

最主要的吸收带是结晶水引起的伸缩振动。 1620Cm^{-1} 出现较小的吸收带是结晶水引起的弯曲振动。 $1225-1003\text{Cm}^{-1}$ 区间出现的主要吸收带系 SO_4 引起的伸缩振动。 603Cm^{-1} 出现的较小吸收带是 SO_4 的弯曲振动所致。

粉晶分析其主要线谱是6.67 (6), 6.09 (5), 5.69 (5), 4.96 (10), 4.81 (10), 3.90 (9)。

锡铁山石由矿床所在地点——锡铁山而命名的。

锡铁山石于1982年8月已被国际矿物学会新矿物和矿物命名委员会审查投票通过，正式承认为新矿物。

〔 学科动态 〕

稳定同位素地球化学研究概况

郑淑蕙

(北京大学地质系)

随着人们对物质世界认识的不断深化，地球化学研究的领域已不仅是元素在空间和时间上的分配和迁移问题，而且扩展到自然界不同元素同位素的分配和迁移问题。应该说，稳定同位素地球化学是这一学科更深一个层次的发展，因此有着广阔和潜在的发展前景。本文主要谈：目前国际上关于轻元素稳定同位素地球化学研究的一些情况。

一、基本理论研究

自然界稳定同位素的分馏机理从物理化学的角度来看，可分成两大类：一类是平衡同位素分馏，另一类是由反应速度和扩散速度等控制的不平衡同位素分馏。

首先谈谈分馏系数问题。水、气体和矿物相互之间的同位素交换平衡分馏系数是研究元素同位素地球化学行为最重要的基本数据，更是稳定同位素地质温度计的理论基础。二十多年来，科学家们利用实验装置，对一些常见气体、溶液和造岩矿物的平衡分馏系数进行了测定。另一方面用统计热力学对光谱数据进行理论计算也获得了部分分馏系数，特别是气体的同位素平衡分馏系数。此外，在大量地质实践中积累起来的一些经验值也很有参考价值。目前存在的问题是现有数据不够精确，同时还缺乏某些重要矿物的数据。如二氧化碳和水之间的氧同位素平衡分馏系数，从五十年代开始就进行了测试，可是直到目前为止，甚至在几个很有名的实验室中，使用的数值(25℃)还很不一致，数据的范围从1.0407到1.0412。而为分析精度的五倍。又如石英和水的分馏系数特别在较低的温度范围内近年来还在作不断的修正。

国际上，为了获得可靠的平衡分馏系数值，近年来在实验方法和实验数据的处理上

进行了不少改进。如美国芝加哥大学费米研究所由Clayton教授领导的同位素地球化学实验室和Goldsmith教授领导的超高压实验室共同合作在矿物氧同位素分馏常数的测定方面进行了严格细致的研究。在实验中利用超高压技术，使实验在矿物能稳定存在的高压（一般低于25千巴）下进行，与过去常用的1~2千巴的热液装置相比较，加快了反应速度，易于达到平衡，并且有可能把实验延伸到反应速度很慢的低温区域内。他们应用精确的微量样品和水的同位素分析技术使反应管的体积大大缩小，加热的面积只有 1×5 平方毫米，厚度不超过5毫米，从而使温度梯度减至最小；加之体积小，淬火速度快，因此能得到比较可靠的温度值。在一般的热液实验装置中，为了加快交换反应的速度，不得不使用盐类溶液。但盐类的加入会影响水溶液的 ^{18}O 活度，使分馏系数的测定产生误差。他们应用纯水作为介质，避免了这种因素的干扰。在数据处理上，同时利用氧的二个同位素 ^{17}O 和 ^{18}O 的分析值，得到较为可靠的实验结果。这个实验室对同位素地球化学的一些基本问题的探讨也作出了贡献。例如，过去认为固体和液体之间的同位素置换时克分子体积变化效应很小，所以压力对同位素分馏没有影响，并没有进行理论计算和实验验证。他们的实验表明， 500°C 时碳酸钙和水的分馏系数当压力从1千巴升高至20千巴时，没有明显的差别。用实验验证在几十千巴的压力范围内，可以应用现有的同位素分馏系数而不至于产生明显的误差。又如他们对石英和长石的分馏系数重新进行了精确的测定，结果表明，以前用石英——长石这一对地质温度计所计算的一些花岗岩的形成温度，从表面上看好像是合理的，实际上并不对。用新的分馏系数数据进行计算结果证明温度低了 200°C 左右。这就正确地反映出岩石结晶后长石与热液之间的同位素交换在较低温度范围内仍在进行，因而在火成岩中把长石作为同位素地质温度计，但它作为定量测定岩石结晶后亚固相状态下化学交换和同位素交换程度的工具倒是非常有用的。

近几年来，人们对一些粘土矿物、硬石膏和蛇纹石等的分馏系数进行了测定，特别是进行了低温范围的研究。对石英——磁铁矿这一对最常用的地质温度计继续用一些办法进行直接的分馏系数的研究，以期得到更可靠的结果。但至今一些重要矿物例如钨矿物、锡石、磷灰石等还只有一些经验数据，其可靠性远不能满足工作的需要。

其次是同位素交换速度和扩散速度问题，随着研究工作的深入，用稳定同位素研究地质问题不仅与平衡同位素分馏有关，更多地涉及到同位素交换速度和扩散速度问题。在对岩石矿物的稳定同位素研究中，都有一个同位素组成的保存性问题。诸如，岩浆在侵入冷却后热液对亚固相的作用，大洋中脊海底玄武岩形成后与海水作用，捕虏体与主岩的化学交换和同位素交换作用；地热水上升过程中其溶解组分的同位素交换，矿物结晶后的动力学问题等，都需要用同位素交换速度和同位素在晶体中的扩散速度以及影响这些速度的因素进行判断，从而得出定性和定量结论。由于固相反应中交换速度很缓慢，实验难度大，因此不易得到真正的结果。近年来对氧原子在石英和长石这一类硅酸盐矿物中的扩散速度和交换机制进行了研究，研究了有水存在和“干”的状态下的扩散速度。应用离子探针并以 ^{18}O 作为示踪原子，研究微区不同深度的扩散，得出硅酸盐与水中氧同位素的交换速度和活化能。最近的工作考虑了矿物的粒级大小、水岩比等因素，

计算了不同温度时钠长石——钾长石，白云母——钠云母，高岭石——叶腊石，蛇纹石——水等矿物对之间的同位素交换速度，并求得了达到90%交换程度（接近平衡）所需的时间。除此以外，对粘土矿物中氢氧同位素和水的交换速度，硫酸盐和硫化物等在溶液中的交换速度，甲烷气体与二氧化碳气体中碳同位素交换速度也进行了程度不同的研究工作，但这个领域的工作深度距在实际的应用中发挥作用还差的很远。

第三个问题准备谈一下矿物结构和化学成份对同位素分馏的关系。氢和氧原子在各种矿物中形成不同的键，如Si—O—Si，Al—O—Si或其它金属氧键，氢氧键等。研究表明重同位素富集在具有高振动频率和键能的键上，钠长石和钙长石中氧同位素分馏不同是由于二种矿物中Si—O—Si，Al—O—Si键的数量不同所引起的；云母类和闪石类矿物中氘的富集与矿物六配位体的Fe、Mg和Al的含量有关。这些研究结果说明，一定元素在某一矿物不同的结构位置或键合位置中有不同的同位素组成，也就是说在同一种矿物内不同结构位置的氢氧同位素有分馏现象，分馏的大小是矿物生成温度的函数。美国加州理工学院Epstein教授发表的工作证实了含水矿物中羟基氧和矿物全氧的“内”分馏是确实显著存在的，“内”分馏的大小与矿物形成温度成反向关系，形成温度较低的高岭石内羟基氧的 $\delta^{18}\text{O}$ 和矿物全氧的 $\delta^{18}\text{O}$ 的差值可高至~20%左右。如果这项研究能发展到实际应用，就能构成一种矿物的“内”温度计，必将成为岩石矿物矿床学研究的有力武器。目前关键的问题是分析方法还不过关。此外，弄清矿物结构与同位素分馏的关系使我们有可能利用稳定同位素来研究矿物的反应途径及其结构的某些细节。潜力是很大的。

二、稳定同位素地质温度计

1947年，Urey预言沉积物中碳酸钙的 ^{18}O 值和海水的 ^{18}O 值有可能成为地质温度计以推断古海洋的温度。五十年代初测定了碳酸钙和水的分馏系数。1956年Emiliani完成了第一个海洋沉积物的氧同位素地层剖面，以后在这一方面不断取得极其突出的成就，同时几乎在地学的每一个领域里都应用稳定同位素（特别是氧）作为测温手段。例如利用不同矿物的氧同位素分馏进行月岩结晶温度的测定和普通球粒陨石变质温度的测定；利用地热水中不同溶解组分的同位素分馏进行深部水温的估算；利用二极冰钻孔中不同层位的冰的氧同位素值得到古气候的演化信息。同时广泛进行了各种火成岩，变质岩和各类矿床中共生矿物的氧同位素分馏来测定成岩成矿的温度。在此对国外利用稳定同位素进行古温度古气候研究的一些情况作一介绍。

上面提到的深海沉积物中海洋生物残骸碳酸钙的 ^{18}O 的研究已发展成为氧同位素地层学，成为地层学研究中一种重要的对比标准。尤其近年来的深海钻探，获得了世界各大洋的大量深海岩心，使这方面的工作日益深入。不仅更新世到全新世的气候变迁得到了可靠的资料，而且扩大到第三纪和白垩纪的古气候研究。其中一个争论的焦点是岩心中碳酸钙的 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化究竟是反映当时生物生存的水温的变化还是由于大量冰碛的形成引起的海水同位素值的变化。有的科学家分析比较了同一个层位中浮游有孔虫和底栖有孔虫残骸中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值，得到了一致的变化，说明后者的影响是主要的。因为无论在冰期或间冰期中，深海底层水的温度变化是不大的。但是这方面的争论尚在继续。人们

研究碳酸钙中 $\delta^{18}\text{O}$ 值与海平面升降的关系，研究各种种属的浮游生物和底栖生物的氧同位素值与生长水温的关系；利用底栖有孔虫的方解石和文石这一矿物作为地质温度计以避免引用古海水的同位素值。这些工作都为进一步揭示这种关系提供线索。

除了对岩心中碳酸钙的 ^{18}O 进行研究外，法国 Labeyrie 建立了硅藻中氧同位素的分析方法。对海底沉积物中氧化硅的氧同位素与古气候间关系进行了探讨，正在进行实际应用。

由于气候对人类生存发展以及能源研究方面都有重要意义，加之近年来提出的人为生成二氧化碳可能造成的温室效应，使人们对于气候的演化予以很大的关注。对于全新世以来的气候演化规律除了从深海沉积物和两极钻孔的资料中得到外，大片中纬度适合人们居住的大陆上还没有较好的研究手段，这就使得树木年轮中氢氧同位素的研究受到特别重视。目前的研究成果表明，组成树木的木质素、半纤维素和纤维素等物质中只有纤维素中与碳相连的氢和氧的同位素成份在树木生长过程中不再交换，它们的同位素值与供应树木成长的地下水的同位素值在一定湿度条件下有相关性，能从树木年轮中得到当年雨水的平均 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值。从 $\delta^{18}\text{O}$ 值来看，直接光合作用的结果表明纤维素中 $\delta^{18}\text{O}$ 与树木生长温度并没有直接的关系。但是有些地区（如美国西海岸沿岸）雨水的平均 $\delta^{18}\text{O}$ 值与平均气温成线性关系，因此年轮纤维素中 $\delta^{18}\text{O}$ 与年平均气温也呈线性关系。纤维素中 δD 值与地下水中 δD 有确定的分馏关系。然而地下水与雨水的关系是比较复杂的，与树木生长的位置是干燥还是潮湿也有密切的关系。而一定地区雨水的来源又是因地而异。一些实验室在仔细地研究雨水组成与当地平均气温、湿度及其它气候因素的关系，以期能获得树木年轮中氢氧同位素变化与古气候的相互关系。

对于从前寒武纪直到中生代的古气候的变迁也引起了人们的注意，通过对太古代条带状铁建造的研究，发现其中浅变质的燧石中氧同位素组成与地质年代有一定的相关性。究竟这种同位素组成的变化是由古温度的变化造成，还是燧石形成时古海水同位素值的演化造成，不同学者对此持有很大的分歧。

综上所述，稳定同位素在古气候古温度的研究方面历经三十余年，至今仍是一个很活跃的研究领域。

三、示踪原子应用

稳定同位素作为示踪原子的应用已经在地学各个领域发挥极大的作用。例如陨石中 ^{17}O 、 ^{18}O 研究对原始星云的组成来源提供了证据，用同位素研究矿床的热液来源和演化途径取得了很大成果。氧同位素为变质岩原岩的确定、岩石中幔源物质和壳源物质的区分提供了鉴别手段。人们广泛利用氧同位素数据和铍同位素值对花岗岩物质来源和演化途径进行了研究。其它如地热水的补给，冰川、河流、洋流、湖水的演化，沉积物质的来源等研究中，稳定同位素都得到了广泛的利用。

目前稳定同位素研究工作中的一个重要动向是研究在各种不同的物理化学环境下地质体中同位素的演化规律。也就是说，不是用简单统计类比法去观察分析同位素数据，不是把已知的各种地质体中同位素分布看成是一成不变的一个框子，而是研究其变化的规律。这种研究的结果对利用稳定同位素揭示地质现象的实质起了重要的作用。著名的

大本模式就是一例，碳、硫同位素在不同氧逸度、pH、温度等物理化学条件影响下，其同位素值呈现一定的变化；联系矿物的共生组合可以进一步弄清碳、硫同位素的原始组成。美国地质调查所Truesdell研究了地热水从深部向上运移过程中氢氧同位素的变化，提出了地下气化的单相气液分离和连续气液分离的模式，有助于正确阐明地热水的补给和水在地下运移的机制。一些热液矿床的研究工作者也非常重视这一成果，因为热液的运移过程有类似的情况。又如利用稳定同位素研究岩浆岩时往往把岩浆上升和侵位过程中围岩同化和岩浆分馏看成是不连续的分馏过程，用平衡分馏和单纯二相混合的关系来研究。近年来陆续有一些文章探讨了二者的连续演化模式，进行了数学推导，得出不同于前者的同位素演化规律。在含水矿物和气体水的氢同位素研究中，如果得到低于岩浆水的 δD 值，过去唯一的解释是混入了低 δD 值的大气降水。这几年有些工作对此提出了异议，认为岩浆水在一定条件下是分成二相的，一部分溶于岩浆熔体中，另一部分游离于熔体之外，二者间产生同位素分馏，影响晶出的含水矿物的氢同位素组成。这些解释尚待更多的实验证明，但是无论如何，他们的工作对启发人们的思路，探讨事物本质方面是很有益的。

从六十年代开始，对各种不同成因的岩石矿物和不同地质体中的稳定同位素分布进行了大量的工作。也只有在这个基础上才有可能利用稳定同位素作为示踪原子进行工作。目前这方面的工作正在更系统更深入地进行着。例如，对全球各地区风蚀石英的研究表明，北半球的风蚀石英值都在+20%左右，反映了低温形成的特点；南半球的风蚀石英值却明显的低，约为+12%左右，反映了高温形成的特点。其来源为火成岩和变质岩中的石英。这种全球性的分布特点有着潜在的重要应用价值，结合钻孔资料，可对古赤道的位置，大陆漂移速度等重大地质问题提供新的证据和直接结果。

目前对碳同位素在空间和时间上的演化十分重视，碳一方面与生命起源等重大基础理论问题相联系，另一方面又与能源、气候等实际应用领域密切有关。通过长期工作，已经积累了大量深海沉积物的 $\delta^{13}C$ 数据，近年来在树木年轮以至食物中的 $\delta^{13}C$ 数据也有不少研究工作，但是由于与生物效应等复杂过程相联系，尚未能得到清晰的规律性的了解。这是一个值得重视的领域。

从研究的趋势看来，稳定同位素在示踪原子方面的作用正在日益增长，逐渐成为研究地质体中物质来源，演化途径的强有力的工具。

四、分析方法

目前，氢、碳、氧、硫和氮等稳定同位素的分析方法是比较成熟和定型的。和国外情况相比较，我们在技术上和仪器的精度方面是能满足工作的需要的。在以下几个方面国外一些著名实验室值得我们借鉴。

- 1.数据的可靠性，在他们的工作中，每天的实验数据必须进行标准样品的核对。如果与标准样品的数据不符，则数据报废。对于一段时期的工作，都能有标样的数据作为误差的计算。特别对于深海沉积物中 $\delta^{18}O$ 的测定，由于样品少，精度要求高，标样的插入数更多。

- 2.充分利用旧仪器 芝加哥大学50年代自制质谱仪仍能良好运转，数据可靠，许多

月岩的氧同位素数据系利用该仪器进行测试。关键是重视测试技术，提高水平，以高度责任心进行测试工作。西德Hoefs的实验室中只有MAT—CH4仪器，但是仍然进行了大量碳氧同位素的测试，精度达到要求。

3.地质取样、样品转化和质谱分析三者合一 国外对稳定同位素地球化学工作者的要求是既能进行地质工作，又能进行实验室测试工作。二者结合能得到高质量的工作成果，这点是不言而喻的。结合我国情况，至少在培养干部方面应力争做到这点；而且在目前的工作中要力争互相配合，取长补短，提高工作水平。

本文内容均系作者本人浅见，限于接触面窄，局限性大，尚有片面和错误的地方，希望批评指正。

同位素地质年代学与同位素演化 研究进展与展望

朱炳泉

(中国科学院地球化学研究所)

在过去的十年中，同位素地质与同位素地质年代学在理论上、技术上和地质应用上都是处在一个迅速发展的时期。七十年代初国际性的月球样品研究活动促进了同位素地质年代学在技术上的全面发展，出现了高精度同位素质谱分析技术、超净化实验室和电子计算机的广泛应用，从而使一些新方法、新理论的实施成为可能。与此同时，国际上组织了地球动力学计划等合作研究，使这些新技术纷纷转向地球科学研究，从而使同位素演化研究在地质应用的深度和广度上都有了重大突破。我国同位素地质学研究虽然近年来逐步引进了各项新技术，在结合生产和理论研究方面也作出了一些创造性的成果，但总体上说，仍然要比国际先进水平落后十年以上。因此认真地分析与研究国外的发展动向与经验是十分必要的。这里将简要介绍十年来，特别是五年来国际上的研究进展情况和动向。

概括地说，在研究动向和方法论上有以下几个重要特点：

1.力争获得高精度、高准度的实验数据 同位素研究要求具有比其他任何地球化学研究更高的实验数据测定精度。要获得高精度，高准度的数据必要有优良的实验室条件和严格的科学态度。如实验必须在超净化实验室中进行，样品的前处理要保证没有污染，