda_1 T} - e^{\lambda_1 t})]$$

这就是 H-H 方程。铅同位素单阶段模式年龄计算公式，也称等时线方程，等号的右侧为直线斜率。

由上可知铅同位素组成变化：

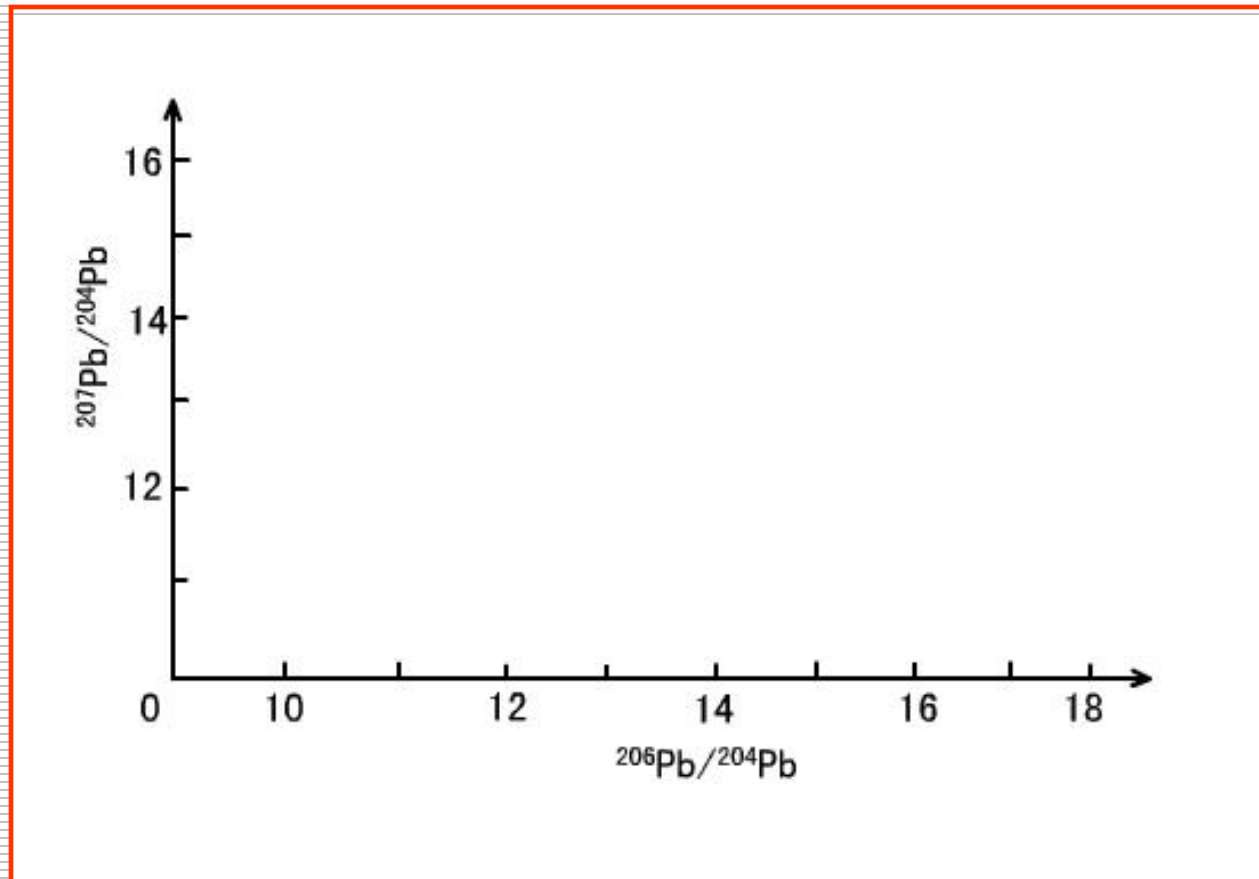
- 时间；
- U、Th源区丰度；（ μ 值不等）

假定时间相同，从各种不同源区（U、Th源区）分离出来的一组样品将落在同一时间的直线上，这线直线就是等时线。

[所有等时线均通过 $(a_0、b_0)$]。



假定源区U、Th丰度不变（ μ 值相同），而时间不同，这时将每个时间（ t ）代入（1、2）式都有相应的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值，从而组成了每一条增长曲线。这些增长曲线亦起始于（ a_0 、 b_0 ）。



地球化学



2. 铅同位素对矿质来源的指示

例：美国科罗拉多州北部汉斯峰地区砂金矿的原生金矿在何处？

地质事实：

- 1) 砂金产于前寒武纪岩石的低洼地区；
- 2) 砂金产区有显生宙的沉积岩，其中有第三纪斑岩体的侵入；
- 3) 前寒武纪岩石和第三纪斑岩中均有硫化物矿物。



思路：

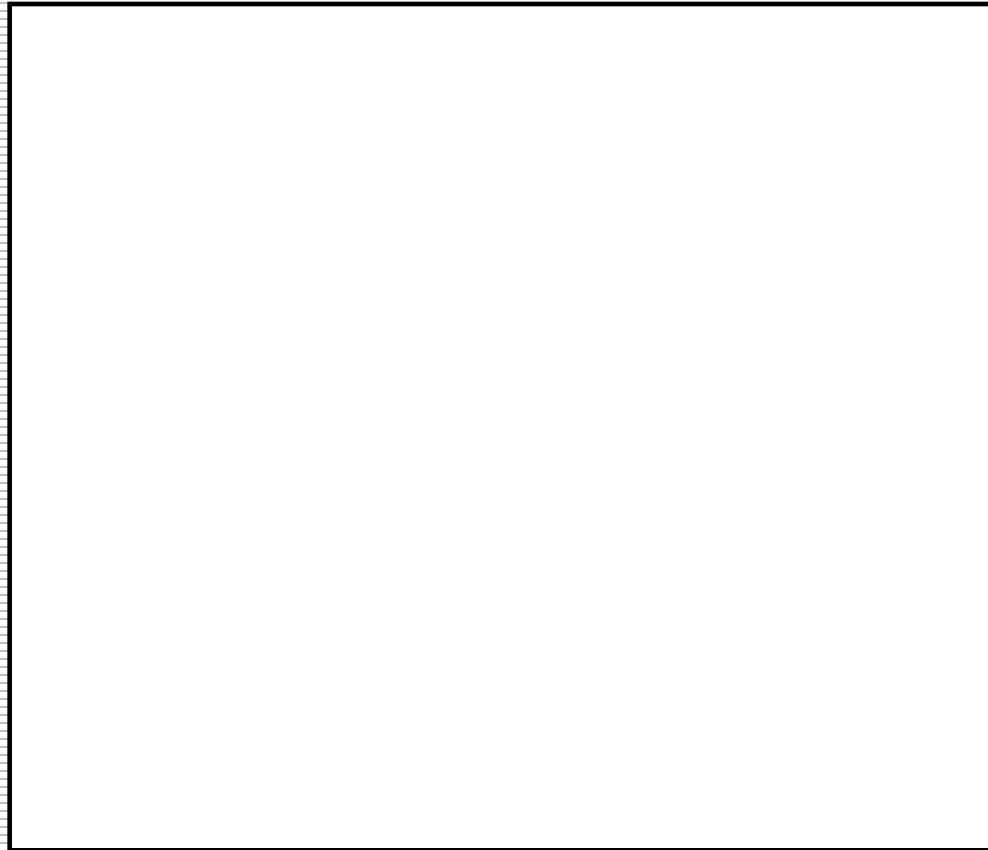
- 1) 测定砂金中微量铅的同位素组成（自然金成色不同，含银、铜、铅等元素）；
- 2) 测定前寒武纪铅-锌-银矿脉中方铅矿的铅同位素组成；
- 3) 测定第三纪斑岩体中长石和方铅矿。

分析：

- 1) 砂金铅同位素组成与第三纪长石铅和方铅矿 铅同位素组成十分相似；



- 2) 与前寒武纪硫化物脉中方铅矿铅同位素组成相差甚远；
- 3) 铅同位素指示砂金很可能来源于第三纪斑岩体，最终在其中找到了原生金矿（特大型）。



地球化学

铅同位素还可在构造环境、地幔物质不均一性、壳幔交换、铅同位素地球化学省、环境及找矿勘探等方面有着重要的指示意义。随着铅同位素分析精度的提高及成本的降低，铅同位素示踪领域将不断地拓宽。



地球化学



祝同学们更上一层楼

