

文章编号: 0254-5357(2013)06-0841-09

# 氧同位素在岩石成因研究的新进展

李铁军

(中国科学院矿产资源重点实验室, 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029)

**摘要:** 通过氧同位素分析可以对岩石的成因进行认识,使之成为岩石学研究的一个强有力工具。根据花岗岩的氧同位素高低可以判断其来源于变沉积岩还是变火成岩;对于一个复式岩体,如果不同期次岩石的氧同位素组成存在明显变化,可以有效地判断该岩浆在演化过程中存在不同来源物质的混染,因为岩浆从镁铁质成分向长英质成分的化学分异过程,不会引起明显的氧同位素分馏,分馏值一般不超过 0.3‰。氧同位素分析手段从常规  $\text{BrF}_5$  法,到激光探针  $\text{BrF}_5$  法,再到离子探针分析法,对岩石矿物样品从全熔分析到微区分析的发展,显示了它们的发展历程和各自的优势及应用范围。本文介绍了氧同位素的不同分析方法,以花岗岩(流纹岩)和变质岩的研究为例阐述了氧同位素分析技术的发展。苏州花岗岩利用全岩和造岩矿物常规氧同位素分析方法得出其为低  $\delta^{18}\text{O}$  和正常  $\delta^{18}\text{O}$  岩浆成因的不同认识,近年通过锆石激光氧同位素分析技术,获得岩浆锆石的  $\delta^{18}\text{O}$  平均为 4.92‰,证实其来源于壳源的低  $\delta^{18}\text{O}$  岩浆。类似地,利用全岩和造岩矿物常规氧同位素分析方法得出的观点难以解释美国黄石高原低  $\delta^{18}\text{O}$  流纹岩中矿物颗粒间和颗粒内部的氧同位素变化,该氧同位素变化只能通过离子探针矿物微区原位分析得出。在变质岩研究方面,通过激光探针氧同位素分析,人们普遍认为苏鲁造山带变质岩极负的  $\delta^{18}\text{O}$  值是在新元古代原岩形成时获得的,但是最新的离子探针锆石原位氧同位素分析表明苏鲁造山带变质岩极负的  $\delta^{18}\text{O}$  主要是在三叠纪超高压变质作用过程中获得的。今后单颗粒矿物尺度上的氧同位素组成分布规律将是氧同位素研究的发展方向。

**关键词:** 氧同位素; 分析方法进展; 花岗岩; 变质岩; 成因认识

**中图分类号:** O625.1; P588.121; P588.3      **文献标识码:** A



氧是地球中最丰富的元素,是矿物和岩石的主要组成成分。利用矿物和岩石的氧同位素组成可以对矿物和岩石形成的条件和机制、岩浆的来源、岩浆的产生和演化以及岩浆与围岩的相互作用等进行研究。氧同位素分析是岩石学研究的一个强有力的工具<sup>[1-2]</sup>。

地质样品的氧同位素组成通常以样品的氧同位素比值相对标准平均大洋水的千分差来描述:

$$\delta^{18}\text{O} = [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{样品}} / ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{标准}} - 1] \times 1000\text{‰}$$

地球上不同类型的岩石具有不同的氧同位素组成。总体上,沉积岩表现出最高的  $\delta^{18}\text{O}$  (可达 32‰),岩浆岩最低(约 5‰),变质岩通常介于二者

之间(见图 1),因此通过氧同位素可以对岩石的成因进行认识。例如:I 和 S 花岗岩由于分别来源于变火成岩和变沉积岩,由于变火成岩和变沉积岩的氧同位素明显不同,因此根据花岗岩的氧同位素组成的高低,可以判断花岗岩的大致来源。例如,胶东半岛在大地构造位置上处于华北克拉通和苏鲁造山带的结合部位,苏鲁造山带中的变质岩中锆石具有低于地幔锆石的  $\delta^{18}\text{O}$ ,而华北克拉通前寒武纪变质岩则具有高于地幔锆石的  $\delta^{18}\text{O}$ ,前人通过对胶北地体中的玲珑花岗岩中的锆石进行氧同位素研究,发现具有三叠纪和新元古代继承锆石的花岗岩样品中的岩浆锆石具有低的  $\delta^{18}\text{O}$ ,具有太古代继承锆石的

收稿日期: 2013-06-03; 接受日期: 2013-06-21

基金项目: 中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(2011001)

作者简介: 李铁军,工程师,从事稳定同位素地球化学分析与研究。E-mail: litj@mail.iggcas.ac.cn。

花岗岩样品中的岩浆锆石具有高的  $\delta^{18}\text{O}$ , 认为它们分别来源于俯冲扬子陆壳和华北克拉通下地壳的部分熔融<sup>[3]</sup>。对于岩浆岩而言, 岩浆从镁铁质成分向长英质成分的化学分异过程, 不会引起明显的氧同位素分馏, 分馏值一般不超过 0.3‰<sup>[4-5]</sup>, 因此, 氧同位素可以有效地判断岩浆演化过程中是否存在不同来源物质的混染。

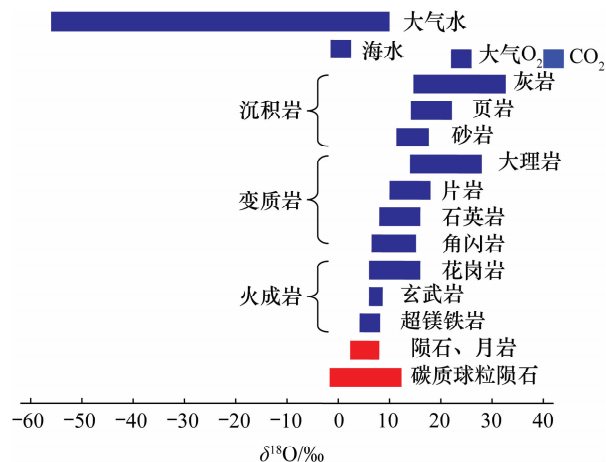


图1 不同类型岩石的氧同位素组成

Fig. 1 Oxygen isotopic compositions of different types of rocks

氧同位素研究随着分析技术的发展而逐渐深入。早期人们主要是对全岩以及主要造岩矿物进行氧同位素研究, 采用的是常规  $\text{BrF}_5$  法对全岩或主要造岩矿物的粉末进行氧同位素测定。然而, 不同造岩矿物间受后期热液等作用的影响程度不同, 全岩氧同位素在很多情况下难以反映岩浆的真实氧同位素组成。随着锆石 U-Pb 定年技术的发展, 人们发现作为副矿物的锆石存在于绝大多数岩石中。研究表明锆石中氧同位素的封闭温度极高, 相对于其他造岩矿物其氧同位素扩散速率极低, 在麻粒岩相和亚固相热液条件下能保存其原始氧同位素组成<sup>[6]</sup>, 因此锆石可以作为氧同位素研究的理想对象。传统的氧同位素分析在分析石榴石、锆石等难熔矿物时需较高温度和较长时间的熔样, 从而容易引起高温下的同位素分馏, 影响了测定结果的准确性, 近些年发展起来的激光探针氧同位素技术有效地解决了这一难题。锆石阴极发光照相显示, 在很多情况下, 锆石具有核边结构, 核部和核边部具有不同的成因, 而激光探针  $\text{BrF}_5$  法采用的是全熔技术, 不能有效分开不同的部位。而最新的离子探针分析技术可以实现矿物不同部位的微区原位氧同位素分析。

本文首先简要介绍了氧同位素的不同分析方法, 然后以花岗岩和变质岩的研究为例说明随着氧同位素分析技术的发展, 人们的认识也不断加深, 一些先前的认识得到了修正。例如, 苏州花岗岩利用全岩和造岩矿物常规氧同位素分析方法曾得出其为正常  $\delta^{18}\text{O}$  岩浆的成因, 近年通过锆石激光氧同位素分析技术, 认为其为来源于壳源的低  $\delta^{18}\text{O}$  岩浆成因。利用常规氧同位素分析, 人们认为美国黄石流纹岩  $^{18}\text{O}$  亏损是由于雨水的直接注入并与岩浆发生同位素交换而形成的, 而离子探针技术对矿物微区进行的氧同位素分析结果表明, 破火山口垮塌造成已经由于热液蚀变而亏损  $^{18}\text{O}$  的早期火山岩重熔是导致黄石高原发育低  $\delta^{18}\text{O}$  岩浆的原因。对于苏鲁造山带变质岩, 通过激光探针氧同位素分析, 人们普遍认为其极负的  $\delta^{18}\text{O}$  值是在新元古代原岩形成时获得的, 但是最新的离子探针锆石原位氧同位素分析表明其极负的  $\delta^{18}\text{O}$  主要是在三叠纪超高压变质作用过程中获得的。

## 1 氧同位素分析方法

### 1.1 常规 $\text{BrF}_5$ 法

针对全岩和单矿物氧同位素分析的常规  $\text{BrF}_5$  法, 建立于 20 世纪 60 年代<sup>[7]</sup>, 之后又得到了不断完善。目前的气样制备系统, 从试剂纯化、控温、冷却, 到气样纯化、转换、收集, 以及真空获得、测量, 均采用了最新技术加以改进, 从而降低了本底, 提高了数据精度和实验效率。方法是: 将提纯好的样品研磨至 0.074 mm (200 目), 各称取 8 ~ 10 mg, 置于 105℃ 烘箱中去气 4 h。将预抽真空的反应器 (10 个) 引入 0.12 MPa 的氩气后, 逐一打开, 分别加入已烘干的样品后封闭。对反应器抽真空并加热 200℃ 去气约 2 h。当系统真空达到  $5 \times 10^{-3}$  Pa 后, 将计算量 5 倍的  $\text{BrF}_5$  引入各反应器, 控温一定的时间 (视不同矿物, 给定温度及时间的匹配) 氟化<sup>[8]</sup>。反应结束后, 逐一将各反应器的生成物引入液氮分离冷阱。分离出的氧气引入 KBr 热阱, 吸收微量残留的  $\text{BrF}_5$ , 再过第二道液氮冷阱纯化。纯化后的氧气徐徐引入 700℃ 的碳炉, 转换为  $\text{CO}_2$  并将其冷冻于碳炉底部<sup>[9]</sup>。该  $\text{CO}_2$  经水浴汽化, 测其产额后分别收入对应的样品管中。该方法不仅可对硅酸盐、氧化物进行氧同位素制备, 还可实现硫酸盐、磷酸盐的氧同位素制备<sup>[10-12]</sup>, 以及硅藻氧同位素分步氟化的氧同位素制备<sup>[13-15]</sup>。制备好的气样, 经双路进样系统导入气体同位素质谱仪, 与参考气比测。

肖益林和郑永飞<sup>[16]</sup>以及肖益林等<sup>[17]</sup>总结了常规氧同位素分析方法在实际应用中存在以下几方面的缺点:①分析时所需样品的量较多(一般均需5~15 mg)。②空间分辨率很低,因而不可能在特定的空间位置上作特定的分析。③对于某些难熔矿物(如石榴石、蓝晶石、橄榄石等),常规氧同位素分析需较高温度和较长时间的熔样,从而容易引起高温下的同位素分馏,影响测定结果的准确性。④常规方法采用外部加热“弹”的技术,很容易导致NiF<sub>2</sub>的产生,极大地影响了样品同位素组成的测定。

### 1.2 激光探针 BrF<sub>5</sub>法

微区分析是同位素测试发展的重要方向。激光探针氧同位素分析方法是同位素微区分析的重要手段<sup>[16-18]</sup>。近年来的研究表明,相对于其他矿物,锆石较高的稳定性更有利于岩浆氧同位素初始组成的保存<sup>[19-21]</sup>。但用常规的BrF<sub>5</sub>法分析锆石氧同位素存在较大的难度。其一,常规BrF<sub>5</sub>法氧同位素分析通常需要较大的样品量(10 mg左右),而锆石等副矿物高纯度单矿物分选往往难以满足这样大的样品量。其二,常规镍反应管外加热真空制样系统的反应温度一般低于700℃,由于锆石属难熔矿物,因此常规BrF<sub>5</sub>法难以完全提取锆石中所含的氧,并有可能造成氧同位素人为分馏,这极大地阻碍了利用锆石氧同位素组成示踪源区物质来源的研究。近些年发展起来的激光探针技术能够有效地解决上述技术难题<sup>[22-23]</sup>。

激光探针BrF<sub>5</sub>法是由BrF<sub>5</sub>供给装置、激光熔样装置等组成的真空系统实现工作气体(氧气)的制取,并与质谱仪在线联机<sup>[24]</sup>,与参考气比测(见图2)。激光氟化法不仅大幅提高了工作效率,还可

使样品用量降低到微克量级,可同时得到样品的δ<sup>18</sup>O和δ<sup>17</sup>O值<sup>[25]</sup>(δ<sup>17</sup>O值对陨石等特殊样品以及环境学样品的分析具有意义),对难熔矿物(如石榴石、橄榄石等)可完全氟化,得到满意的分析结果<sup>[26]</sup>。也可在某些矿物切片上进行精细的原位分析<sup>[27]</sup>,以提高分析速度和空间分辨率。

实验时将具有42个靶位的镍样品盘置于熔样池底部,熔样池上口由氟化钡晶体窗密封。熔样池通过阀门与真空系统连接,其底部设加热片,对样品加热150℃抽真空去气至3×10<sup>-3</sup> Pa以上。在预抽真空的熔样池内引入计算量5倍的BrF<sub>5</sub>气体,由置于熔样池上方的激光器定位系统引导定位。调整激光器功率,对某一样品高温氟化,同时利用成像系统监测反应进程<sup>[26]</sup>。待某一样品完全反应后,将生成物引入真空系统,由液氮冷阱分离出氧气。氧气被引入KBr热阱,吸收微量残留的BrF<sub>5</sub>并过第二道液氮冷阱纯化。该气样经分子筛冷阱吸收、纯化,测量其产额后,再引入与质谱仪联机的微量进样器中,导入质谱仪与参考气比测。

与常规BrF<sub>5</sub>法相比,激光探针所需样品量可降低1~2个数量级,这使得通过锆石等难熔副矿物人工重砂分选技术就能很容易满足氧同位素分析对高纯度单矿物样品量的需求。其次,激光探针能够在瞬间达到非常高的温度(>2000 K),使锆石等难熔副矿物的氧同位素组成测定成为一项省时快捷的常用分析手段,能做到与质谱连线进行数据实时测定。

### 1.3 离子探针分析技术

离子探针分析方法的出现,使人们对岩石成因等科学问题的认识正逐渐加深<sup>[28]</sup>。锆石阴极发光

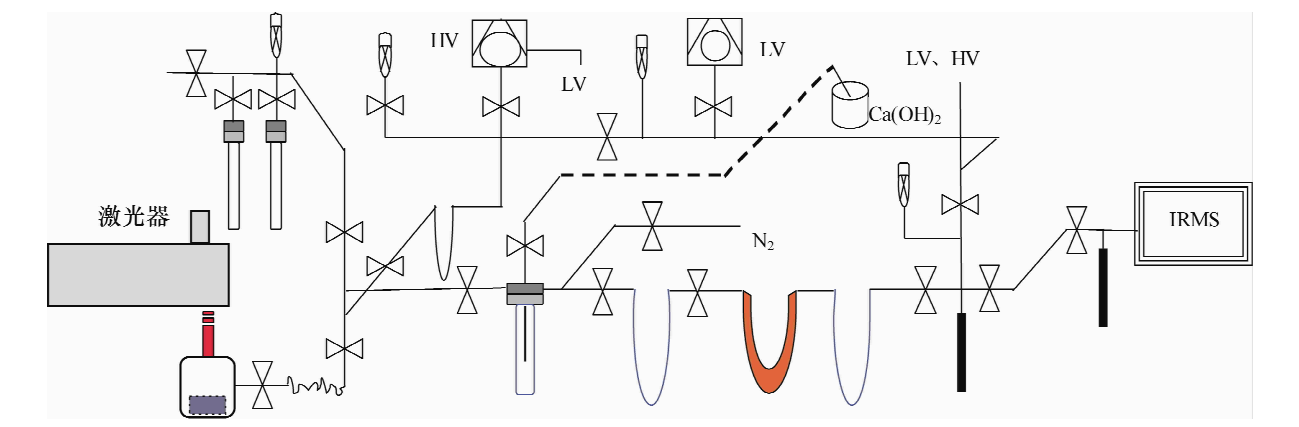


图2 激光探针BrF<sub>5</sub>法氧同位素实验系统

Fig. 2 The sample preparation system of laser BrF<sub>5</sub> oxygen isotope technique  
HV—高真空, LV—低真空。



照相显示,在很多情况下,锆石具有核边结构,核部和核边部具有不同的成因,因此在氧同位素上可能明显不同,而激光探针  $\text{BrF}_5$  法采用的是全熔技术,不能有效分开不同的部位。近年来引进的 Cameca IMS-1280 型双离子源多接收器二次离子质谱仪实现了锆石、橄榄石等矿物的微区原位氧同位素分析(样品离子化原理见图3)。

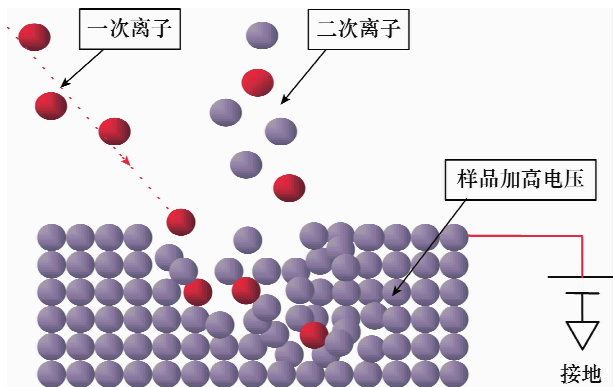


图3 离子探针样品离子化原理

Fig. 3 Sketch map of sample ionization during ion microprobe analysis

根据李献华等<sup>[29]</sup>离子探针氧同位素实验时用强度为大约 2 nA 一次  $^{133}\text{Cs}^+$  离子束通过 10 kV 加速电压轰击样品表面,采用高斯照明方式聚焦于约 10  $\mu\text{m}$  大小,以光栅扫描方式扫描 10  $\mu\text{m}$  范围,这样样品表面信号采集大小约为 20  $\mu\text{m}$ 。以垂直入射的电子枪均匀覆盖于 100  $\mu\text{m}$  范围,来中和样品的表面荷电效应。经过 -10 kV 加速电压提取负二次离子,经过 30 eV 能量窗过滤,质量分辨率为 2500,以两个法拉第杯同时接收  $^{16}\text{O}$  和  $^{18}\text{O}$ 。单组  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  数据内精度一般优于 0.2‰~0.3‰ (1 $\sigma$ )。仪器质量分馏校正采用 91500 锆石标准,其中 91500 标准锆石的  $\delta^{18}\text{O}=9.9\text{‰}$ ,测量的  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比值通过 VSMOW 值 ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}=0.0020052$ ) 校正后,加上仪器质量分馏校正因子 IMF 即为该点的  $\delta^{18}\text{O}$  值。

#### 1.4 不同分析技术的优劣

常规氧同位素分析方法主要是针对全岩和单矿物粉末样。由于全岩样品更容易受到后期各种地质作用的影响,其氧同位素组成难以代表岩石的初始氧同位素组成。另外,常规氧同位素分析方法所需样品量较多,且只能应用于少数几个矿物。因此,该方法的采用越来越少。近年来发展起来的激光探针  $\text{BrF}_5$  法和离子探针分析法各有优缺点,前者精度高

(可达  $\pm 0.05\text{‰} \sim \pm 0.1\text{‰}$ ),适用于各种造岩矿物和难熔副矿物,缺点是不能进行原位分析;后者的精度稍低(一般为  $\pm 0.5\text{‰}$ <sup>[30]</sup>),特别适合于分析具有核边结构的锆石,缺点是仅限于锆石和橄榄石等矿物的分析。

## 2 氧同位素在岩石学研究中的进展

### 2.1 氧同位素在花岗岩(流纹岩)研究中的进展

#### 2.1.1 黄石高原流纹岩

美国黄石高原是一个面积达 17000  $\text{km}^2$  的火山区,分布有大量流纹岩。Friedman 等<sup>[31]</sup>和 Hildreth 等<sup>[32-33]</sup>对其进行了详细的化学和常规氧同位素研究,发现大部分黄石流纹岩都有不同程度的  $^{18}\text{O}$  亏损,认为黄石流纹岩  $^{18}\text{O}$  亏损是由于雨水的直接注入并与岩浆发生同位素交换而形成的。

近年来一些研究者应用离子探针技术对黄石流纹岩的斑晶进行了矿物微区氧同位素分析,发现:①不同石英斑晶之间存在较大的  $\delta^{18}\text{O}$  变化,达到 1‰~2‰;②锆石颗粒大小与  $\delta^{18}\text{O}$  存在相关性;③锆石核部和边部的氧同位素组成存在差别,达 6‰,核部相对较高,边部较低,而且这种差异为突变;④锆石和石英等其他矿物之间处于氧同位素不平衡状态。这些结果表明,破火山口垮塌造成已经由于热液蚀变而亏损  $^{18}\text{O}$  的早期火山岩重熔是导致黄石高原发育低  $\delta^{18}\text{O}$  岩浆的原因<sup>[34-36]</sup>,而原先 Hildreth 等<sup>[33]</sup>所提出的由于大量水直接注入岩浆房而形成低  $\delta^{18}\text{O}$  岩浆的机理不是主要原因。对黄石低  $\delta^{18}\text{O}$  流纹岩成因的新认识主要是因为离子探针进行的矿物微区氧同位素分析能有效地识别不同矿物颗粒之间以及同一矿物不同部位的氧同位素变化,而这是原来的全岩和单矿物常规氧同位素分析不能达到的。显然,氧同位素组成在单颗粒矿物尺度上的分布规律将是氧同位素研究的发展方向。

类似地,Zheng 等<sup>[37]</sup>利用激光探针氧同位素对扬子地台北缘的新元古代花岗岩进行研究,认为其极低的  $\delta^{18}\text{O}$  反映了冰川作用。而 Wang 等<sup>[38]</sup>和刘景波等<sup>[39]</sup>通过离子探针氧同位素研究,认为这些新元古代花岗岩并非冰川作用的结果。

#### 2.1.2 苏州 A-型花岗岩体

苏州 A-型花岗岩体是国内氧同位素研究开展最多的花岗岩,对其成因的认识也是随着分析方法的进步而逐渐深入的。

傅斌等<sup>[40]</sup>在苏州花岗岩体东部采取了 5 个样品,用常规  $\text{BrF}_5$  法对石英、碱性长石、黑云母、磁铁



矿(假象赤铁矿)以及全岩进行了氧同位素分析,发现苏州花岗岩的全岩氧同位素组成不仅低于I型花岗岩( $7‰ \sim 10‰$ ),而且低于地幔值( $5.2‰ \sim 6.2‰$ )。各矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 富集顺序为石英>长石>黑云母>磁铁矿,符合岩浆岩的矿物富集顺序。但是石英-矿物对的氧同位素平衡温度计算结果不同程度地低于岩石结晶温度,因此处于表面同位素不平衡状态。不过,不同矿物对的氧同位素温度值存在如下顺序: $T_{\text{石英-磁铁矿}} > T_{\text{石英-黑云母}} > T_{\text{石英-长石}}$ ,这个顺序指示了封闭体系条件下扩散控制的氧同位素交换,说明岩体结晶后,在冷却上升期间存在氧同位素退化交换作用,所研究的样品未受到外来热液蚀变。因此认为指示苏州花岗岩在岩浆阶段 $\delta^{18}\text{O}$ 就已经稍微偏低,是典型的低 $\delta^{18}\text{O}$ 岩浆成因。

王汝成等<sup>[41]</sup>根据钻孔样品对苏州花岗岩主侵入阶段岩石作了较详细的常规 $\text{BrF}_5$ 法氧同位素研究。内部相岩石全岩、石英与长石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化小,全岩值为 $7.4‰ \sim 7.7‰$ (平均值 $7.6‰ \pm 0.1‰$ ),石英值为 $7.8‰ \sim 8.5‰$ (平均值 $8.1‰ \pm 0.3‰$ ),长石值为 $6.3‰ \sim 7.1‰$ (平均值 $6.6‰ \pm 0.3‰$ ),石英和长石的氧同位素组成处于同位素平衡状态,表明内部相岩石并未受到雨水热液作用影响;而边缘相岩石的全岩 $\delta^{18}\text{O}$ 变化明显,全岩值为 $3.5‰ \sim 7.7‰$ (平均值 $4.6‰ \pm 1.8‰$ );石英值为 $6.6‰ \sim 8.5‰$ (平均值 $7.3‰ \pm 0.7‰$ );长石值为 $0.2‰ \sim 6.8‰$ (平均值 $3.0‰ \pm 2.7‰$ ),石英和长石的氧同位素组成处于极端不平衡状态,表明边缘相受到雨水热液作用的显著影响。无论是内部相还是边缘相,岩石中石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 值基本一致,说明石英几乎没有受到后期雨水热液作用的显著影响。因此内部相和边缘相石英的氧同位素值以及内部相全岩氧同位素值均显示,苏州花岗岩并没有显示低的 $\delta^{18}\text{O}$ 特征。魏春生等<sup>[42]</sup>进一步确定苏州花岗岩浆 $\delta^{18}\text{O}$ 初始组成大约为 $7.5‰ \pm 1.0‰$ 。这些结果与傅斌等<sup>[40]</sup>认为苏州花岗岩来源于低 $\delta^{18}\text{O}$ 岩浆的结论不一致。

魏春生等<sup>[43]</sup>和Wei等<sup>[44]</sup>对苏州花岗岩进行了锆石激光探针氧同位素研究,结果表明采自苏州花岗岩早、中、晚三阶段样品中的锆石具有较为均匀的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,范围为 $4.66‰ \sim 5.13‰$ ,平均值 $4.92‰$ ,略低于地幔锆石氧同位素值。事实上,中国东部多个中生代A-型花岗岩体,如碾子山、山海关、崂山、魁岐等岩体,都具有类似的稍低于地幔锆石的氧同位素组成,特别是碾子山花岗岩体锆石的 $\delta^{18}\text{O}$ 只有

$3.08‰ \sim 4.27‰$ ,平均值 $3.79‰$ <sup>[42]</sup>。进一步的研究表明,在这些岩体中,锆石和石英保持了高温氧同位素平衡,说明这些花岗岩应该来源于低 $\delta^{18}\text{O}$ 的岩浆。由于低 $\delta^{18}\text{O}$ 的岩浆不可能来源于地幔,所以Wei等<sup>[44]</sup>认为这些花岗岩主要为壳源成因。

同样是利用全岩和造岩矿物常规氧同位素分析方法,不同的研究者得出苏州花岗岩不同成因的认识,这主要是因为苏州花岗岩可能受到后期热液作用的影响,不同的岩相和不同的部位所受后期热液作用的影响可能存在不同,造成各造岩矿物氧同位素组成变化较大。而锆石的激光氧同位素分析表明,苏州花岗岩不同岩相锆石的氧同位素组成变化很小。相比全岩和造岩矿物,锆石具有更高的封闭温度和稳定性,能更好地保存岩浆的初始氧同位素组成,由锆石得出的岩浆氧同位素组成更准确。因此在花岗岩这类具有丰富锆石的岩石中,应当把锆石的氧同位素组成作为首先考虑的对象。

## 2.2 氧同位素在变质岩研究中的进展

大别-苏鲁造山带超高压变质岩的氧同位素研究是近年来的一个研究热点。自从 $\delta^{18}\text{O}$ 值极低的榴辉岩在苏鲁造山带青龙山地区被发现以来<sup>[45-46]</sup>,这些极度亏损 $^{18}\text{O}$ 的岩石引起了人们的极大兴趣<sup>[47-48]</sup>。大别-苏鲁除了氧同位素强烈亏损外,低 $\delta^{18}\text{O}$ 岩石的分布规模也很令人瞩目,地表露头上低 $\delta^{18}\text{O}$ 岩石的出露面积达到 $30000 \text{ km}^2$ <sup>[49-50]</sup>。大别-苏鲁造山带这些超高压变质岩 $^{18}\text{O}$ 亏损的时间和机制一直是人们探讨的热点问题。

最初人们对大别-苏鲁造山带的榴辉岩和有关片麻岩进行了造岩矿物的激光探针氟化法氧同位素研究<sup>[45-46,51-55]</sup>,大部分矿物具有极低的 $\delta^{18}\text{O}$ ,例如青龙山地区榴辉岩和花岗片麻岩的锆石 $\delta^{18}\text{O}$ 值低至 $-9‰ \sim -6‰$ <sup>[47]</sup>,青龙山含柯石英榴辉岩中的石榴石和金红石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别低至 $-11‰$ 和 $-15‰$ <sup>[45]</sup>,胶东威海地区花岗片麻岩的锆石 $\delta^{18}\text{O}$ 值低至 $-8‰ \sim -3‰$ <sup>[56]</sup>。结合多种矿物的氧同位素研究,人们一致认为大别-苏鲁造山带的这些变质岩的原岩(新元古代)在三叠纪超高压变质之前就已经通过大气降水热液蚀变获得了极低的 $\delta^{18}\text{O}$ ,也即这些变质岩在其新元古代原岩形成时来源于具有极低 $\delta^{18}\text{O}$ 的岩浆,并推测主要为雪球地球事件之前超大陆裂解初期大陆冰川融化过程中高温水岩反应的结果<sup>[47,57-58]</sup>。

然而,最近的锆石离子探针原位氧同位素分析结果显示大别-苏鲁造山带的变质岩并非在新元古

代其原岩形成时就获得了极低的  $\delta^{18}\text{O}$ , 而主要是在三叠纪超高压变质作用过程中获得的。Chen 等<sup>[59]</sup>最近对苏鲁造山带(前人做过大量研究被认为最具有代表性极低  $\delta^{18}\text{O}$ ) 的青龙山榴辉岩和片麻岩进行了锆石离子探针原位氧同位素分析, 结果显示锆石的核部和边部具有明显不同的  $\delta^{18}\text{O}$ 。如图 4 所示, 4 个样品不论是榴辉岩还是片麻岩都显示出一些共同的特点: ①锆石核部绝大多数具有正的  $\delta^{18}\text{O}$ , 而锆石边部除个别外都为负的  $\delta^{18}\text{O}$  值; ②锆石核部随着年龄的变小, 表现出一个  $\delta^{18}\text{O}$  总体降低的趋势; ③锆石核部的  $\delta^{18}\text{O}$  高, 其边部的  $\delta^{18}\text{O}$  也相对较高, 例如榴辉岩样品 00QL16 锆石核部的  $\delta^{18}\text{O}$  大约为 7‰, 边部  $\delta^{18}\text{O}$  大约为 -2‰, 而 3 个片麻岩样品锆石核部的  $\delta^{18}\text{O}$  大约为 2‰, 边部  $\delta^{18}\text{O}$  大约为 -9‰。

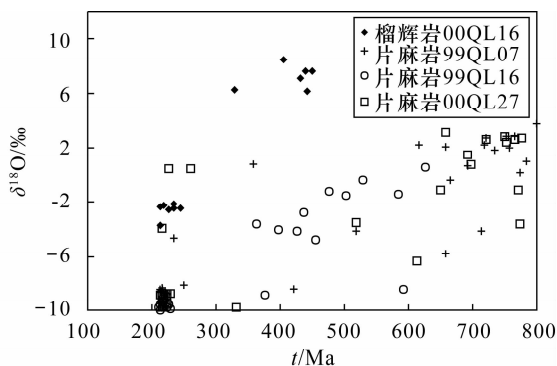


图4 苏鲁造山带青龙山变质岩锆石原位氧同位素组成<sup>[59]</sup>

Fig. 4 In-situ oxygen isotopic compositions for zircons from metamorphic rocks at Qinglongshan in the Sulu orogen<sup>[59]</sup>

这些新的数据表明, 苏鲁造山带变质岩极负的  $\delta^{18}\text{O}$  值主要是在三叠纪变质作用过程获得的, 而不是原先所认为的在三叠纪之前。尽管如此, 3 个片麻岩样品的锆石核部都为低于地幔的锆石  $\delta^{18}\text{O}$  值, 说明它们确实来源于具有低的  $\delta^{18}\text{O}$  值的岩浆。片麻岩与榴辉岩的锆石核部具有明显不同的  $\delta^{18}\text{O}$  值, 说明它们的来源不同。无论是榴辉岩还是片麻岩, 锆石边部相比于核部,  $\delta^{18}\text{O}$  值都降低了约 10‰, 说明它们受到的变质流体作用是相似的。

由离子探针得出与原来激光探针不同认识的原因主要是因为苏鲁造山带变质岩中的锆石普遍具有核边结构, 核部反映的是变质岩的原岩年龄, 而边部反映的是超高压变质年龄, 采用激光探针法熔蚀的是全部锆石, 不能有效地区分核和核边部的氧同位素组成, 而这一问题利用离子探针原位分析能有效

解决。因此在研究具有明显锆石核边结构的岩石时, 应优先采用离子探针原位分析。

### 3 结语

氧同位素的三种分析方法中, 常规氧同位素分析方法主要是针对全岩和单矿物粉末样, 由于全岩样品较容易受到后期各种地质作用的影响, 其氧同位素组成难以代表岩石的初始氧同位素组成。另外, 常规氧同位素分析方法所需样品量较多, 且只能应用于少数几个矿物, 因此, 该方法的采用越来越少。激光探针  $\text{BrF}_5$  法分析精度高, 适用于各种造岩矿物和难熔副矿物, 然而不能进行原位分析。离子探针分析法可以进行原位氧同位素分析, 特别适合分析氧同位素变化较大的矿物颗粒; 但与激光探针  $\text{BrF}_5$  法相比其精度稍低, 且目前仅限于锆石和橄榄石等少数矿物的分析。与各种造岩矿物和其他副矿物相比, 锆石具有更高的封闭温度和稳定性, 能更好地保存岩浆的初始氧同位素组成, 因此在具有锆石的岩石中, 应当把锆石的氧同位素组成作为首先考虑的对象。美国黄石流纹岩和苏鲁变质岩的研究表明, 氧同位素组成可能在单颗粒矿物尺度上具有很大的变化, 这也使得利用离子探针进行原位分析可以比原先通过常规法和激光探针法得出更进一步的认识。利用常规氧同位素分析, 人们认为美国黄石流纹岩  $^{18}\text{O}$  亏损是由于雨水的直接注入并与岩浆发生同位素交换而形成的, 而离子探针技术对矿物微区进行的氧同位素分析结果表明, 破火山口垮塌造成已经由于热液蚀变而亏损  $^{18}\text{O}$  的早期火山岩重熔是导致黄石高原发育低  $\delta^{18}\text{O}$  岩浆的原因。对于苏鲁造山带变质岩, 通过激光探针氧同位素分析, 人们普遍认为其极负的  $\delta^{18}\text{O}$  值是在新元古代原岩形成时获得的, 但是最新的离子探针锆石原位氧同位素分析表明其极负的  $\delta^{18}\text{O}$  主要是在三叠纪超高压变质作用过程中获得的。因此, 在今后单颗粒矿物尺度上的氧同位素组成分布规律将是氧同位素研究的发展方向。

### 4 参考文献

- [1] Taylor H P. The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1968, 19: 1-71.
- [2] Valley J W, Cole D R. Stable isotope geochemistry [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2001, 43: 1-662.

- [3] Jiang N, Chen J Z, Guo J H, Chang G H. In situ zircon U-Pb, oxygen and hafnium isotopic compositions of Jurassic granites from the North China craton: Evidence for Triassic subduction of continental crust and subsequent metamorphism-related  $^{18}\text{O}$  depletion [J]. *Lithos*, 2012, 142–143: 84–94.
- [4] Bindeman I N, Ponomareva V V, Bailey J C, Valley J W. Volcanic arc of Kamchatka: A province with high  $\delta^{18}\text{O}$  magma sources and large-scale  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  depletion of the upper crust [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 841–865.
- [5] Bindeman I N. Oxygen isotopes in mantle and crustal magmas as revealed by single crystal analysis [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2008, 69: 445–478.
- [6] Cherniak D J, Watson E B. Diffusion in Zircon [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 53: 113–143.
- [7] Clayton R N, Mayeda T K. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1963, 27: 43–52.
- [8] 郑淑慧, 郑斯成, 莫志超. 稳定同位素地球化学分析 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1986: 202–221.
- [9] 李铁军, 张福松, 霍卫国.  $\text{BrF}_5$  法氧同位素实验系统中  $\text{CO}_2$  转换器的改进及意义 [J]. 第四纪研究, 2005, 25(1): 115–116.
- [10] 万德芳, 李延河. 硫酸盐的氧同位素测量方法 [J]. 高校地质学报, 2006, 12(3): 378–383.
- [11] 万德芳, 丁梯平. 磷酸盐中的氧同位素测定 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(4): 448–450.
- [12] 万德芳, 丁梯平, 李荣华. 磷酸盐中氧同位素测量技术研究 [J]. 地质论评, 2002, 48(21): 271–274.
- [13] Swann G E A, Leng M J. A review of diatom  $\delta^{18}\text{O}$  in palaeoceanography [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2009, 28(5–6): 384–398.
- [14] 李铁刚, 熊志方. 海洋硅藻稳定同位素研究进展 [J]. 海洋与湖沼, 2010, 41(4): 645–656.
- [15] 李铁军, 李洪伟, 刘秀金, 冯连君. 硅藻氧同位素比值测定的分布氟化处理法 [J]. 分析化学, 2012, 12: 1897–1901.
- [16] 肖益林, 郑永飞. 激光探针: 稳定同位素分析的新式“武器” I: 发展历史、工作原理和装置构成 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 1997, 16(3): 191–196.
- [17] 肖益林, 傅斌, 郑永飞. 激光探针分析在氧同位素地球化学研究中的应用 [J]. 地学前缘, 1998, 5(1–2): 283–294.
- [18] 张泽明, 肖益林, Hoefs J, 高勇军. 超高压变质作用过程中的流体–岩石相互作用–中国大陆科学钻探工程主孔(0–2050 m)岩心的氧同位素证据 [J]. 岩石矿物学杂志, 2004, 23(4): 289–297.
- [19] Valley J W, Chiarenzelli J R, McLell J M. Oxygen isotope geochemistry of zircon [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1994, 126: 187–206.
- [20] King E M, Barrie C T, Valley J W. Hydrothermal alteration of oxygen isotope ratios in quartz phenocrysts, Kidd Creek mine, Ontario: Magmatic values are preserved in zircon [J]. *Geology*, 1997, 25: 1079–1082.
- [21] King E M, Valley J W, Davis D W, Edwards G R. Oxygen isotope ratios of Archean plutonic zircons from granite greenstone belts of the Superior Province: Indicator of magmatic source [J]. *Precambrian Research*, 1998, 92: 47–67.
- [22] 郑永飞, 陈福坤, 龚冰, 赵子福. 大别–苏鲁造山带超高压变质岩原岩性质: 锆石氧同位素和 U–Pb 年龄证据 [J]. 科学通报, 2003, 48(2): 110–119.
- [23] 魏春生, 郑永飞, 赵子福, Valley J W. 碾子山 A 型花岗岩两阶段水–岩作用的氧同位素证据 [J]. 科学通报, 2001, 46(1): 8–13.
- [24] 龚冰, 郑永飞, 赵子福, 赵彦冰. 硅酸盐和金属氧化物矿物氧同位素组成的  $\text{CO}_2$  激光氟化分析 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(4): 428–430.
- [25] 储雪蕾, 日下部实, 霍卫国.  $\text{LA}-\text{BrF}_5-\text{IRMS}$  直连系统的  $\delta^{17}\text{O}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  值测定 [J]. 质谱学报, 2000, 21(3–4): 151–152.
- [26] 龚冰, 郑永飞. 硅酸盐矿物氧同位素组成的激光分析 [J]. 地学前缘, 2003, 10(2): 279–286.
- [27] 丁梯平. 激光探针稳定同位素分析技术的现状及发展前景 [J]. 地学前缘, 2003, 10(2): 263–268.
- [28] 陈道公, Deloule E, 程昊, 夏群科, 吴元保. 大别–苏鲁变质岩锆石微区氧同位素特征初探: 离子探针原位分析 [J]. 科学通报, 2003, 48(16): 1732–1739.
- [29] 李献华, 李武显, 王选策, 李秋立, 刘宇, 唐国强. 幔源岩浆在南岭燕山早期花岗岩形成中的作用: 锆石原位 Hf–O 同位素制约 [J]. 中国科学: 地球科学, 2009, 39(7): 872–887.
- [30] Valley J W. Oxygen Isotopes in Zircon [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 53: 343–385.
- [31] Friedman I, Lipman P W, Obradovich J D, Gleason J D, Christiansen R L. Meteoric water in magmas [J]. *Science*, 1974, 184: 1069–1072.
- [32] Hildreth W, Christiansen R L, O’Neil J R. Catastrophic isotopic modification of rhyolitic magma at times of caldera subsidence, Yellowstone Plateau Volcanic Field [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1984, 89: 8339



- 8369.
- [33] Hildreth W, Halliday A N, Christiansen R L. Isotopic and chemical evidence concerning the genesis and contamination of basaltic and rhyolitic magmas beneath the Yellowstone Plateau Volcanic Field [J]. *Journal of Petrology*, 1991, 32: 63–138.
- [34] Bindeman I N, Valley J W. The formation of low- $\delta^{18}\text{O}$  rhyolites after caldera collapse at Yellowstone, Wyoming, USA [J]. *Geology*, 2000, 28: 719–722.
- [35] Bindeman I N, Valley J W. Low- $\delta^{18}\text{O}$  rhyolites from Yellowstone: Magmatic evolution based on analyses of zircons and individual phenocrysts [J]. *Journal of Petrology*, 2001, 42: 1491–1517.
- [36] Bindeman I N, Fu B, Kita N, Valley J W. Origin and evolution of silicic magmatism at Yellowstone based on ion microprobe analysis of isotopically zoned zircons [J]. *Journal of Petrology*, 2008, 49: 163–193.
- [37] Zheng Y F, Wu Y B, Gong B, Chen R X, Tang J, Zhao Z F. Tectonic driving of Neoproterozoic glaciations: Evidence from extreme oxygen isotope signature of meteoric water in granite [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 256: 196–210.
- [38] Wang X C, Li Z X, Li X H, Li Q L, Tang G Q, Zhang Q R, Liu Y. Non-glacial origin for low  $^{18}\text{O}$  Neoproterozoic magmas in the South China block: Evidence from new in-situ oxygen isotope analyses using SIMS [J]. *Geology*, 2011, 39: 735–738.
- [39] 刘景波, 张灵敏, 叶凯, 苏文, 程南飞. 大别山北部卢镇关群变质火山岩和共生变质的花岗岩全岩和锆石氧同位素、锆石 U–Pb 年代学研究 [J]. *岩石学报*, 2013, 29(5): 1511–1524.
- [40] 傅斌, 魏春生, 郑永飞. 低  $\delta^{18}\text{O}$  岩浆成因的苏州花岗岩 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1996, 15(4): 211–215.
- [41] 王汝成, 沈渭洲, 徐士进, 徐克勤, 赖鸣远. 苏州花岗岩的氧同位素研究 [J]. *矿物学报*, 1998(3): 303–308.
- [42] 魏春生, 郑永飞, 赵子福. 苏州 A 型花岗岩氢氧同位素地球化学研究 [J]. *岩石学报*, 1999, 15(2): 224–236.
- [43] 魏春生, 郑永飞, 赵子福. 中国东部 A 型花岗岩形成时代及物质来源的 Nd–Sr–O 同位素地球化学制约 [J]. *岩石学报*, 2001, 17(1): 95–111.
- [44] Wei C S, Zhao Z F, Spicuzza M J. Zircon oxygen isotopic constraint on the sources of late Mesozoic A-type granites in eastern China [J]. *Chemical Geology*, 2008, 250: 1–15.
- [45] Yui T F, Rumble III D, Lo C H. Unusually low  $\delta^{18}\text{O}$  ultra-high-pressure metamorphic rocks from the Sulu Terrain, eastern China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 2859–2864.
- [46] Zheng Y F, Fu B, Gong B, Li S G. Extreme  $\delta^{18}\text{O}$  depletion in eclogite from the Su-Lu terrane in East China [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1996, 8: 317–323.
- [47] Rumble III D, Yui T F. The Qinglongshan oxygen and hydrogen isotope anomaly near Donghai in Jiangsu Province, China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 3307–3321.
- [48] Zheng Y F, Fu B, Li Y L, Xiao Y L, Li S G. Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ultrahigh pressure eclogites from the Dabie Mountains and the Sulu terrane [J]. *Earth and Planetary Science Letter*, 1998, 155: 113–129.
- [49] Zheng Y F, Wu Y B, Chen F K, Gong B, Zhao Z F. Zircon U–Pb and oxygen isotope evidence for a large scale  $^{18}\text{O}$  depletion event in igneous rocks during the Neoproterozoic [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 4145–4165.
- [50] Tang J, Zheng Y F, Wu Y B, Gong B, Zha X P, Liu X M. Zircon U–Pb age and geochemical constraints on the tectonic affinity of the Jiaodong terrane in the Sulu orogen, China [J]. *Precambrian Research*, 2008, 161: 389–418.
- [51] Yui T F, Rumble III D, Chen C H, Lo C H. Stable isotope characteristics of eclogites from the ultra-high-pressure metamorphic terrain, east-central China [J]. *Chemical Geology*, 1997, 137: 135–147.
- [52] Zheng Y F, Fu B, Xiao Y L, Li Y L. Hydrogen and oxygen isotope evidence for fluid-rock interactions in the stages of pre- and post-UHP metamorphism in the Dabie Mountains [J]. *Lithos*, 1999, 46: 677–693.
- [53] Zheng Y F, Wang Z R, Li S G, Zhao Z F. Oxygen isotope equilibrium between eclogite minerals and its constraints on mineral Sm–Nd chronometer [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66: 625–634.
- [54] Zheng Y F, Fu B, Gong B, Li L. Stable isotope geochemistry of ultrahigh pressure metamorphic rocks from the Dabie-Sulu orogen in China: Implications for geodynamics and fluid regime [J]. *Earth Science Reviews*, 2003, 62: 105–161.
- [55] Xiao Y L, Hoefs J, van den Kerkhof A M, Fiebig J, Zheng Y F. Fluid history of UHP metamorphism in Dabie Shan, China: A fluid inclusion and oxygen isotope study on the coesite-bearing eclogite from Bixiling [J].

- Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2000, 139: 1–16.
- [56] Tang J, Zheng Y F, Wu Y B, Gong B, Liu X M. Geochronology and geochemistry of metamorphic rocks in the Jiaobei terrane: Constraints on its tectonic affinity in the Sulu orogen [J]. *Precambrian Research*, 2007, 152: 48–82.
- [57] Zheng Y F, Zhang S B, Zhao Z F, Wu Y B, Li X, Li Z, Wu F Y. Contrasting zircon Hf and O isotopes in the two episodes of Neoproterozoic granitoids in South China: Implications for growth and reworking of continental crust [J]. *Lithos*, 2007, 96: 127–150.
- [58] Zheng Y F, Gong B, Zhao Z F, Wu Y B, Chen F K. Zircon U-Pb age and O isotope evidence for Neoproterozoic low- $^{18}\text{O}$  magmatism during supercontinental rifting in South China: Implications for the snowball earth event [J]. *American Journal of Science*, 2008, 308: 484–516.
- [59] Chen Y X, Zheng Y F, Chen R X, Zhang S B, Li Q L, Dai M N, Chen L. Metamorphic growth and recrystallization of zircons in extremely  $^{18}\text{O}$  depleted rocks during eclogite-facies metamorphism: Evidence from U-Pb ages, trace elements, and O-Hf isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 4877–4898.

## Progress in the Application of Oxygen Isotopes in the Study of Petrogenesis

LI Tie-jun

(Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Since different types of rocks on the earth have different oxygen isotope compositions, they can be used to discuss the origins of various rocks and it has become a powerful tool for studying petrology. For example, determination on whether the granite was derived from metasedimentary or metavolcanic rocks based on its oxygen isotope compositions can be established. For a complex massif, if rocks of different stages have significantly different oxygen isotope compositions, the determination that they have been assimilated by other materials during evolution of magmas, because there should be no evident oxygen isotope fractionation (less than 0.3‰) during chemical differentiation of magmas from mafic to felsic composition can be made. Analytical techniques of oxygen isotope compositions include traditional  $\text{BrF}_5$ , laser  $\text{BrF}_5$  and ion microprobe and they reflect the development from bulk analysis to microanalysis. Granites (rhyolites) and metamorphic rocks are used as examples to show that understandings of the origins of rocks have improved with the development of oxygen isotope composition analyses. For both granites (rhyolites) and metamorphic rocks, the ion microprobe in-situ analysis of oxygen isotope composition gain new insights into the origins of rocks. Based on traditional  $\text{BrF}_5$  method, the Suzhou granite was suggested to have two different origins, a low- $\delta^{18}\text{O}$  origin and a normal  $\delta^{18}\text{O}$  origin. However,  $\delta^{18}\text{O}$  values of magmatic zircons acquired by laser  $\text{BrF}_5$  analysis are  $4.92\text{‰} \pm 0.26\text{‰}$ , confirming that the Suzhou granite has a low- $\delta^{18}\text{O}$  magma origin that was derived from the crust. Similarly, the proposal drawn from traditional  $\text{BrF}_5$  analysis on whole rock and rock-forming minerals cannot explain the intergranular and intraparticle oxygen isotope variations in the low- $\delta^{18}\text{O}$  rhyolites from the Yellowstone plateau which can only be gained by the ion microprobe method. Based on laser  $\text{BrF}_5$  analysis, the metamorphic rocks of the Sulu orogenic belt were considered to have acquired their extremely negative  $\delta^{18}\text{O}$  values during the formation of their protoliths in the Neoproterozoic. However, recent ion microprobe in-situ analysis of oxygen isotope compositions on zircon demonstrates that the Sulu metamorphic rocks acquired their extremely negative  $\delta^{18}\text{O}$  values during the ultrahigh pressure metamorphism in the Triassic. The study of distribution of oxygen isotopic composition in single grain is a new trend in the future.

**Key words:** oxygen isotope; progress in analytical method; granite; metamorphic rock; understanding on genesis