

岩浆岩体系氧同位素分馏系数的理论计算^{*}

赵子福 郑永飞

中国科学技术大学地球和空间科学系, 合肥 230026.

Department of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026.

1998-07-14 收稿, 1998-09-28 改回.

Zhao Zifu and Zheng Yongfei. 1999. Theoretical calculation of oxygen isotope fractionation in magmatic rocks. *Acta Petrologica Sinica*, 15(1):1~13

Abstract The increment method is applied to calculation of oxygen isotope fractionation factors for common magmatic rocks by using oxygen isotope indices for known minerals. The results show that there are some differences in the degree of ^{18}O -enrichment for the different types of magmatic rocks, and their sequence of ^{18}O -enrichment is reckoned as follows: acid rocks > neutral rocks > basic rocks > ultrabasic rocks. Two sets of internally consistent fractionation factors for phenocryst-lava systems at temperature above 1000K and for rock-water systems in the temperature range of 0 to 1200°C are acquired, respectively. The theoretical calibrations are consistent with the data from hydrothermal experiments and empirical estimates. The present results can be used to quantitatively determine the history of water-rock exchange and to serve geological thermometry for various magmatic rocks (especially extrusive rocks containing phenocryst).

Key words Fractionation factors, Oxygen isotope, Theoretical calculation, Normative minerals, Chemical composition, Magmatic rocks

摘要 应用增量方法计算了常见岩浆岩的氧同位素分馏系数。结果表明, 不同类型岩浆岩氧同位素分馏性质是有差异的, 其 ^{18}O 富集顺序在热力学平衡时为: 酸性岩 > 中性岩 > 基性岩 > 超基性岩。本文计算提供了斑晶-岩石在大于 1000K 时以及岩石-水体系在 0°C~1200°C 温度范围内两组内部一致的分馏系数方程。这些理论校准与热液交换实验和/或经验估计的结果吻合得较好。本文的结果可用于定量确定水-岩交换历史以及各种岩浆岩(特别是含斑火山岩)的氧同位素地质测温。

关键词 分馏系数; 氧同位素; 理论计算; 标准矿物; 化学成分; 岩浆岩

中图分类号 P588.1; P597.2

1 引言

氧是自然界分布最广的元素, 氧同位素研究有助于解决地球科学中许多重要的问题(如地质测温 and 示踪源区物质等)。为了定量解释天然样品的氧同位素数据, 对矿物和岩石之间氧同位素分馏进行平衡研究就非常必要。常见的研究方法包括理论计算、实验测定和经验估计。受同位素交换动力学的约束, 实验测定常常被应用在相对高的温度区间, 而在低温部分则较为困难。经验估计受诸多因素制约, 特别是扩散控制的退化同位素交换再平衡。有效的理论计算则可以弥补上述不足, 但传统的统计热力学方法要求矿物振动频率实测数据, 导致应用上的许多困难(O'Neil *et al.*, 1969; Kawabe, 1979; Kieffer, 1982)。Schuetze (1980) 根据矿物

晶体化学原理提出计算固体矿物氧同位素分馏系数的增量方法。Zheng (1991, 1993) 引入统计力学原理改进了增量方法, 实现了对固体矿物氧同位素分馏系数的一级近似定量计算, 从而系统地推导出矿物与水之间以及矿物与矿物之间的氧同位素分馏方程, 并已获得广泛的地球化学应用。

岩浆岩是地壳的重要组成部分, 其成因和演化的研究不仅有助于了解地壳物质再循环和地壳增长等地球动力学问题, 而且有利于认识地壳浅部岩浆岩与流体之间的相互作用规律和热液成矿等一系列重要问题。岩浆岩氧同位素数据已被广泛地用于认识其形成过程和演化历史, 而对这些数据在自然界变化的解释则依赖于对矿物与矿物之间、岩石与流体之间以及斑晶与基质之间氧同位素分馏系数大小的了解。

Taylor and Epstein (1962) 通过对天然产出的岩浆岩矿

* 本文研究由国家自然科学基金(编号: 49453003)项目资助。

第一作者简介: 赵子福, 男, 1973年生, 博士研究生, 同位素地球化学专业。

物氧同位素分析发现,硅酸盐矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与其 Si-O-Si、Si-O-Al 和 Si-O-M 键 (M 代表六次配位或更高配位的阳离子) 的相对比例有关。Garlick (1966) 据此提出一个硅酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值与化学指标之间的经验关系,并据此解释了自然界中各种岩浆岩及其共生矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值分布,由此得出的岩石形成温度也比较符合实际。Kalamarides (1986) 根据 Kiglapait 岩体中全岩和单矿物的氧同位素数据,通过模拟计算得到斜长石、单斜辉石、橄榄石和铁钛氧化物 (50%磁铁矿 + 50%钛铁矿) 与拉斑玄武岩之间在 1200K~1550K 条件下以及与玄武岩之间在 1443K 下的氧同位素分馏。Cole *et al.* (1987, 1992) 利用同位素部分交换技术实验测定了蚀变玄武岩与水之间在 300°C~500°C 下以及蚀变花岗片麻岩和蚀变黑云母石英二长岩与水之间在 170°C~300°C 下的氧同位素分馏。

迄今为止,人们已对不同矿物之间以及各种矿物与水之间的氧同位素分馏系数进行了较为详尽的实验测定 (例如 O'Neil and Taylor, 1967; O'Neil *et al.*, 1969; Clayton *et al.*, 1972; Matsuhisa *et al.*, 1979; Matthews *et al.*, 1983; Chiba *et al.*, 1989; Clayton *et al.*, 1989) 和理论计算 (例如 Shiro and Sakai, 1972; Kawabe, 1979; Kieffer, 1982; Hattori and Halas, 1982; Zheng, 1991, 1993)。但有关岩浆岩与水之间、斑晶与基质之间的氧同位素分馏数据则较为少见,目前仅有零星的经验估计和有限的实验测定 (如 Garlick, 1966; Kalamarides, 1986; Cole *et al.*, 1987, 1992), 这些结果既

不系统且可能不够准确 (如经验估计受低熔线氧同位素交换的影响往往比实际的分馏偏高), 这极大地阻碍了对岩浆岩形成和演化过程中氧同位素地球化学行为的认识 (如结晶分异、同化混染、水-岩相互作用等)。

有鉴于此,本文沿袭增量方法 (Schuetze, 1980; Zheng, 1991, 1993) 的思路,利用已有金属氧化物和常见硅酸盐矿物的 ^{18}O 增量 ($I\text{-}^{18}\text{O}$), 从理论上定量计算了常见岩浆岩与水之间、斑晶与基质之间的氧同位素分馏系数。计算的结果不仅具有内部一致性,而且与已知的数据在实验误差范围内吻合得较好,这充分表明本文的计算是成功的。

2 计算方法

理论上,某一矿物相对于参考矿物富集 ^{18}O 的程度可用氧同位素指标 ($I\text{-}^{18}\text{O}$) 的大小来定量表示 (Schuetze, 1980)。通常以石英作为参考矿物,其 $I\text{-}^{18}\text{O}$ 指标定义为 1.0000。矿物的 $I\text{-}^{18}\text{O}$ 指标值越大,它愈富集 ^{18}O 。岩石是一种或多种矿物的集合体,因此岩石氧同位素特征应该是其组成矿物或全岩化学成分氧同位素特点的综合体现。本文根据常见岩浆岩的化学成分,采用已有固体矿物的 $I\text{-}^{18}\text{O}$ 值,分别按标准矿物和归一化化学成分计算这些岩浆岩的全岩 $I\text{-}^{18}\text{O}$ 值、岩浆岩-水和斑晶-基质体系的氧同位素分馏系数。岩石化学成分数据引自邱家骧 (1985) 主编《岩浆岩岩石学》,具体列于表 1。

表 1 常见岩浆岩岩石化学成分 (%)

Table 1 Chemical compositions of common magmatic rocks (%)

岩石名称	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	P ₂ O ₅	CO ₂	Total
霞石正长岩	54.99	0.60	20.96	2.25	2.05	0.15	0.77	2.31	8.23	5.58	1.30	0.17	0.13	0.20	99.69
异霞正长岩	53.41	1.22	15.28	6.66	2.30	0.46	1.35	1.79	9.48	4.65	1.18	0.31	0.14	0.03	98.26
花岗岩	71.30	0.31	14.32	1.21	1.64	0.05	0.71	1.84	3.68	4.07	0.64	0.13	0.12	0.05	100.07
流纹岩	72.82	0.28	13.27	1.48	1.11	0.06	0.39	1.14	3.55	4.30	1.10	0.31	0.07	0.08	99.96
石英二长岩	68.65	0.54	14.55	1.23	2.70	0.08	1.14	2.68	3.47	4.00	0.59	0.14	0.19	0.09	100.05
花岗闪长岩	66.09	0.54	15.73	1.38	2.73	0.08	1.74	3.83	3.75	2.73	0.85	0.19	0.18	0.08	99.90
英(云)闪(长)岩	61.52	0.73	16.48	1.83	3.82	0.08	2.80	5.42	3.63	2.07	1.04	0.20	0.25	0.14	100.01
闪长岩	57.48	0.95	16.67	2.50	4.92	0.12	3.71	6.58	3.54	1.76	1.15	0.21	0.29	0.10	99.98
安山岩	57.94	0.87	17.02	3.27	4.04	0.14	3.33	6.79	3.48	1.62	0.83	0.34	0.21	0.05	99.93
正长岩	62.60	0.78	15.65	1.92	3.08	0.10	2.02	4.17	3.73	4.06	0.90	0.19	0.25	0.08	99.53
粗安岩	58.15	1.08	16.70	3.26	3.21	0.16	2.57	4.96	4.35	3.21	1.25	0.58	0.41	0.08	99.97
辉长岩	50.14	1.12	15.48	3.01	7.62	0.12	7.59	9.58	2.39	0.93	0.75	0.11	0.24	0.07	99.15
玄武岩	49.20	1.84	15.74	3.79	7.13	0.20	6.73	9.47	2.91	1.10	0.95	0.43	0.35	0.11	99.95
拉斑玄武岩	49.58	1.98	14.79	3.38	8.03	0.18	7.30	10.36	2.37	0.43	0.91	0.50	0.24	0.03	100.08
霞石岩	40.60	2.66	14.33	5.48	6.17	0.26	6.39	11.89	4.79	3.46	1.65	0.54	1.07	0.60	99.89
碱玄岩	47.80	1.76	17.00	4.12	5.22	0.15	4.70	9.18	3.69	4.49	1.03	0.22	0.63	0.02	100.01
斜长岩	50.28	0.64	25.86	0.96	2.07	0.05	2.12	12.48	3.15	0.65	1.17	0.14	0.09	0.14	99.80
辉岩	46.27	1.47	7.16	4.27	7.18	0.16	16.04	14.08	0.92	0.64	0.99	0.14	0.38	0.13	99.83
橄榄岩	42.26	0.63	4.23	3.61	6.58	0.41	31.24	5.05	0.49	0.34	3.91	0.31	0.10	0.30	99.46
纯橄榄岩	38.29	0.09	1.82	3.59	9.38	0.71	37.94	1.01	0.20	0.08	4.19	0.25	0.20	0.43	98.18

2.1 按标准矿物计算

根据这些岩浆岩的化学成分, 采用 CIPW 方法计算出标准矿物含量 (表 2), 在此基础上计算全岩的 I-¹⁸O 值:

$$I-^{18}O_{\text{岩石}} = \sum X_{\text{矿物}} \times I-^{18}O_{\text{矿物}} \quad (1)$$

式中 $X_{\text{矿物}}$ 为标准矿物的氧原子摩尔分数, $I-^{18}O_{\text{矿物}}$ 为各标准矿物的 ¹⁸O 增量。对于透辉石、紫苏辉石和橄榄石而言, 其 I-¹⁸O 值与矿物中 Mg/Fe 比有关, 为了简化计算步骤, 以全岩的 Mg/Fe 比值来代替它们的 Mg/Fe 比值。

2.2 按化学成分计算

去正负水、P₂O₅ 和 CO₂ 后归一化表 1 所列岩石化学成分

分 (表 3), 按下面的公式计算全岩 I-¹⁸O 值:

$$I-^{18}O_{\text{岩石}} = \sum X_{\text{氧化物}} \times I-^{18}O_{\text{氧化物}} \quad (2)$$

式中 $X_{\text{氧化物}}$ 为归一化岩石化学成分后氧化物中氧原子的摩尔分数, 所用氧化物 I-¹⁸O 值按 Zheng (1991, 1993) 给出的阳离子-氧键性质计算, 具体列于表 4。众所周知, Fe²⁺、Mn²⁺ 和 Mg²⁺ 主要分布在辉石和橄榄石中的 M1 和 M2 位置, 它们占据 M1 和 M2 位置的机会是均等的。M1 和 M2 位上的阳离子对矿物 I-¹⁸O 值的贡献是有差别的, 对 M1 位来说, 其耦合系数 $k = -1$; 而 M2 位的耦合系数 $k = 0$ (Zheng, 1993)。计算中为了考虑这种差别, 所用 FeO、MnO 和 MgO 的 I-¹⁸O 值均为两种情况 ($k = -1$ 和 $k = 0$) 的平均值。

表 2 常见岩浆岩 CIPW 标准矿物 (%)

Table 2 The CIPW normative minerals of common magmatic rocks (%)

岩石名称	Q	C	Or	Ab	An	Lc	Ne	Ac	Ns	Di	Hy	Ol	Mt	Il	Ap	Cc	Total
霞石正长岩	0	0	33.67	29.79	3.84	0	22.35	0	0	4.66	0	0.65	3.33	1.16	0.31	0.45	100.21
异霞正长岩	0	0	28.42	19.44	0	0	18.98	19.92	1.36	6.66	0	2.46	0	2.40	0.34	0.07	100.04
花岗岩	29.31	0.94	24.23	31.36	8.09	0	0	0	0	0	3.38	0	1.77	0.59	0.29	0.11	100.06
流纹岩	33.41	1.08	25.84	30.48	4.75	0	0	0	0	0	1.44	0	2.19	0.54	0.17	0.18	100.08
石英二长岩	25.27	0.31	23.81	29.57	11.57	0	0	0	0	0	6.08	0	1.80	1.03	0.45	0.20	100.10
花岗闪长岩	22.58	0.27	16.35	32.11	17.54	0	0	0	0	0	7.58	0	2.02	1.04	0.43	0.18	100.09
英(云)闪(长)岩	16.36	0	12.38	31.17	22.87	0	0	0	0	1.51	10.86	0	2.68	1.40	0.60	0.32	100.15
闪长岩	10.43	0	10.53	30.42	24.78	0	0	0	0	4.75	12.77	0	3.68	1.83	0.70	0.23	100.12
安山岩	12.56	0	9.72	29.79	26.39	0	0	0	0	4.88	9.64	0	4.80	1.67	0.50	0.11	100.06
正长岩	14.23	0	24.42	32.05	14.21	0	0	0	0	3.81	6.26	0	2.83	1.52	0.60	0.18	100.09
粗安岩	7.88	0	19.35	37.56	16.87	0	0	0	0	3.99	6.38	0	4.82	2.10	0.98	0.18	100.10
辉长岩	0.86	0	5.60	20.56	29.30	0	0	0	0	13.83	22.58	0	4.44	2.16	0.57	0.16	100.08
玄武岩	0	0	6.63	24.97	27.07	0	0	0	0	14.24	15.55	1.43	5.58	3.55	0.84	0.25	100.13
拉斑玄武岩	2.34	0	2.57	20.33	28.85	0	0	0	0	17.38	19.15	0	4.96	3.82	0.57	0.07	100.04
霞石岩	0	0	3.01	0	7.61	14.14	22.60	0	0	33.38	0	2.54	8.19	5.21	2.62	1.36	100.66
碱玄岩	0	0	26.88	8.76	16.78	0	12.39	0	0	20.05	0	4.22	6.05	3.38	1.51	0.05	100.05
斜长岩	0.56	0	3.89	27.09	55.44	0	0	0	0	4.84	5.14	0	1.41	1.23	0.22	0.32	100.14
辉石岩	0	0	3.83	7.87	13.73	0	0	0	0	42.65	6.34	15.43	6.28	2.82	0.91	0.30	100.15
橄榄岩	0	0	2.10	4.33	8.82	0	0	0	0	11.79	16.70	48.86	5.51	1.27	0.25	0.68	100.31
纯橄榄岩	0	1.07	0.50	1.78	1.21	0	0	0	0	0	16.95	71.68	5.58	0.18	0.50	1.00	100.45

注: Q-石英, C-刚玉, Or-钾长石, Ab-钠长石, An-钙长石, Lc-白榴石, Ne-霞石, Ac-辉石, Ns-硅酸钠, Di-透辉石, Hy-紫苏辉石, Ol-橄榄石, Mt-磁铁矿, Il-钛铁矿, Ap-磷灰石, Cc-方解石。

表 3 归一化之后的岩浆岩化学成分 (%)

Table 3 The chemical compositions of the common magmatic rocks after normalization (%)

岩石名称	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
霞石正长岩	56.18	0.61	21.41	2.30	2.09	0.15	0.79	2.36	8.41	5.70
异霞正长岩	55.29	1.26	15.82	6.89	2.38	0.48	1.40	1.85	9.81	4.81
花岗岩	71.93	0.31	14.45	1.22	1.65	0.05	0.72	1.86	3.71	4.11
流纹岩	74.00	0.28	13.49	1.50	1.13	0.06	0.40	1.16	3.61	4.37
石英二长岩	69.32	0.55	14.69	1.24	2.73	0.08	1.15	2.71	3.50	4.04
花岗闪长岩	67.03	0.55	15.95	1.40	2.77	0.08	1.76	3.88	3.80	2.77
英(云)闪(长)岩	62.53	0.74	16.75	1.86	3.88	0.08	2.85	5.51	3.69	2.10
闪长岩	58.52	0.97	16.97	2.55	5.01	0.12	3.78	6.70	3.60	1.79
安山岩	58.82	0.88	17.28	3.32	4.10	0.14	3.38	6.89	3.53	1.64
正长岩	63.81	0.80	15.95	1.96	3.14	0.10	2.06	4.25	3.80	4.14
粗安岩	59.55	1.11	17.10	3.34	3.29	0.16	2.63	5.08	4.45	3.29
辉长岩	51.17	1.14	15.80	3.07	7.78	0.12	7.75	9.78	2.44	0.95
玄武岩	50.15	1.88	16.04	3.86	7.27	0.20	6.86	9.65	2.97	1.12
拉斑玄武岩	50.39	2.01	15.03	3.43	8.16	0.18	7.42	10.53	2.41	0.44
霞石岩	42.28	2.77	14.92	5.71	6.43	0.27	6.65	12.38	4.99	3.60
碱玄岩	48.72	1.79	17.33	4.20	5.32	0.15	4.79	9.36	3.76	4.58
斜长岩	51.17	0.65	26.32	0.98	2.11	0.05	2.16	12.70	3.21	0.66
辉石岩	47.12	1.50	7.29	4.35	7.31	0.16	16.34	14.34	0.94	0.65
橄榄岩	44.56	0.66	4.46	3.81	6.94	0.43	32.94	5.32	0.52	0.36
纯橄榄岩	41.12	0.10	1.95	3.86	10.07	0.76	40.75	1.08	0.21	0.09

表 4 氧化物氧同位素指标

Table 4 Oxygen isotopic indices of oxides

氧化物	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
I- ¹⁸ O	1.0000	0.6322	0.8697	0.4809	0.4140
氧化物	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
I- ¹⁸ O	0.4066	0.3555	0.2374	0.0701	0.0578

2.3 氧同位素分馏系数的计算

在增量方法中,最重要的一步就是计算各种矿物和岩石的 I-¹⁸O 指标,因为有了 I-¹⁸O 值之后,就可以推导出不同组合之间的氧同位素分馏方程,具体步骤如下。

对于岩浆岩冷却结晶而言,一般温度较高(>700℃)。当 T>1000K,岩石的热力学氧同位素因子 $10^3 \ln \beta$ 在 1/T² 空间可近似为一条直线(Zheng, 1997a),即可用下述方程来描述:

$$10^3 \ln \beta = A \times 10^6 / T^2 \quad (3)$$

式中 T 为绝对温度(K)。由岩石 I-¹⁸O 值可直接计算岩石氧同位素因子(>1000K):

$$10^3 \ln \beta_{\text{岩石}} = I - ^{18}\text{O}_{\text{岩石}} \times 10^3 \ln \beta_{\text{石英}} \quad (4)$$

式中石英仍被用作参考矿物。

火山岩中斑晶与基质岩石之间的氧同位素平衡封闭温度一般皆大于 1000K,因此斑晶与基质之间的氧同位素分馏系数可用方程(3)的形式来表示,即:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{斑晶-基质}} = 10^3 \ln \beta_{\text{斑晶}} - 10^3 \ln \beta_{\text{基质}} \quad (5)$$

式中 $10^3 \ln \beta_{\text{斑晶}} = I - ^{18}\text{O}_{\text{斑晶}} \times 10^3 \ln \beta_{\text{石英}}$, 其中 $10^3 \ln \beta_{\text{石英}} = 11.83 \times 10^6 / T^2$ (Zheng, 1997a)。斑晶矿物的 I-¹⁸O 值已由 Zheng (1991, 1993) 给出。

对于岩浆岩冷却过程中和岩石形成后可能发生的水-岩交换作用而言,其温度可以较低。当温度区间为 0~12000℃ 时,岩石氧同位素因子则应由下述多项式代数方程表示 (Zheng, 1991, 1993):

表 5 按标准矿物计算的岩浆岩 I-¹⁸O 及其岩石-水分馏方程

Table 5 Oxygen isotopic indices for common magmatic rocks and oxygen isotope fractionations between rocks and water calculated by normative minerals

岩石名称	I- ¹⁸ O	$10^3 \ln \beta_{\text{全岩}} (>1000\text{K})$			$10^3 \ln \beta_{\text{全岩}} (0 \sim 1200^\circ\text{C})$			$10^3 \ln \alpha_{\text{岩石-水}} (0 \sim 1200^\circ\text{C})$		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
霞石正长岩	0.8713	10.31	6.516	8.000	-3.66	4.322	-7.164	2.37		
异霞石正长岩	0.8606	10.18	6.496	7.804	-3.57	4.302	-7.359	2.42		
花岗岩	0.9200	10.88	6.594	8.884	-4.08	4.400	-6.279	2.13		
流纹岩	0.9272	10.97	6.603	9.017	-4.14	4.409	-6.146	2.09		
石英二长岩	0.9122	10.79	6.583	8.740	-4.01	4.389	-6.423	2.17		
花岗闪长岩	0.9029	10.68	6.569	8.570	-3.93	4.375	-6.593	2.21		
英(云)闪(长)岩	0.8853	10.47	6.541	8.251	-3.78	4.347	-6.912	2.30		
闪长岩	0.8672	10.26	6.509	7.926	-3.63	4.315	-7.237	2.39		
安山岩	0.8695	10.29	6.513	7.967	-3.65	4.319	-7.196	2.38		
正长岩	0.8915	10.55	6.551	8.363	-3.83	4.357	-6.800	2.27		
粗安岩	0.8761	10.36	6.525	8.085	-3.70	4.331	-7.078	2.35		
辉长岩	0.8234	9.74	6.417	7.160	-3.27	4.223	-8.003	2.59		
玄武岩	0.8227	9.73	6.416	7.148	-3.26	4.222	-8.015	2.60		
拉斑玄武岩	0.8184	9.68	6.406	7.074	-3.23	4.212	-8.089	2.62		
霞石岩	0.7887	9.33	6.331	6.572	-3.00	4.137	-8.591	2.75		
碱玄岩	0.8229	9.73	6.416	7.151	-3.27	4.222	-8.012	2.60		
斜长岩	0.8474	10.03	6.470	7.577	-3.47	4.276	-7.586	2.48		
辉岩	0.7686	9.09	6.275	6.224	-2.84	4.081	-8.921	2.83		
橄辉岩	0.7311	8.65	6.158	5.825	-2.56	3.964	-9.528	2.98		
纯橄岩	0.6975	8.25	6.041	5.113	-2.31	3.847	-10.050	3.11		

$$10^3 \ln \beta = A \times 10^6 / T^2 + B \times 10^3 / T + C \quad (6)$$

此时由全岩 I-¹⁸O 值计算岩石氧同位素因子时,需要考虑低温校正 (Zheng, 1991), 即:

$$10^3 \ln \beta_{\text{岩石}} = D \times I - ^{18}\text{O}_{\text{岩石}} \times 10^3 \ln \beta_{\text{石英}} \quad (7)$$

式中 $D = \exp [\Delta E \times (1 - I - ^{18}\text{O}_{\text{岩石}}) / RT]$, 其中 $\Delta E = 1 \text{kJ}$ 。这时采用 Zheng (1993) 给出的 $10^3 \ln \beta_{\text{石英}}$ 值: $10^3 \ln \beta_{\text{石英}} = 6.673 \times 10^6 / T^2 + 10.398 \times 10^3 / T - 4.78$ 。将方程(7)在 1/T 空间进行二次多项式拟合,表述为方程(6)的形式。根据得到的 $10^3 \ln \beta_{\text{岩石}}$ 数据计算出不同岩浆岩与水之间的氧同位素分馏方程:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{岩石-水}} = 10^3 \ln \beta_{\text{岩石}} - 10^3 \ln \beta_{\text{水}} + 10^3 \ln \beta_{\text{岩石-水}} \quad (8)$$

式中 $10^3 \ln \beta_{\text{水}} = 2.194 \times 10^6 / T^2 + 15.163 \times 10^3 / T - 4.72$ (Zheng, 1993); $10^3 \ln \beta_{\text{岩石-水}}$ 为岩石-水相互作用因子 (Zheng, 1993), $10^3 \ln \beta_{\text{水}} = 1.767 \times (2 \times I - ^{18}\text{O}_{\text{岩石}} - 1)$ 。

3 结果

本文计算了不同类型岩浆岩(包括酸性、中性、基性和超基性岩)中常见侵入岩和喷出岩的 I-¹⁸O 指标、全岩氧同位素分馏因子、全岩与水之间和斑晶与基质(全岩)之间的氧同位素分馏系数(表 1 数据为全岩化学成分,因此计算的基质 I-¹⁸O 指标应为全岩值,即基质中含有斑晶)。按 CIPW 方法计算得到的标准矿物列于表 2,按标准矿物和归一化化学成分计算的全岩 I-¹⁸O 值、 $10^3 \ln \beta_{\text{岩石}} (>1000\text{K})$ 、 $10^3 \ln \beta_{\text{岩石}} (0 \sim 1200^\circ\text{C})$ 和 $10^3 \ln \alpha_{\text{岩石-水}}$ 分别列于表 5 和表 6,常见喷出岩中可能的斑晶-基质体系氧同位素分馏系数列于表 7 和表 8。图 1 和图 2 分别标绘了常见喷出岩中和某些岩石-水体系斑晶-基质体系的氧同位素分馏系数与温度之间的函数关系。

表6 按归一化化学成分计算的岩浆岩 I-¹⁸O 及其岩石-水分馏方程

Table 6 Oxygen isotopic indices for common magmatic rocks and oxygen isotope fractionations between rocks and water calculated by normalized chemical composition

岩石名称	I- ¹⁸ O	$10^3 \ln \beta_{\text{全岩}} (>1000\text{K})$			$10^3 \ln \beta_{\text{全岩}} (0 \sim 1200\text{C})$			$10^3 \ln \beta_{\text{岩石-水}} (0 \sim 1200\text{C})$		
		A	A	B	C	A	B	C		
霞石正长岩	0.8749	10.35	6.523	8.064	-3.69	4.329	-7.099	2.32		
异霞石正长岩	0.8543	10.11	6.484	7.698	-3.52	4.290	-7.465	2.42		
花岗岩	0.9282	10.98	6.605	9.036	-4.15	4.411	-6.127	2.07		
流纹岩	0.9348	11.06	6.613	9.158	-4.20	4.419	-6.005	2.04		
石英二长岩	0.9183	10.86	6.592	8.853	-4.06	4.398	-6.311	2.12		
花岗闪长岩	0.9099	10.76	6.579	8.687	-3.98	4.385	-6.476	2.16		
英(云)闪(长)岩	0.8915	10.55	6.551	8.363	-3.83	4.357	-6.800	2.25		
闪长岩	0.8736	10.33	6.521	8.041	-3.68	4.327	-7.122	2.33		
安山岩	0.8760	10.36	6.525	8.084	-3.70	4.331	-7.079	2.32		
正长岩	0.8964	10.60	6.559	8.452	-3.87	4.365	-6.711	2.22		
粗安岩	0.8797	10.41	6.531	8.150	-3.73	4.337	-7.013	2.30		
辉长岩	0.8315	9.84	6.436	7.300	-3.34	4.242	-7.863	2.53		
玄武岩	0.8287	9.80	6.429	7.251	-3.31	4.235	-7.912	2.54		
拉斑玄武岩	0.8264	9.78	6.424	7.212	-3.29	4.230	-7.951	2.55		
霞石岩	0.7792	9.22	6.305	6.414	-2.92	4.111	-8.749	2.75		
碱玄岩	0.8259	9.77	6.423	7.203	-3.29	4.229	-7.960	2.55		
斜长岩	0.8625	10.20	6.500	7.843	-3.59	4.306	-7.320	2.39		
辉岩	0.7687	9.09	6.275	6.241	-2.84	4.081	-8.922	2.80		
橄辉岩	0.7322	8.66	6.162	5.652	-2.56	3.968	-9.511	2.95		
纯橄辉岩	0.7004	8.29	6.051	5.157	-2.33	3.857	-10.006	3.07		

表7 按标准矿物计算的斑晶-岩石氧同位素分馏方程($10^3 \ln \alpha_{\text{斑晶-岩石}} = A \times 10^6 / T^2$)

Table 7 Oxygen isotope fractionation in phenocryst-lava systems calculated by normative minerals

 $(10^3 \ln \alpha_{\text{phenocryst-lava}} = A \times 10^6 / T^2)$

岩石名称	Q	Or	Ab	An	Ne	Ac	Di	Hy	Ol	Mt	Il	Ap
流纹岩	0.86	-0.23	-0.15	-1.18	/	/	/	/	/	-4.58	-4.90	-0.91
安山岩	/	0.45	0.53	-0.49	/	-0.22	-1.23	-1.03	/	-3.89	-4.22	-0.23
粗安岩	/	0.37	0.46	-0.57	/	-0.30	-1.30	-1.11	/	-3.97	-4.29	-0.31
玄武岩	/	1.00	1.09	0.06	/	0.34	-0.67	-0.48	-1.70	-3.34	-3.66	0.32
拉斑玄武岩	/	1.05	1.14	0.11	/	0.39	-0.62	-0.43	-1.65	-3.29	-3.61	0.37
霞石岩	/	1.41	/	/	0.44	0.74	-0.27	-0.08	/	-2.94	-3.26	0.73
碱玄岩	/	1.00	1.09	0.06	0.03	/	-0.67	/	-1.70	-3.34	-3.66	0.32

表8 按归一化化学成分计算的斑晶-岩石氧同位素分馏方程($10^3 \ln \alpha_{\text{斑晶-岩石}} = A \times 10^6 / T^2$)

Table 8 Oxygen isotope fractionation in phenocryst-lava systems calculated by chemical composition

 $(10^3 \ln \alpha_{\text{phenocryst-lava}} = A \times 10^6 / T^2)$

岩石名称	Q	Or	Ab	An	Ne	Ac	Di	Hy	Ol	Mt	Il	Ap
流纹岩	0.77	-0.32	-0.24	-1.26	/	/	/	/	/	-4.67	-4.99	-1.00
安山岩	/	0.37	0.46	-0.57	/	-0.29	-1.30	-1.11	/	-3.97	-4.29	-0.31
粗安岩	/	0.33	0.41	-0.61	/	-0.34	-1.34	-1.15	/	-4.01	-4.34	-0.35
玄武岩	/	0.93	1.02	-0.01	/	0.27	-0.74	-0.55	-1.77	-3.41	-3.73	0.25
拉斑玄武岩	/	0.96	1.04	0.02	/	0.29	-0.72	-0.52	-1.74	-3.38	-3.71	0.28
霞石岩	/	1.52	/	/	0.55	0.85	-0.16	0.03	/	-2.83	-3.15	0.84
碱玄岩	/	0.96	1.05	0.02	-0.01	/	-0.71	/	-1.74	-3.38	-3.70	0.28

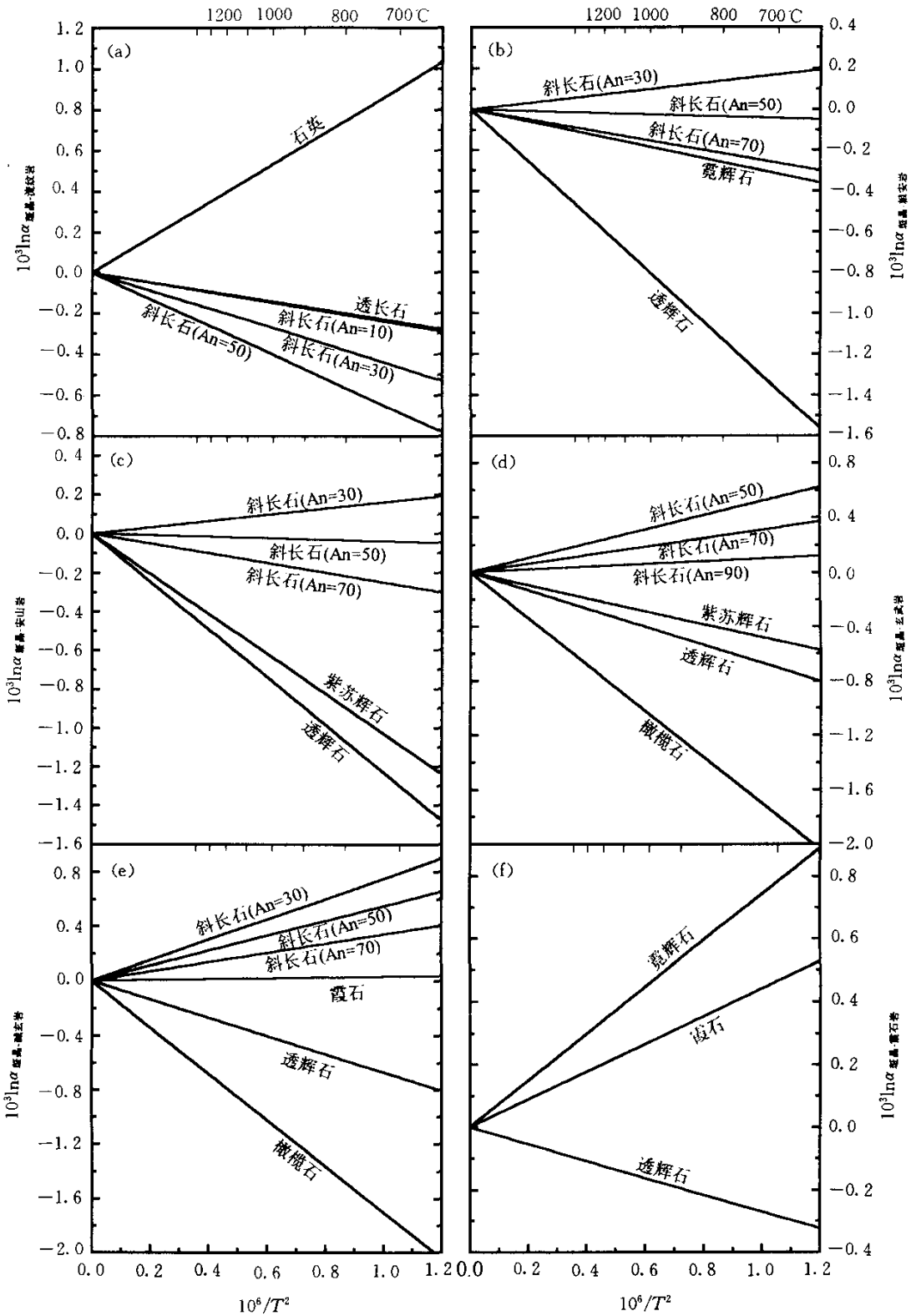


图1 理论计算的斑晶与岩石之间的氧同位素分馏

Fig. 1 Theoretically calculated oxygen isotope fractionations between phenocryst and lava

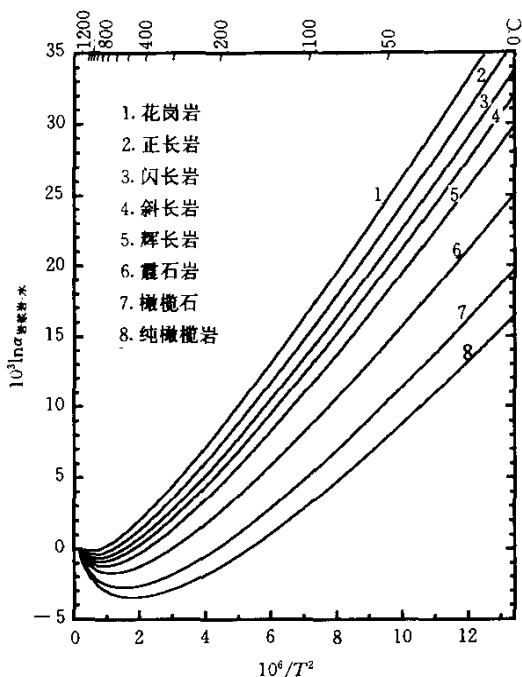


图2 理论计算的常见岩浆岩与水之间的氧同位素分馏
Fig. 2 Theoretically calculated oxygen isotope fractionations between common magmatic rocks and water

4 讨论

4.1 不同方法计算的岩石 I-18O 关系

本文分别采用两种方法（按标准矿物和化学成分）计算了岩浆岩的 I-18O 值，理论上二者得到的结果应该一致。实际上如图3所示，按两种方法计算的 I-18O 值非常靠近斜率为1的直线，表明其计算结果在误差范围内完全一致。这表明，组成矿物和化学成分的氧同位素特点都能够充分表征岩浆岩的氧同位素特征。事实上，在按化学成分计算的过程中也考虑到了某些化学成分在实际矿物中的结构特点（见上文）。

为了简化计算步骤，计算中采取了一些近似，这些近似所产生的误差本身是非常小的。首先，在按标准矿物计算过程中，用 CIPW 方法计算的标准矿物并不能完全代表岩石中的实际矿物（如标准矿物中没有含水矿物），用辉石和橄榄石中的 Mg/Fe 比值以全岩的 Mg/Fe 比值来代替也只是一种近似，磷灰石和方解石的 I-18O 值分别取 0.85 和 0.95 (Zheng, 1996; 郑永飞等, 1997b)。磷灰石和方解石隶属于另一系列，即以方解石为参考矿物；而相同条件下方解石相对于石英亏损 18O，所以对磷灰石和方解石 I-18O 值做了相应的调整。按 CIPW 方法计算的标准矿物可以近似地代替岩石中的实际矿物，顽火辉石与铁辉石、镁橄榄石和铁橄榄石之间的 I-18O 值相差较小，磷灰石和方解石在岩浆岩中也只不过是副矿物，所以这些简化和近似处理并不会给最终的岩石

I-18O 值计算造成较大的误差。其次，在按化学成分计算时，某一种阳离子在不同矿物中可能有不同的配位数（如 K+ 在钾长石中为 10 次配位，在白榴石中为 6 次配位，而在霞石中为 9 次配位），但我们只取其某一配位来计算，并在归一化化学成分时去掉了挥发分（如 CO2、H2O 等）。氧化物 I-18O 值因阳离子配位数的不同也有差异，但我们取阳离子的最常见配位数来计算，且大多数阳离子在常见矿物中的配位数是相同的（如 Fe2+ 和 Mg2+ 在辉石和橄榄石中皆为 6 次配位），挥发分含量很小，所以这些近似处理对最终结果的影响是非常小的。

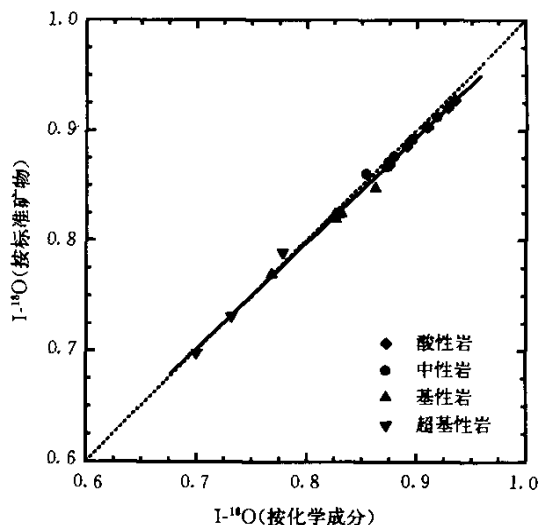


图3 按标准矿物和化学成分计算的氧同位素指标 I-18O 之比较
Fig. 3 Comparison of oxygen isotope indices calculated from normative minerals with those from petrochemistry

鉴于按两种方法计算的结果在计算误差范围内完全一致，因此在下述比较的图中只标绘出了按标准矿物计算的结果。

4.2 I-18O 与 SiO2 之间关系

理论上讲，随 SiO2 含量增加，全岩 I-18O 值应逐渐变大，因为 SiO2 富集 18O。图4中大致标绘这样一个趋势。这表明岩石酸度越大，愈富集 18O，这与 Zheng (1997a) 关于地球内部化学结构 18O 富集顺序的结论是一致的。然而，I-18O 值与 SiO2 含量之间并不呈简单的线性关系，因为除了 SiO2 之外，其它化学组分在不同类型的岩浆岩中也相差较大。对图4中的数据点进行二次多项式拟合，得到如下关系：

$$y = 0.0497 + 0.0230x - 1.518 \times 10^{-4}x^2 \quad (9)$$

式中 y 代表岩石 I-18O 值，x 代表 SiO2 (%) 含量。由式 (9) 可以近似计算 SiO2 (%) 含量在 35%~80% 之间的岩浆岩 I-18O 值。不难看出，SiO2 含量是岩浆岩 I-18O 值的主要控

制因素,但对不同的岩浆岩系列(如碱性岩系列,钙碱性岩系列),除了 SiO_2 含量的差别外,其它成分(如 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 和 Al_2O_3 等)含量的差别也是造成不同岩浆岩系列 I^{18}O 值差异的重要因素。

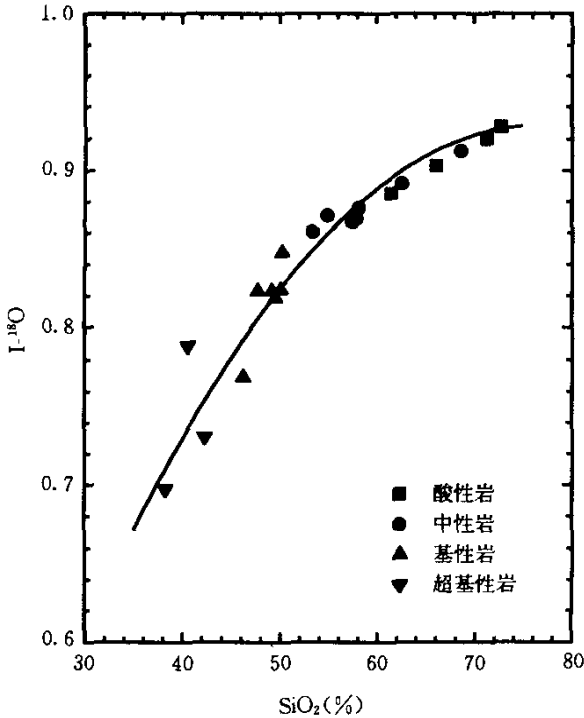


图4 岩浆岩氧同位素指标 I^{18}O 与 SiO_2 的关系

Fig. 4 Relationship between oxygen isotope indices and SiO_2 contents of the common magmatic rocks

如图1所示,随着温度的升高,岩浆岩与水之间的氧同位素分馏逐渐变小,且不同岩石-水体系的分馏差别也不断缩小。当温度无限增大时,岩石与水之间的分馏将趋近于零。进一步,随岩石基性程度的增加,岩石与水之间的分馏越来越小。所以在相同的温度条件下,岩浆岩-水体系的氧同位素分馏大小顺序为:酸性岩-水 > 中性岩-水 > 基性岩-水 > 超基性岩-水。

如图2所示以及表7和表8所列斑晶与基质(全岩)之间的氧同位素分馏方程,铁镁矿物相对于全岩而言一般亏损 ^{18}O ,而石英和长石等长英质矿物相对于全岩则富集 ^{18}O (相对于较为酸性的全岩也可能亏损 ^{18}O)。这是因为石英和长石等 SiO_2 含量高的矿物比含 SiO_2 低的铁镁矿物富集 ^{18}O ,从而也说明了在同等条件下 ^{18}O 的富集顺序为:酸性岩 > 中性岩 > 基性岩 > 超基性岩。上述结果不但在理论上是正确的,而且同在自然界的观察结果也是一致的(Taylor and Epstein, 1962; Garlick, 1966; Taylor, 1968; Anderson *et al.*, 1971)。

4.3 与已知数据的比较

为了验证本文计算的准确性,将计算的结果与已有的实验校准或经验估计数据进行对比发现,已有的数据与本文理论计算的结果在实验误差范围内吻合得较好,这充分证明了增量方法本身的有效性,同时也表明本文计算的结果是准确的。

4.3.1 岩石-水

利用同位素部分交换技术, Cole *et al.* (1987, 1992) 先后测定了蚀变玄武岩-水体系在 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 条件下、蚀变花岗片麻岩-水体系和蚀变黑云母石英二长岩-水体系在 $170^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 条件下的氧同位素分馏。其中前者与 Mottl (1983) 和 Reed (1983) 计算的结果吻合得很好, 而比 Bowers and Taylor (1985) 计算的新鲜玄武岩与水之间的分馏结果明显偏大。将本文计算的结果与之进行比较(图5和图6), 发现蚀变玄武岩-水体系分馏与本文理论计算的新鲜玄武岩-水体系的氧同位素分馏差别较大, 但与 Zheng (1993) 计算的斜长石($\text{An}=30$)-水体系结果基本一致。而蚀变花岗片麻岩-水和蚀变黑云母石英二长岩-水体系实测分馏与本文理论计算结果吻合得很好(计算时分别用花岗岩和石英二长岩

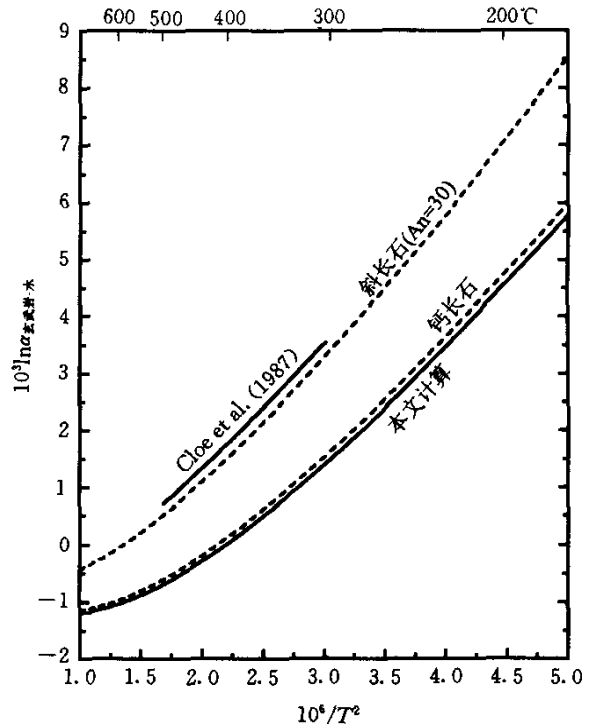


图5 理论计算的玄武岩-水体系氧同位素分馏与已知的热液实验校准相比较

图中同时标出了斜长石($\text{An}=30$)和钙长石与水之间的理论分馏
Fig. 5 Comparison of oxygen isotope fractionations between basalt and water calculated theoretically with those from experimental measurements

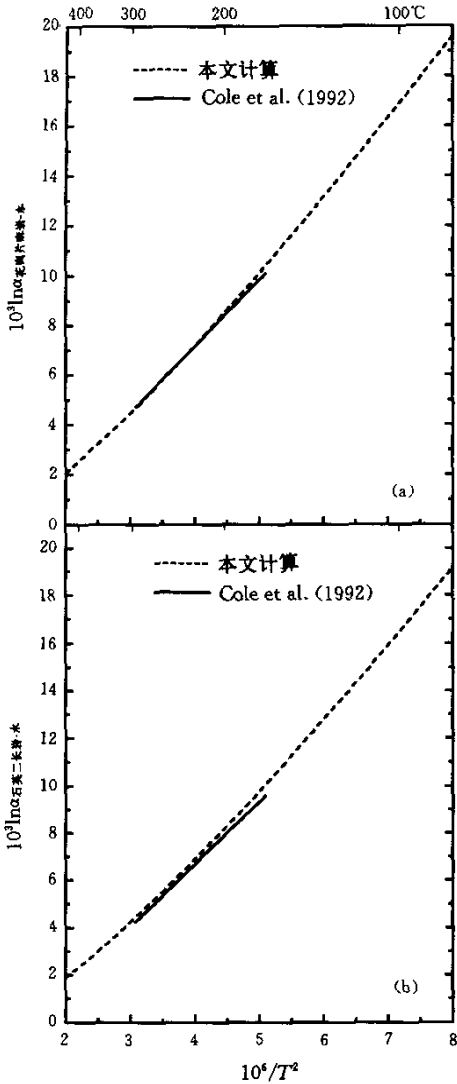


图6 理论计算的花岗岩-水体系氧同位素分馏与热液实验相比较
 Fig. 6 Comparison of oxygen isotope fractionations between granite and water calculated theoretically with experimental data

代替)。这表明，玄武岩蚀变后的氧同位素组成已显著不同于新鲜原岩，而花岗片麻岩和黑云母石英二长岩蚀变后氧同位素组成改变不大。

事实上，在 Cole et al. (1987) 的水-岩交换实验中，氧同位素在较低温度下 (300°C) 远未达到平衡，并正如作者所言，在用 Northrop-Clayton (1966) 方法确定氧同位素平衡分馏值 (ΔR_w) 时存在较大的不确定性。水-岩相互作用的结果产生了大量的蚀变矿物 (如蒙脱石、方沸石和钠长石等)，且不同条件下蚀变矿物组合是不同的。这样热液交换实验测

定的氧同位素分馏并不是岩石与纯水之间的分馏，而是蚀变岩石与水溶液之间的分馏。在高温下溶解组分对水的振动频率的影响尚未很好的理解，这样分馏机理也就不太清楚 (郑永飞等, 1998)。因此，实验测定的结果与理论计算的新鲜玄武岩与纯水之间的差异是不足为奇的，而实际上 Cole et al. (1987) 的实验结果也比 Bowers and Taylor (1985) 计算的新鲜玄武岩与海水之间的分馏偏高，而后者与本文计算的结果近似 (未在图中标出)。这一结果表明，在盐度不大的情况下，主要是岩石的蚀变程度差别造成了实验测定与理论计算的偏差，而水溶液的影响是非常小的。

Cole et al. (1987, 1992) 认为，岩石与流体之间的氧同位素交换程度与温度、岩石粒度、水/岩比、交换时间和流体盐度等因素有关。氧同位素交换一般通过两个步骤进行，第一步通过表面反应 (矿物的溶解/重结晶) 使岩石与流体之间达到化学平衡，第二步则通过扩散作用逐步使氧同位素达到平衡，在第一步中的同位素交换明显比第二步快 (Cole et al., 1983; Gilletti, 1985)。由于岩石与流体之间的氧同位素交换程度受多方面因素的影响，所以岩石的蚀变程度和氧同位素交换程度与具体的地质环境有关。即使在相同的条件下，不同的岩石其氧同位素组成变化的快慢也是不同的。

Taylor (1968) 在研究格陵兰东部 Skaergaard 岩体时首先提出水-岩相互作用的概念，并据此建立了同位素交换的数学模型，这一新概念的提出无疑为研究岩浆岩的成因和演化开辟了新的篇章。在其数学模型中，为了定量确定水-岩相互作用的历史 (如流体的来源和体系水/岩比值)，必须用到岩石与水之间的氧同位素平衡分馏数据。然而由于这方面数据的缺乏，人们一直采用某种矿物-水体系的分馏来代替 (如斜长石 $An=30$ 与水)。如图 5 所示，Cole et al. (1987) 实验测定的蚀变玄武岩-水体系的分馏与斜长石 ($An=30$) -水体系的分馏是基本一致的。但不管怎样，这只是一种近似，且不同的岩石与水之间的分馏差别比较大，笼统地用几种矿物-水体系的分馏来代替岩石-水体系是不准确的。所以对待具体的岩石，应按观察或分析的实际矿物或化学成分来计算岩石与水之间的氧同位素分馏系数，这样才能符合实际情况。

4.3.2 斑晶-基质

Garlick (1966) 曾提出一个计算硅酸盐 $\delta^{18}O$ 值的公式 ($\delta^{18}O=KI+C$)，其中 I 为一个反映硅酸盐中 Si 和 Al 与其它阳离子相对比例的化学指标， K 与平衡温度有关， C 与单个矿物的同位素组成有关。这个关系成功地解释了常见的大陆侵入岩和喷出岩以及大洋火山岩中矿物和斑晶的 $\delta^{18}O$ 分布，并且得出的岩石形成温度也比较符合实际情况。这里 I 值只是一个纯化学指标，与矿物的晶体结构没有关系。但实际上氧同位素配分与矿物晶体结构有着密切的关系；再者 K 与温度的关系并不明确，只能用实验的方法确定某一温度下的 K 值，这些都极大地限制了该经验关系的有效性。

利用实际岩石中测定的矿物和岩石氧同位素数据，Kalamarides (1986) 经验估计了斑晶与玄武岩之间在 1250~

1450K 条件下和斑晶与拉斑玄武岩之间在 1200~1550K 条件下的氧同位素分馏。如图 7 所示,斜长石、辉石、橄榄石和铁钛氧化物 (50%的磁铁矿和 50%的钛铁矿) 与玄武岩之间在 1443K 下的氧同位素分馏分别为 0.3‰、-0.2‰、-0.6‰和 -1.9‰, 而本文按标准矿物理论计算的斜长石 (An=50)、紫苏辉石、铁橄榄石和铁钛氧化物 (其中磁铁矿按尖晶石结构计算) 与玄武岩之间在 1443K 时的分馏分别为 0.28‰、-0.23‰、-0.75‰和 -1.8‰。显然, 经验估计与

理论计算的结果在分析误差范围内吻合得较好, 其中铁钛氧化物中用尖晶石结构的磁铁矿计算 (Zheng, 1995) 更合乎实际。同时, 本文理论计算的结果也落在 Taylor (1968)、O'Neil and Adami (1970)、Anderson *et al.* (1971)、Clayton *et al.* (1971)、Epstein and Taylor (1971)、Muehlenbachs and Clayton (1972) 和 Kyser *et al.* (1981, 1982) 所报道的斑晶与基质之间氧同位素分馏变化范围之内, 且除斜长石之外, 其它均接近于平均值。

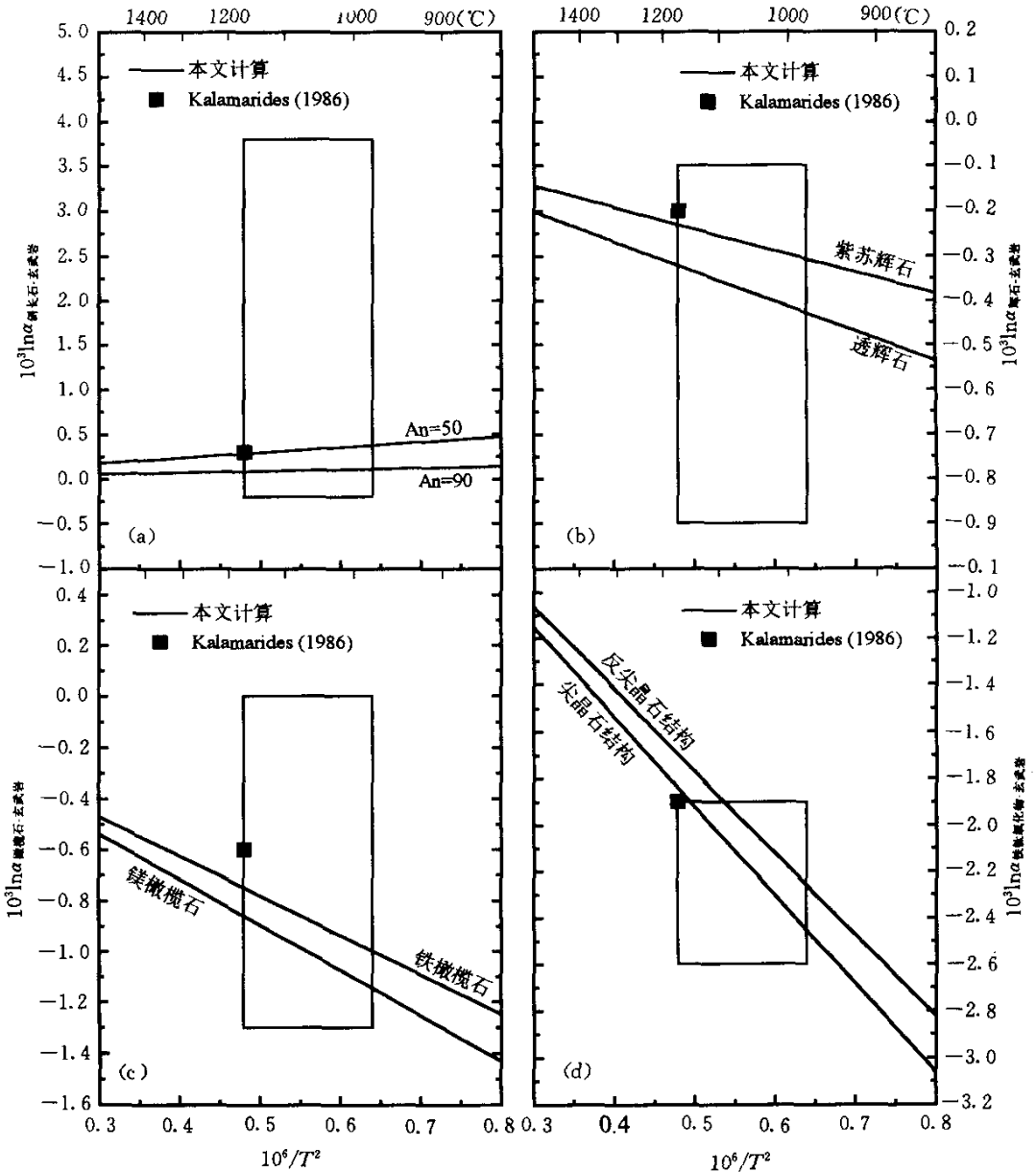


图 7 理论计算的斑晶-玄武岩氧同位素分馏与经验估计相比较 (图中方框由综合文献数据得到)

Fig. 7 Comparison of oxygen isotope fractionations between phenocryst and basaltic lava calculated theoretically with empirical data

如图 8 所示，对于斑晶与拉斑玄武岩之间的氧同位素分馏，Kalamarides (1986) 的经验估计与本文理论定量计算的结果也吻合得较好。其中对于斜长石，经验估计在低温下比本文计算的结果偏大，而在高温部分则落在 Zheng (1993) 计

算的斜长石 (An=50) 和斜长石 (An=90) 分馏线之间 (图 8a)；单斜辉石则是在低温部分理论计算值偏高，而在高温部分理论计算值偏低 (图 8b)；按铁橄榄石和尖晶石结构磁铁矿计算的结果更接近经验估计值 (图 8c 和 8d)。

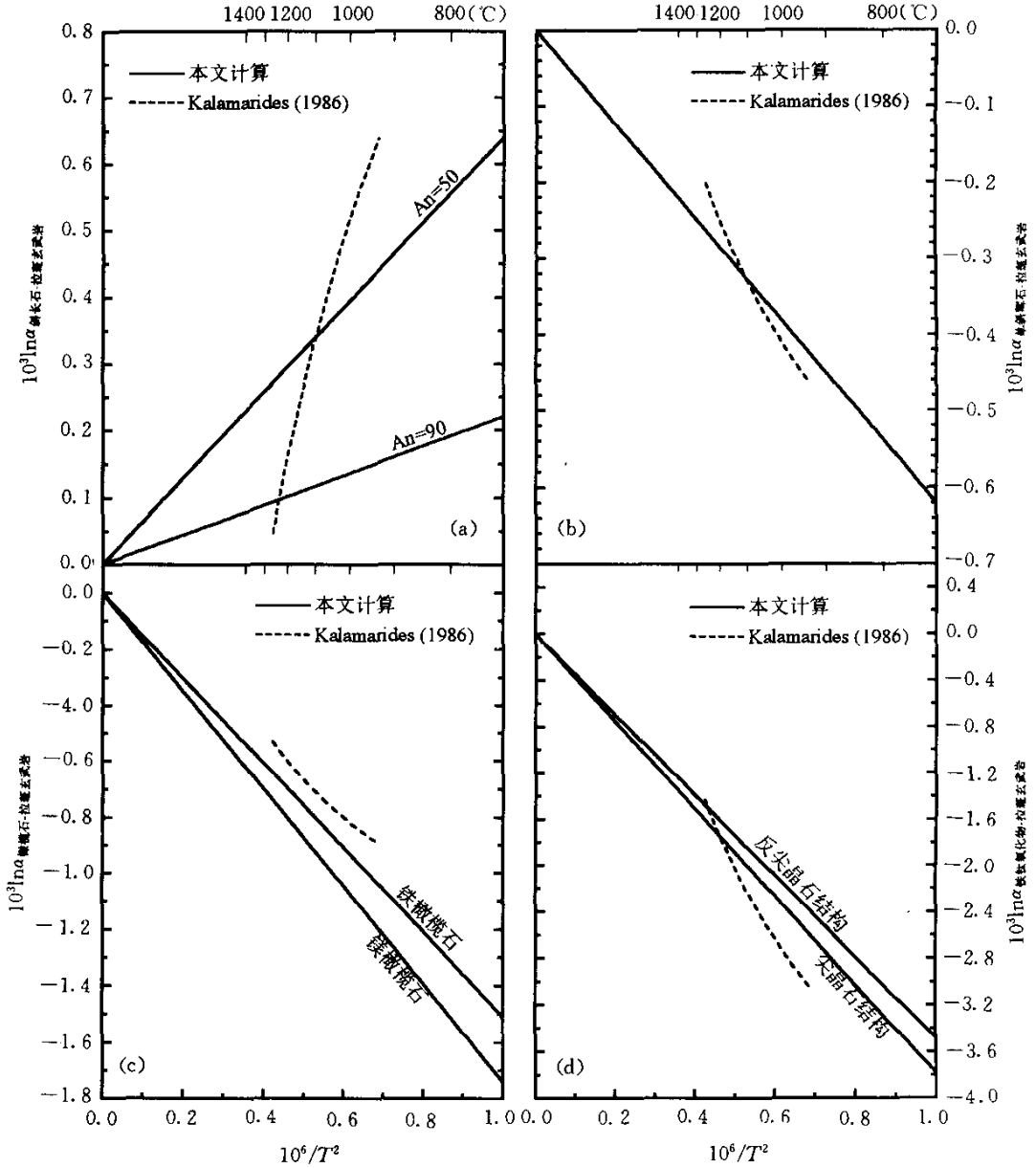


图 8 理论计算的斑晶-拉斑玄武岩氧同位素分馏与经验估计相比较

Fig. 8 Comparison of oxygen isotope fractionations between phenocryst and tholeiitic lava calculated theoretically with empirical data

正如 Kalamarides (1986) 所言，经验估算的结果依赖于所用矿物对之间的氧同位素分馏系数、通过相平衡得到的岩浆岩结晶温度、整个岩体的 $\delta^{18}O$ 值和岩石中矿物的模式含

量。这其中任何一个因素都可能对估计结果产生较大的影响，所以其不确定性是较大的。同时，象 Kiglapait 岩体那样完全出露于地表又保持氧同位素完全封闭且从岩浆结晶初

期到晚期 $\delta^{18}\text{O}$ 值基本保持不变的情形在自然界中是不多见的。

矿物与岩石的氧同位素数据是了解岩浆岩形成温度和冷却路径的重要手段之一。最常用的同位素地质测温方法是通过平衡矿物对或斑晶与基质之间的氧同位素数据计算出矿物或/和岩石的形成温度,而前提条件是已知矿物与矿物之间或斑晶与基质之间的氧同位素分馏方程。受扩散控制的退化阳离子或同位素交换再平衡的影响,由岩石学温度计确定的温度并不一定代表矿物和岩石的形成温度。若能通过其它途径得到矿物或/和岩石的形成温度,就有可能对亚固相条件下的氧同位素交换有更好的认识。

5 结论

本文分别按标准矿物和化学成分理论计算了常见岩浆岩的 I^{18}O 值、岩浆岩与水之间和常见喷出岩中斑晶-基质(全岩)体系氧同位素分馏系数。按两种不同方法计算的结果在误差范围内完全一致,且与已有的实验测定和经验估计结果吻合得较好,计算中所采取的某些简化和近似对最终的结果影响不大。随着岩浆岩酸度的增加,岩石 I^{18}O 值也逐渐增大(即岩石越酸性,愈富集 ^{18}O),但岩石 I^{18}O 值与 SiO_2 之间并不呈简单的线性关系。

本文计算所用到的每一种岩石化学数据是世界各地同种岩石的平均值,所以计算的结果带有一定的普遍性。但对于具体样品可以利用实测数据进行计算,这样会更符合实际情况。

致谢 对在数值计算和绘制图件过程中得到龚冰和王峥嵘的帮助表示感谢。

References

- Anderson A T, Clayton R N and Mayeda T K. 1971. Isotope geothermometry of mafic igneous rocks. *J. Geol.*, 79: 715~729
- Bowers T S and Taylor H P Jr. 1985. An integrated chemical and stable-isotope model of the origin of midocean ridge hot spring systems. *J. Geophys. Res.*, 90: 12, 583~12, 606.
- Chiba H, Chacko T, Clayton R N and Goldsmith J R. 1989. Oxygen isotope fractionations involving diopside, forsterite, magnetite, and calcite; Application to geothermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 53: 2985~2995
- Clayton R N, Onuma N and Mayeda TK. 1971. Oxygen isotope fractionation in Apollo 12 rocks and soils. *Proc. 2nd Lunar Sci. Conf.* 2: 1417~1420
- Clayton R N, O'Neil J R and Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys. Res.*, B77: 3057~3067
- Cole D R, Ohmoto H and Lasaga A C. 1983. Isotopic exchange in mineral-fluid systems. I. Theoretical evaluation of oxygen isotopic exchange accompanying surface reactions and diffusion. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 47: 1681~1693
- Cole D R, Mottl M J and Ohmoto H. 1987. Isotopic exchange in mineral-fluid systems. II. Oxygen and hydrogen isotopic investigation of the experimental basalt-seawater system. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 51: 1523~1538
- Cole D R, Ohmoto H and Jacobs G K. 1992. Isotopic exchange in mineral-fluid systems; III. Rates and mechanisms of oxygen isotope exchange in the system granite- $\text{H}_2\text{O} \pm \text{NaCl} \pm \text{KCl}$ at hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 56: 445~466
- Epstein S and Taylor H P Jr. 1971. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, D/H, and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in lunar samples. *Proc. 2nd Lunar Sci. Conf.* 2, 1421~1441
- Garlick G D. 1966. Oxygen isotopic fractionation in igneous rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1: 361~368
- Giletti B J. 1985. The nature of oxygen transport within minerals in the presence of hydrothermal water and the role of diffusion. *Chem. Geol.*, 53: 197~206
- Hattori K and Halas S. 1982. Calculation of oxygen isotope fractionation between uranium dioxide, uranium trioxide and water. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 46: 1863~1868
- Kalamarides R I. 1986. High-temperature oxygen isotope fractionation among the phases of the Kiglapait intrusion, Labrador, Canada. *Chem. Geol.*, 58: 303~310
- Kawabe I. 1979. Lattice dynamical aspect of oxygen isotope partition function ratios for alpha quartz. *Geochem. J.* 13: 57~67
- Kieffer S W. 1982. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals; 5. Applications to phase equilibria, isotopic fractionation, and high-pressure thermodynamic properties. *Rev. Geophys. Space Phys.* 20: 827~849
- Kyser T K, O'Neil J. R., and Carmichael I. S. E. 1981. Oxygen isotope thermometry of basic lavas and mantle nodules. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 77: 11~23
- Kyser T K, O'Neil J. R. and Carmichael I. S. E. 1982. Genetic relations among basic lavas and ultramafic nodules; evidence from oxygen isotope compositions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 81: 88~102
- Matsuhisa Y, Goldsmith J R and Clayton R N 1979. Oxygen isotopic fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 43: 1131~1140
- Matthews A, Goldsmith J R and Clayton R N. 1983. Oxygen isotope fractionations involving pyroxenes; The calibration of mineral-pair geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 47: 631~644
- Mottl M J. 1983. Metabasalts, axial hot springs, and the structure of hydrothermal systems at mid-ocean ridges. *Bull. Geol. Soc. Am.* 94, 161~180
- Muehlenbachs K and Clayton R N. 1972. Oxygen isotope studies of fresh and weathered submarine basalts. *Can. J. Sci.*, 9: 172~184
- Northrop D A and Clayton R N. 1966. Oxygen isotope fractionations in systems containing dolomite. *J. Geol.*, 74: 174~196
- O'Neil J R and Adami L H. 1970. Oxygen isotope analyses of selected Apollo II materials. *Proc. Apollo II Lunar Sci. Conf.* 2: 1425~1427
- O'Neil J R, Clayton R N and Mayeda T K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51: 5547~5558
- O'Neil J R and Taylor H P, Jr. 1967. The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. *Am. Mineral.*, 52: 1414~1437
- Qiu Jiangxiang. 1985. *Petrology of Magmatic Rocks*. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese)
- Reed M H. 1983. Seawater-basalt reaction and the origin of greenstones and related ore deposits. *Econ. Geol.*, 78: 466~485
- Schütze H. 1980. Der Isotopenindex-eine Inkrementenmethode zur

- näherungsweise Berechnung von Isotopenaustauschgleichgewichten zwischen kristallinen Substanzen. *Chem. Erde* 39: 321~334
- Shiro Y and Sakai H. 1972. Calculation of the reduced partition function ratios of α -, β -quartz and calcite. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 45: 2355~2359
- Taylor H P Jr. 1968. The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 19: 1~21
- Taylor H P Jr. and Epstein S. 1962. Relationships between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. Part. I. Principles and experimental results. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 73: 461~480
- Zheng Y-F. 1991. Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2299~2307
- Zheng Y-F. 1993. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 1079~1091
- Zheng Y-F. 1995. Oxygen isotope fractionation in magnetites: structural effect and oxygen inheritance. *Chem. Geol.* 121: 309~316
- Zheng Y-F. 1996. Oxygen isotope fractionations involving apatites: Application to palaeotemperature determination. *Chem. Geol.* 127: 177~187
- Zheng Y-F. 1997a. Prediction of high-temperature oxygen isotope fractionation factors between mantle minerals. *Phys. Chem. Minerals*, 24: 356~364
- Zheng Yongfei, Zhou Gentao and Gong Bing. 1997b. Theoretical study of oxygen isotope fractionation in carbonate minerals. *Geological Journal of China Universities*, 3 (3): 241~255 (in Chinese with English abstract)
- Zheng Yongfei, Li Yiliang and Zhou Gentao. 1998. Experimental studies of equilibrium oxygen isotope fractionation factors between phases at high temperatures and pressures. *Earth Science Frontiers*, 5 (1~2): 261~274 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献:

- 郑永飞, 周根陶和龚冰. 1997b. 碳酸盐矿物氧同位素分馏的理论研究. *高校地质学报*, 3(3):241~255
- 郑永飞, 李一良和周根陶. 1998. 物相之间氧同位素分馏的高温高压实验研究. *地学前缘*, 5(1~2):261~274
- 邱家骧. 1985. 岩浆岩岩石学, 北京: 地质出版社