

国家自然科学基金资助

“211工程”重点学科——地下水资源与地质环境保护学科群资助

TONGWEISU SHUIWENXUE ZUIXIN YANJIU JINZHAN

同位素水文学最新研究进展

晁念英 刘存富 万军伟 王佩仪 主编



III _A		IV _A		V _A		VI _A		VII _A	
5	B	6	C	7	N	8	O	9	F
硼		碳		氮		氧		氟	
10.811(6)		12.011		14.006742(7)		15.9994(3)		18.99840323(5)	
13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl
铝		硅		磷		硫		氯	
26.981538(5)		28.0855(3)		30.973762(4)		32.066(5)		35.453(6)	
8	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge
镍		铜		锌		镓		锗	
58.933200(2)		63.546(3)		65.39(2)		69.723(4)		72.61(2)	
33	As	34	Se	35	Br	36	K		
砷		硒		溴		钾			
74.921595(2)		78.96(3)		79.904		83.90			

TONGWEISU SHUIWENXUE ZUIXIN YANJIU JINZHAN

中国地质大学出版社

国家自然科学基金资助

“211 工程”重点学科——地下水资源与地质环境保护学科群资助

TONGWEISU SHUIWENXUE ZUIXIN YANJIU JINZHAN

同位素水文学最新研究进展

晁念英 刘存富 主编
万军伟 王佩仪

中国地质大学出版社

内 容 摘 要

本专著论述了 21 世纪近 6 年以来同位素水文学最新研究成果。综合分析了稳定硒同位素、铬同位素、硫酸盐的 ^{17}O 和 ^{18}O 同位素以及铍同位素的研究进展。深入、详细研究了硝酸盐、硫酸盐和微量水 ^{17}O 和 ^{18}O 的同时测试方法,大气和地下水中 SF_6 的测试技术,地下水硝酸盐氮同位素分析的细菌反硝化法,铬同位素和地下水中溶解氮的分析技术以及用金属铬法制氢实行 IRMS 在线测定 δD 的技术。九种新技术、新方法在同位素水文学中有着广阔的应用前景。还研究了地下水中惰性气体分布特征及其应用。介绍了测定地下水年龄的 ^3H - ^3He 法、 ^4He 法和 SF_6 示踪剂方法。最后,介绍了 ^{18}O 、 D 、 ^{14}C 、 ^{13}C 、 ^{53}Cr 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 ^{11}B 和 ^{36}Cl 等同位素在地下水和生态环境研究中的应用实例。本书内容丰富、概念明确、技术先进、理论严谨,具有实用性和前瞻性,可供同位素地质学、环境地质学、环境生态学、水文学、海洋学、水文地质学、大气物理学、同位素地球化学和宇宙地球化学等专业人员和大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

同位素水文学最新研究进展/晁念英,刘存富,万军伟,王佩仪主编. —武汉:中国地质大学出版社,2006. 9

ISBN 7-5625-2134-4

I. 同…

II. ①晁…②刘…③万…④王…

III. 同位素应用-水文学

IV. P33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 083388 号

TONGWEISU SHUIWENXUE ZUIXIN YANJIU JINZHAN

同位素水文学最新研究进展

晁念英 刘存富 主编
万军伟 王佩仪

责任编辑:方 菊

技术编辑:阮一飞

责任校对:戴 莹

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 388 号)

邮编:430074

电话:(027)87482760

传真:87481537

E-mail:cbb@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

http://www.cugp.cn

开本:787mm×1 092mm 1/16

字数:280 千字 印张:10.5

版次:2006 年 9 月第 1 版

印次:2006 年 9 月第 1 次印刷

印刷:中国地质大学印刷厂

印数:1—500 册

ISBN 7-5625-2134-4/P·670

定价:30.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

《同位素水文学最新研究进展》编写人员

晁念英	刘存富	万军伟	王佩仪	蔡鹤生
周爱国	马 腾	韩庆之	王增银	霍卫国
张富松	罗泽娇	毛绪美	姜 山	何 明
武绍勇	李延河	宋鹤彬	朱家平	程胜高
唐朝晖	汪玉松	潘欢迎	王凤林	梁合诚
杨 琰	甘义群	张俊刚	李晶晶	鄢志华
张从军	王 涛	高永娟	刘 果	段兴武
赵俊玲	陈 辉	李永勇	叶 萍	武金博

前言

目前,同位素水文学与同位素地质学一样,是地球系统科学中最活跃的领域之一。由于科学技术的发展和学科间的交叉与渗透,同位素水文学本身在方法技术和理论研究方面也取得了巨大的进展。本专著是在国家自然科学基金委员会的支持下,顺应国际发展潮流和国内经济、社会和科学发展的需要,在我们课题组承担的8项国家自然科学基金项目的基础上取得的部分成果。参加专著编写人员近40人,是老中青结合、不同单位合作,共同努力的结果。

本书内容共分5部分。第一部分是“综合研究”。重点论述了硫酸盐 ^{17}O 和 ^{18}O 同位素的研究进展和稳定铬(Cr)同位素以及稳定硒(Se)同位素的研究进展。这些都是同位素水文学研究的前沿领域和世界各国科学基金重点资助的对象。它们都要使用当今同位素测试中最先进的仪器设备,例如同位素比值质谱计 MAT253 和热电离质谱计 TRITON 以及多接受电感耦合等离子体质谱计(MC-ICPMS)。此外,还介绍了水文学中常用的锶(Sr)同位素研究进展。第二部分介绍了最新引进的同位素水文学“新技术、新方法”。硝酸盐、硫酸盐和微量水 ^{17}O 和 ^{18}O 同位素测试技术是世界上最近兴起的一种先进技术,它在全球水循环、硫循环、氮循环和全球气候变化、生物地球化学和宇宙地球化学研究中有着广阔的应用前景,在同位素的“质量相关分馏”和“质量不相关分馏”的理论研究中具有重大的意义。地下水硝酸盐氮同位素分析的细菌反硝化法具有明显的开创性。地下水中 SF_6 测试技术也属国内首创,为年轻地下水测年和地下水污染的敏感性研究提供了一种先进的手段。地下水铬(Cr)同位素测试开创了用重金属同位素研究地下水污染的先河。未来的研究将有镉(Cd)、汞(Hg)、硒(Se)等同位素。此外,还介绍了氢和氦同位素测试的新技术,它们在全球气候变化研究和地下水形成理论中有重大的作用。第三部分是“地下水年龄评价”。介绍了三种最近十几年来在水文学中广泛使用的 SF_6 年龄、 $^3\text{H}-^3\text{He}$ 年龄和 ^4He 年龄,这些是我们国家自然科学基金委员会和国家地调局的支持下取得的最新成果,具有创新性和示范作用。第四部分介绍了“地下水中惰性气体及其应用”。这一研究在国内也处于起步阶段,随着更多的惰性气体质谱计的引进,在研究地下水的起源和地下水测年中将有更大的发展。第五部分是“同位素和示踪剂在地下水和生态环境研究中的应用”。北京石花洞地区奥陶纪灰岩 ^{36}Cl 侵蚀速率研究是国内首次报道资料。稳定同位素 ^{53}Cr 在地下水污染研究中的应用在国内刚刚开始。有关锶(Sr)同位素在水文地质中的应用在国内开展得比较普遍,这里只介绍了两个应用实例。最后,还介绍了氢氧同位素和硼(B)同位素应用情况以及浅层地下水 SF_6 年龄研究成果。

由于一些研究工作还在进行中,我们对最近发展起来的新技术、新方法和新理论理解还不深刻,实践经验还不丰富,文中难免有一些疏漏和不足,希望读者批评指正。

最后,我们再次感谢国家自然科学基金委员会对我们的大力支持和资助。

《同位素水文学最新研究进展》编写组

执笔 刘存富

2006年5月

目 录

I 综合研究

稳定硒(Se)同位素研究进展	万军伟	晁念英	
	王佩仪	刘存富	
	潘欢迎		(1)
硫酸盐 ¹⁷ O 和 ¹⁸ O 同位素研究进展	周爱国	甘义群	
	刘存富	唐朝晖	
	汪玉松	张俊刚	
	梁合诚		(10)
稳定铬(Cr)同位素在地下水污染修复中的研究进展	高永娟	马 腾	
	刘存富	蔡鹤生	(16)
锶(Sr)同位素示踪水-岩相互作用的研究进展	叶 萍	张从军	
	蔡鹤生	周爱国	(21)

II 新技术、新方法

硝酸盐中 ¹⁷ O 和 ¹⁸ O 同时测试技术	晁念英	万军伟	
	刘存富	王佩仪	(27)
微量水 ¹⁷ O 和 ¹⁸ O 同时测试新技术——CoF ₃ 法	周爱国	甘义群	
	刘存富	朱家平	
	张俊刚	武金博	(34)
硫酸盐 ¹⁷ O 和 ¹⁸ O 同时测试新技术:CO ₂ -激光氟化法	甘义群	周爱国	
	刘存富		(50)
大气和地下水中 SF ₆ 测试技术	张俊刚	李晶晶	
	周爱国	刘存富	(53)
地下水中 NO ₃ ⁻ 的 ¹⁵ N 和 ¹⁸ O 同位素测试新方法——密封石英管燃烧法	杨 琰	蔡鹤生	
	刘存富	周爱国	(57)
地下水硝酸盐氮同位素分析最新技术——细菌反硝化法	毛绪美	罗泽娇	
	李永勇	刘存富	(63)
地下水铬(Cr)同位素测试技术及其应用	马 腾	高永娟	
	刘存富		(68)

地下水中溶解氦测试技术——四极杆质谱法	王佩仪	刘存富	
	晁念英	张俊刚	(73)
铬法制氢的 IRMS 联机系统及 δD 测定技术	霍卫国	张福松	(82)

III 地下水年龄评价

年轻地下水测年最新技术—— SF_6 法	李晶晶	周爱国	
	刘存富	蔡鹤生	
	张俊刚	毛绪美	(86)
浅层地下水 $^3H-^3He$ 法测年技术在石家庄市应用研究	韩庆之	刘存富	
	刘 果	段光武	
	赵俊玲	陈 辉	(92)
确定平原地下水 4He 年龄方法的尝试——以河北平原为例	蔡鹤生	鄢志华	
	刘存富	周爱国	
	张俊刚	李延河	
	宋鹤彬		(96)

IV 地下水中惰性气体及其应用

河北平原地下水氦(He)氩(Ar)同位素特征	刘存富	晁念英	
	王佩仪	甘义群	
	李延河	宋鹤彬	(101)
河北平原地下水惰性气体古温度初探	张从军	蔡鹤生	
	刘存富	周爱国	
	鄢志华		(105)
惰性气体法测定地下水入渗补给量	王凤林	毛绪美	
	程胜高	刘存富	(113)

V 同位素和示踪剂在地下水及生态环境研究中的应用

北京石花洞地区奥陶纪灰岩 ^{36}Cl 侵蚀速率初探	晁念英	潘欢迎	
	刘存富	万军伟	
	王佩仪	姜 山	
	何 明	武绍勇	(117)

河北平原地下水氘(D)过量参数特征	晁念英	王佩仪	
	刘存富	万军伟	(122)
河北辛集市西小王地下水同位素组成	晁念英	刘存富	
	王佩仪	万军伟	(127)
稳定同位素 ⁵³ Cr 在地下水污染研究中的应用	高永娟	马 腾	
	刘存富	蔡鹤生	(132)
河北平原地下水锶(Sr)同位素示踪意义	叶 萍	周爱国	
	甘义群	刘存富	
	蔡鹤生		(136)
桂林地区岩溶水 ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr 特征	王 涛	王增银	(140)
硼(B)同位素在地下水污染研究中的应用——垃圾填埋场硼污染源识别	武金博	周爱国	
	刘存富	甘义群	(145)
河北省石家庄市浅层地下水 SF ₆ 年龄初探	周爱国	蔡鹤生	
	刘存富	李晶晶	
	张俊刚		(149)
附录 与本书有关的国家自然科学基金项目			(158)

I 综合研究

稳定硒(Se)同位素研究进展

万军伟 晁念英 王佩仪 刘存富 潘欢迎

中国地质大学环境学院,武汉,430074

1 引言

1817年瑞典化学家贝采利乌斯(Berzelius)在生产硫酸的尾矿中首次发现了硒。自然界中硒有六种稳定同位素和两种放射性同位素,稳定同位素及其丰度为 ^{74}Se (0.87%)、 ^{76}Se (9.02%)、 ^{77}Se (7.58%)、 ^{78}Se (23.52%)、 ^{80}Se (49.82%)、 ^{82}Se (9.19%)。天然存在的硒同位素中没有放射性同位素,通过核反应或中子活化法制得的 ^{75}Se 是一种很有用的放射性同位素。由于它便于 ν 计数,半衰期较长(120.4d),所以广泛用于生物示踪实验乃至疾病诊断。

硒是与人体健康密切相关的生命元素,硒缺乏会导致大骨节病、克山病和某些癌症以及心血管等疾病。过多地摄入硒也会导致硒中毒症,如我国湖北恩施渔塘坝——一个典型的高硒地区,曾爆发过世界上唯一人群硒中毒流行病。最新研究表明:硒能阻断化学致癌物质亚硝酸诱发的DNA基因突变,防止某些癌症的发生。

我国是世界主要硒资源国家之一,硒蕴藏量占全球硒资源量的1/3以上,工业储量居世界第四位,仅次于加拿大、美国和比利时。尽管我国硒资源丰富,但分布极不均匀,71.2%的硒储量分布于甘肃、青海、广东和湖北四省,湖北恩施州有“硒都”之称。

目前关于硒的研究很多,主要集中在:①硒在地壳中的分布及成因;②硒在土壤、植物和动物体内的分布及其迁移;③硒的病理学特征等。关于硒同位素的研究却不多,近年来国内虽然已经引进了多套可以用于硒同位素测试的仪器,但是未建立硒同位素的测试流程,因此也就没有开展过硒的同位素研究工作。

2 硒的地球化学及生物化学研究进展

从20世纪60年代开始,国外学者对岩石、土壤、海水、河水以及植物组织中的Se含量进行了大量的研究工作。

本文由国家自然科学基金项目(编号:40172103和40402021)资助。

第一作者:万军伟,男,1964年生,教授,博导,主要从事岩溶地质和同位素水文地质教学与研究工作。

E-mail:wanjw@cug.edu.cn

2.1 岩石中的硒

在火成岩中,因硒和硫具有相似的化学性质,硒常以硫化物作为寄生载体。沉积岩中硒通常来自火成岩和变质岩的风化,也可以来自沉积岩的再风化。硒在页岩中的含量约占地壳硒总量的 40%,在砂岩、灰岩和火成岩中各约占 20%。

2.2 土壤中的硒

世界范围内土壤含硒量分布呈现明显的地带性差异,高硒区多以斑块状分布。在土壤剖面上,硒多富集于表层,向深部至母质层则迅速降低。国外学者对土壤中 Se 的化学性质进行了大量的研究工作。例如:Elrashidi 等研究了土壤中硒的化学平衡;Oremland 等研究了沉积物和耕作层中厌氧细菌把硒酸盐还原为元素态硒的作用;Tokunaga 等研究了 Kesterson 水库和 Lahontan 山谷土壤中 Se 的形成、转化和迁移作用;Frankenberger 等研究了土壤和沉积物中 Se 的微生物挥发作用;Dowdle 等研究了土壤泥浆和细菌培养中元素态 Se 的微生物氧化作用。

2.3 植物中的硒

植物通过根系和叶片从土壤和空气中吸收硒,同时也通过叶片向空气中排放硒,这一过程构成了植物体的代谢机制。Mikkelsen 等研究了不同植物和植物不同组织中的硒含量,认为除了植物自身吸收和储硒能力的不同外,外部环境是影响植物吸收硒的重要因素。归纳起来有:①土壤硒总量和有效硒含量;②作物栽培方式;③天气和气候变化;④土壤 pH 和 Eh 的高低;⑤土壤粘度和有机质含量;⑥共存元素的协同和拮抗作用。

2.4 人体硒和动物硒

人体从食物、水和空气中摄取硒。食物是人体硒的主要来源,由于各地食物中硒含量水平不一样,导致各地人群摄入硒的多少也不相同。Skorupa 研究了来自世界各地的 12 个例子,论述了自然界中鱼的硒中毒现象;Ohlendorf 等介绍了美国加利福尼亚 San Joaquin 水禽的硒中毒事件。目前已经发现,硒在人体内存在的形式为二甲基硒、二甲基二硒、三甲基硒低分子化合物、硒代牛磺酸、谷胱甘肽过氧化物酶、硒蛋白、含硒 t-RNA 高分子含硒酶和含硒多糖类。

硒是人体中必需的一种营养元素,但是若过量也会引起人体的硒中毒,因此,人体硒需要保持在一个适量的水平上。一般认为人体允许的硒摄入量为 $0.1 \sim 0.55 \text{ mg}/(\text{人} \cdot \text{d})$ 。在这个范围内可达到人体硒状态的平衡,低于或高于这个硒摄入范围,人体将失去硒平衡,出现硒营养异常。目前,比较公认的人体硒营养异常——人体硒反应症有克山病、硒中毒和消化道癌症。Taboury 在 1932 年首次研究了动物的硒中毒现象。但是,人体硒中毒却未获证实。人体硒中毒是我国学者杨光圻等在 1981 年首次发现的。人体硒营养异常与癌症的关系是最近 20 年才引起人们极大关注的。Cheng 等研究了营养与食道癌的关系。Clark 等在 1996 年发现,在人群中补充硒酵母能降低肿瘤的总发病率 and 死亡率将近 50%。

3 稳定硒同位素测试技术研究进展

H、C、N、O 和 S 的稳定同位素测试技术及其分馏机理研究已经取得了重大进展。但是,比硫(S)更重的稳定同位素 Se 的分馏机理以及测试技术却研究得不够。与轻稳定同位素的应用相似,“重稳定同位素”也有极大的潜在地球化学应用前景。最近几年,重稳定同位素的研究发展很快,例如对 Ca、Fe、Cu、Zn、Mo 和 Cr 已经做了大量的研究工作,Se 同位素测试技术和

应用的研究也在逐渐加快(Johnson, 2004; Herbel 等, 2000; Ellis 等, 2003)。在重稳定同位素研究领域, Se 同位素的测试研究历史可能最长, H Roy Krouse 在 1960 年就把 S 同位素的 SF_6 质谱技术扩展到了测试 Se 同位素的 SeF_6 质谱法, 并且证明 $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 比值有很大的分馏(Krouse 等, 1962)。截至目前, 测试 Se 同位素的方法已经有三个, 分述如下。

3.1 气体源质谱法

气体源质谱法是由 Krouse (1962) 开创的。进样气体使用 SeF_6 , 通常用 MAT250、MAT251 等气体同位素质谱计测定, 用样量大于 $1\mu\text{g}$ 的硒(常常需要毫克级数量), $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 比值的分析精度约为 $\pm 0.5\%$ 。由于天然水和土壤中 Se 的含量分别低于 $1\mu\text{g/L}$ 和 $1\mu\text{g/g}$, 所以气体源质谱法不能满足实际应用的需要。

3.2 负热电离质谱法(N-TIMS 法)

Heumann 等以及 Wachsmann 等曾使用这一方法测定了食品、沉积物的 Se 含量, 用样量达 500ng , $^{80}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 比值测试精度为 $\pm 13\% \sim \pm 3\%$ 。其缺点是精度低。Johnson 等(1999)对这一技术进行了改进, 使用了双同位素脉冲(信号), 用样量小于 500ng ($100 \sim 500\text{ng}$ 的 Se), 精度大大提高, 为 $\pm 0.2\%$ ($^{80}\text{Se}/^{76}\text{Se}$), 这一研究获得了美国科学基金的资助。

3.3 多接收-电感耦合等离子体质谱法(MC-ICPMS 法)

在最近几年中, 用 MC-ICPMS 法测量重同位素的研究大大增加, 我国也引进了数台这种先进仪器设备。国外已经成功地使用 MC-ICPMS 测定了 Hf、W、Cu、Fe、Zn、Mo、Ca 等同位素。Rouxel 等使用 MC-ICPMS 测定了 Se 同位素, 用样量大大减少, 为 10ng 的 Se, 精度为 $\pm 0.25\%$ ($^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$)。其优点是用样量少, 比 N-TIMS 法少一个数量级, 但是精度却与 N-TIMS 法相当。由于用样量少, 可大大推动海水和其他 Se 含量低的样品的同位素研究。

4 稳定硒同位素分馏机理研究进展

关于 Se 同位素分馏机理的研究大致可分为两个阶段。

4.1 早期的研究工作(1960—1985 年)

(1) 在实验室对还原条件下 Se 的同位素分馏机理进行研究。Krouse 等在用羟胺把 Se(VI) 还原为 Se(0) 时, 获得的动力分馏系数 (K_1/K_2) 为 1.015。Rees 等在用抗坏血酸对 Se(IV) 进行还原时获得了较大的分馏系数值。这些实验室的试验结果使人们看到了 Se 同位素的分馏作用, 但未推广到自然界。

(2) Rashid 等研究了用 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HI} - \text{HCl}$ 混合物还原 Se(IV) 为 H_2Se 而引起的 Se 同位素分馏, 结果表明, 初期形成的 H_2Se 富含“重”同位素, 而后来变得富含轻同位素。Johnson 通过 NaBH_4 还原剂溶解产生 H_2Se 的实验进一步确认了这一结论。

(3) Rees 等用约 8mol/L 的 HCl 把 Se(VI) 还原为 Se(IV) , 测量的分馏系数 (K_1/K_2) 为 1.018 ($^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$)。Rashid 等用 *Salmonella* 细菌来还原 Se(IV) , 分馏变化范围为 $-5\% \sim -40\%$ 。这些研究提供了 Se 同位素分馏的证据, 但是仍然未推广到天然反应中。

(4) Krouse 等应用统计学方法计算了 Se 化合物之间平衡的同位素分馏。在 25°C 时, $\text{SeO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{Se}$ 的 α 值为 1.033 ($^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 比值), 虽然这种平衡在自然界中不存在, 但它提供了一个与硫同位素体系的对比, 由 $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ 的相似计算给出 α 的值为 1.075, 这个结

果是非常重要的,它证明了这个基本原理也可用于重稳定同位素。

4.2 最近的研究工作

从1960—1995年的研究工作虽然证明了Se同位素体系与S同位素体系之间有相似性,但是两种元素之间的地球化学性质还有重要的差别。正如Eh-pH关系图显示的那样,Se同位素体系更加复杂。通常从硫酸盐还原到硫化物只作为一个阶段来处理,但是Se的还原作用却有三个不同的阶段。每个阶段的同位素分馏都必须进行研究。此外,细菌的传递很重要,也必须给予考虑。近年来,Se同位素分馏机理研究取得了如下几个方面的进展。

(1) 异化细菌还原作用引起的Se同位素分馏。

Herbel等用三种纯细菌培养在含氧阴离子还原期间产生的Se同位素分馏,这是一种纯细菌培养的实验研究。从Se(IV)还原到Se(0)得到的 $^{80}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 分馏系数(K_1/K_2)在1.006 0~1.009 1之间,它与早期的实验结果非常近似。Herbel等还用其中两个培养实验研究把Se(VI)还原为Se(IV),结果发现同位素分馏很小。Kaplan等认为,还原作用的速率影响了同位素分馏程度。Johnson认为,细菌的生理学能明显地影响同位素分馏。他还认为,把纯培养实验结果推广到自然界是困难的。

为了更加接近自然界的实际情况,Ellis等进行了沉积物的泥浆实验研究。泥浆由三种沉积物构成。其中两个取自加利福尼亚的San Joaquin山谷,另外一个取自加利福尼亚San Francisco Estuar南部。同时在相同的地点上收集水样用于制备泥浆。在实验中用氮气环境培育泥浆。与纯培养实验相反,泥浆实验获得了一致的分馏系数。3种沉积物的Se(VI)还原作用的分馏系数从1.002 6~1.003 1,而Se(IV)还原作用的分馏系数为1.005 5~1.005 7,分馏系数不随Se的浓度而变化。

(2) 由“绿色铁锈”引起的非生物还原作用的Se同位素分馏。

虽然细菌活动似乎是Se(VI)占优势的还原作用机理,但是包括含Fe(II)氧化物在内的非生物作用机理也很重要(Myneni等,1997)。混合的氢氧化Fe(III)-Fe(II)——硫酸盐化合物能够以“绿色铁锈”形式存在,它具有层状结构,化学形式为: $\text{Fe(II)}_4\text{Fe(III)}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。通过与这种化合物反应,Se(VI)的还原作用进行很快,而且在一系列实验中 $^{80}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 的比值(K_1/K_2)为 $1.007 3 \pm 0.000 4$ (Johnson等,2003)。这个值稍微小于早先用的8mol/L的HCl还原Se(VI)所测量的同位素效应(Rees等,1966)。

Johnson指出,在目前研究的条件下,非生物Se(VI)还原作用和细菌Se(VI)还原作用有不同的范围。所有细菌还原作用产生的分馏都小于5%,而非生物过程所产生的分馏都大于7.3%。

(3) 由氧化反应引起的同位素分馏。

Johnson做了这方面的研究工作,他认为由氧化反应引起的Se同位素分馏很小或者没有同位素分馏作用。

(4) 由吸附、沉淀、植物/海藻的吸收作用引起的Se同位素分馏。

Johnson指出由吸附和沉淀反应引起的Se同位素分馏很小或者没有分馏。

由高等植物引起的吸收作用能够产生较小的Se同位素分馏,相似的性质已用硫酸盐观察到了(Trust等,1992)。Herbel等指出,在高等植物吸收期间 $^{80}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 的分馏没有大于1‰的证据。

由海藻的吸收作用引起的同位素分馏作用有意义,但是很小(Hagiwara,2000)。野外的实验研究尚未进行。在海洋或古海洋研究中,海藻的分馏作用特别重要。

除了上述谈到的几种 Se 同位素分馏作用以外,还有许多问题尚未研究,例如,由植物和海藻引起的 Se 同化期间同位素分馏作用,Fe 沉积物中植物和海藻物质还原期间的分馏作用还不知道,关于 Se(II)氧化期间 Se 的同位素分馏作用的实验仍然没有做, SeO_3^{2-} 和 HSeO_3^- 之间的平衡分馏也没有进行研究。

5 国内硒的地球化学和稳定硒同位素研究现状

5.1 国内硒的地球化学及生物化学研究进展

国内学者对硒的地球化学和生物化学特征进行了大量的研究工作。

20 世纪 50~60 年代,我国对林县的食道癌高发区进行了大量的研究工作。

20 世纪 70 年代,长春地质学院地方病组对东北克山病进行了调查研究;叶永烈编著的《化学元素漫谈》,对微生物与硒的挥发作用进行了研究;河南省肿瘤防治研究队对国内食道癌病因作了综述;河南省地质局水文地质队和中国科学院地球化学研究所对林县地下水化学和微量元素进行了研究。

20 世纪 80 年代,我国对硒的地球化学和病理病因研究取得了辉煌的成绩。主要研究者有:中国科学院地理科学与资源研究所的谭见安、郭达贤、朱文郁、尹昭汉、李日邦、夏卫平、王五一等;鄂西自治州防疫站的毛大均、刘家骥、梁德高、龚新国等;中国预防医学科学院的杨光圻、王淑贞等;中国科学院生态环境研究中心的王子健等;此外还有彭安、李广文、侯少范、魏华臣、贾永平和薛少安等。

20 世纪 90 年代,我国对硒的地球化学和病理病因研究更加深入和广泛。关于硒的地球化学研究者有谭见安、王五一、李日邦、侯军宁、侯少范、林年丰、郑宝山、毛大均、王洪发、陈铭、兰叶青、张光弟、雒昆利、朴河春、姚林波、田继兵等。

21 世纪初(2000—2004 年),我国科学家对硒的地球化学及 Se 的病理病因学进行了深入、细致、全面的研究。李家熙等编著了《人体硒缺乏与过剩的地球化学环境特征及其预测》;雒昆利等发表了许多文章,论述了南秦岭早古生代石煤和炭质板岩的含硒量和硒的分布规律,大巴山区河水、泉水、井水中硒的含量及分布规律以及大巴山区硒的来源等问题;姚林波和高振敏、马学友等研究了土壤中硒和硫的相互作用;李志辉等研究了淹水土壤中 Se(VI)还原反应的机理及条件;冯彩霞、朱建明等研究了恩施渔塘坝地区硒的成因及地球化学特征等;温汉捷等研究了分散硒元素的赋存状态以及地球化学特征等。

5.2 国内用 N-TIMS 和 MC-ICPMS 测试技术对某些同位素的研究进展

负热电离质谱计(N-TIMS)和多接收-电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)是 20 世纪 90 年代世界上刚刚商品化的先进仪器,我国已引进了多台该仪器。中国地质科学院地质研究所何学贤等和中国科学技术大学(合肥)彭子城等都引进的 MAT262 热电离质谱仪研究 U 系不平衡年龄;中国科学院地球化学研究所(广州和贵阳)引进了 MC-ICPMS,李献华、梁细荣等已经开展了 U-Hf(铪)、钐-钕等研究工作;中国地质科学院地质研究所也引进了 MC-ICPMS,开展了 Cu、Zn、Fe 等重稳定同位素研究工作(朱祥坤,2003,重点科学基金项目);蒋少涌等研究了硼同位素(重点科学基金);中国地质大学(武汉)马腾、刘存富等在 2004 年申请到研究 Cr 的国家自然科学基金(批准号:40402021),正在开展研究工作。

参 考 文 献

- 陈铭,孙树侠,谭见安等.土壤—植物—动物—人体食物链中的硒行为与其他生命元素和有机物之间的相互作用与健康效应——硒资源及其综合开发利用[M].北京:中国科学技术出版社,1993,125~143
- 冯彩霞,刘家军.鄂西南双河渔塘坝硒矿区硅质岩地球化学特征[J].吉林大学学报,2002,32(1):21~25
- 冯彩霞,刘家军,刘木焱等.渔塘坝硒矿硅质岩的地球化学特征及成因[J].沉积学报,2002,20(4):727~732
- 何学贤,杨淳,刘墩一.第四纪年代的利器:热电离质谱铀系定年技术[J].地学前缘,2003,10(2):335~340
- 侯军宁,李继云.土壤硒的形态及有效硒的提取[J].土壤学报,1990,27
- 侯少范,朱振源.我国低硒地带人群全血硒含量及其与大骨节病关系的研究[J].地理研究,1984,8(6):14~23
- 侯少范,王丽珍,李德珠等.我国土壤中结合态硒的含量和分布规律[J].地理研究,1990,9(4):17~25
- 贾永平.硒元素抗癌作用的研究进展[J].国外医学,医学地理分册,1989,10(2):99~102
- 蒋少涌.过渡族金属同位素分析方法及其MC-ICP-MS地质应用[J].地学前缘,2003,10(2):261~278
- 兰叶青,毛景东,计维农.土壤中硒的形态[J].环境科学,1994,15(4):56~58
- 李广文等.启东县原发性肝癌地理分布特点与硒水平关系[J].中华肿瘤杂志,1986,8:262
- 李日邦,谭见安,王五一等.湖北西部动物硒中毒及其地理环境研究.自然地理与环境研究[M].广州:中山大学出版社,1992,220~225
- 李家熙,张光弟,葛晓立等.人体硒缺乏与过剩的地球化学环境特征及其预测[M].北京:地质出版社,2000
- 李献华,梁细荣,韦刚建等.锆石 Hf 同位素组成的 LAR-MC-ICPMS 精确测定[J].地球化学,2003,32(1):86~91
- 李志辉,李辉勇,熊远福等.淹水土壤中 Se(VI)还原反应的机理及条件[J].环境科学通报,2001,21(6):742~747
- 梁细荣,韦刚建,李献华等.利用 MC-ICP-MS 精确测定 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 和 Se/Nd 比值[J].地球化学,2003,32(1):91~96
- 林年丰.医学环境地球化学[M].长春:吉林科学技术出版社,1991,20~30,204
- 雒昆利,蒋继圣.陕西紫阳、岚皋下寒武统地层中硒的分布规律[J].地质地球化学,1995,(1):68~71
- 雒昆利,潘云磨,王五一等.南秦岭早古生代石煤和炭板岩的含硒量和硒的分布规律[J].地质论评,2001,47(2):211~217
- 雒昆利,邱小平.陕西安康南部富硒作物分析[J].自然资源,1995,(2):68~72
- 雒昆利.陕南硒中毒区分布的地层时代[J].地质论评,2003,49(4):384~388
- 雒昆利,谭见安,王五一等.大巴山区古生代地层和石煤中硒的化学活动性的初步研究[J].环境科学学报,2002,22(1):86~91
- 雒昆利,徐立荣,向连华.南秦岭大巴山区河水、泉水、井水的含硒量及其分布规律[J].地质学报,2002,76(3):389~394
- 雒昆利,管淑芹,张梅生.南秦岭下古生界石煤的富硒性及意义[J].长春地质学院学报,1995,25(2):125~131
- 马学友,张继棒,竺伟昆等.土壤中硒和硫相互作用的研究[J].土壤通报,2000,31(4):162~165
- 毛大钧,龚新国,刘家骥.湖北省利川县克山病发病特点[J].中国克山病及其防治研究,1987,76~78
- 毛大钧,苏宏灿,严良荣等.鄂西自治州硒中毒流行病学调查分析[J].中国地方病学杂志,1990,9(5):311
- 毛大钧,苏宏灿,汪永鑫等.高硒炭质页岩风化及燃烧导致中毒的初步研究[J].中国地方病学杂志,1988,7(5):297~299
- 彭安,徐朗秋.腐殖酸及土壤某些组分对硒(IV)的吸附与解吸作用,环境中重金属研究集[M].北京:科学出版社,1988
- 朴河春,洪业汤,袁芷云等.土壤中硒酸盐还原作用与硝酸盐脱氮化作用的相互关系[J].环境科学,1996,17(3):23~26
- 朴河春,袁芷云,刘广深等.硒酸盐和亚硒酸盐在土壤中吸附作用差异[J].土壤学报,1996,27(3):130~132

- 谭见安,王五一. 环境及其复合因子与大骨节病[J]. 环境科学报,1987,7(1):8
- 谭见安,夏卫平. 风化壳环境中硒的形态及意义,环境地球化学与健康[M]. 北京:地震出版社,1987,57~59
- 谭见安. 中华人民共和国地方病与环境图集[M]. 北京:科学出版社,1989
- 谭见安. 环境生命元素与克山病——生态化学地理研究[M]. 北京:中国药科学出版社,1996
- 田继兵,钱琴芳,紫云方. 湖北鄂西自治州土壤和玉米中硒的赋存状态的研究[J]. 科学通报,1992,5:455~457
- 王洪发. 鄂西自治州硒矿成矿远景区地质背景、控矿因素及找矿方向初探,硒资源及其综合利用[M]. 北京:中国科学技术出版社,1993,242~263
- 王子健,赵利华,彭安. 低硒带土壤中硒的挥发过程研究[J]. 环境科学,1989,8(2):7
- 魏华臣,王燕. 硒与癌变的微观水平研究[J]. 国外医学,肿瘤学分册,1985,6(6):351~354
- 温汉捷. 分散元素硒的有机成矿作用初析. 地球学报,1999,29(2):190~194
- 温汉捷,袁愉卓,凌宏文等. 中国早古生代若干高硒黑色系中层状硅质岩的地球化学特征及其成因意义[J]. 沉积学报,2003,21(4):619~626
- 温汉捷,袁愉卓. 拉尔玛硒2金矿床元素有机/无机结合态及硒的赋存状态研究[J]. 中国科学(D辑),1999,29(5):426~432
- 薛少安. 硒对肿瘤的预防[J]. 国外医学,医学地理分册,1989,1:14;10:1~3
- 杨光圻,王淑贞,周瑞华等. 湖北恩施地区原因不明脱发脱甲病症病因的研究[J]. 中国医学科学院学报,1981,3(2):1~6
- 姚林波,高振敏,龙洪波. 分散元素硒的地球化学循环及其富集作用[J]. 地质地球化学,1999,27(3):62~67
- 姚林波,高振敏,杨竹森等. 渔塘坝硒矿床富硒硅质岩的成因[J]. 中国科学(D辑),2002,32(1):54~63
- 姚林波,高振敏. 恩施双河渔塘坝硒矿床成因探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报,2000,19(4):350~352
- 张光弟,葛晓立,张绮玲等. 湖北恩施地区硒地质地球化学环境背景[J]. 地球学报,1998,19(1):59~67
- 张光弟,孙鲁仁,张绮玲. 癌症与地方病的地质构造——地球化学环境效应初步研究[J]. 中国地质,1994,8:23~26
- 郑宝山,洪业汤,赵伟等. 鄂西的富硒炭质岩与地方性硒中毒[J]. 科学通报,1992,11:1 027~1 029
- 朱建明,郑宝山,王中良等. 渔塘坝微地域高 Se 环境中土壤 Se 的分布规律及其影响因素[J]. 环境科学,1998,19(4):33~36
- 朱建明,郑宝山. 渔塘坝黑色富硒岩石中硒的赋存状态及其对局域环境的效应研究[J]. 中国科学院研究生院学报,2002,19(2):219~221
- Canfield D E, Thamdrup B. The production of ^{34}S -depleted sulfide during bacterial disproportionation of bacterial sulfur[J]. *Science*, 1994, 266:1 973~1 975
- Cheng K K, Day N E. Nutrition and esophageal cancer[J]. *Cancer Cause & Control*, 1996, 7(1):33~40
- Clark L C, Combs G F, Turnbull B W, et al. Effects of selenium supplementation of cancer prevention in patients with carcinoma of skin[J]. *Am Med. Assoc.*, 1996, 276:1 957~1 985
- Dowdle P R and Oremland R S. Microbial oxidation of elemental selenium in soil slurries and bacterial culture [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32:3 749~3 755
- Ellis A S, Johnson T M, Herbel M J, et al. Stable isotope fractionation of selenium by natural microbial consortia[J]. *Chem. Geol.*, 2003, 195:119~129
- Elrashidi M A, Ardiano D O, Workman S M, et al. Chemical equilibria of selenium in soil, A theoretical development[J]. *Soil Sci.*, 1987, 144:141~152
- Frankenberger T Jr, Karlson U. Microbial volatilization of selenium from soil and sediments[M]. In: Frankenberger W T, Benson S (eds.). *Selenium in the Environment*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994, 369~387
- Hagiwara Y. Selenium isotope ratios in marine sediments and algae —— a reconnaissance study[D]. *Univ. of Illinois at Urbana - Champaign*, Urbana. IL, 2000, 62

- Herbel M J, Johnson T M, Oremland R S, et al. Selenium stable isotope fractionation during bacterial dissimilated reduction of selenium oxanions[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64, 3: 701~3 709
- Heumann K G, Wachsmann M. Negative thermal ionization mass spectrometry of selenium, Part 4, Selenium trace determination in sediments and related samples[J]. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1989, 335: 775~758
- Heumann K G, Radlein N. Negative thermal ionization mass spectrometry of selenium, Part 3, Selenium trace determination in food samples[J]. *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 1989, 335: 751~754
- Johnson T M. A review of mass - dependent fractionation of selenium isotopes and implications for other heavy stable isotopes[J]. *Geochemical Geology*, 2004, 204: 201~214
- Johnson T M, Bullen T D. Selenium isotope fractionation during reduction of Fe (II) - Fe (III) hydroxide - sulfate (green rust)[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, 67: 413~419
- Johnson T M, Bullen T D, Zawislanski P T. Selenium stable isotope ratios as indicators of sources and cycling of selenium: Results from the northern reach of San Francisco Bay[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 2 075~2 079
- Johnson T M, Herbel M J, Bullen T D, et al. Selenium isotope ratios as indicators of selenium sources and oxyanion reduction[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63(18): 2 275~2 783
- Kaplan I R, Rittenberg S C. Microbial fractionation of sulfur isotopes[J]. *Gem. Microbiol.*, 1964, 43: 195~212
- Krouse H R, Thode H C. Thermodynamic properties and geochemistry of isotopic compounds of selenium[J]. *Can. J. Chem.*, 1962, 40(2): 367~375
- Mcneal J M, Balistrieri L S. Geochemistry and occurrence of selenium: an overview[J]. In: Jacobs L W (ed.). *Selenium in Agriculture and the Environment*, Soil Science Society of America, 1989, 23: 1~13
- Mikkelsen R L, Page A L, Bingham F T. Factors affecting selenium accumulations by agriculture crops[M]. In: Jacobs L W (ed.). *Selenium in Agriculture and the Environment*. Soil Science Society of America, 1989, 51~65
- Myneni SCB, Tokunaga T K, Brown Jr. Abiotic selenium redox transformations in the presence of Fe(II, III) oxides[J]. *Science*, 1997, 278 (5 340): 1 106~1 109
- Ohlendorf H M, Santolo G M, Kesterson Keservoir: past present and future: an ecological risk assessment [M]. In: Frankenberger W T, Benson S (eds.). *Selenium in the Environment*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994, 69~117
- Oremland R S, Hollibangh J T, Maest A S, et al. Selenate reduction to elemental selenium by anaerobic bacteria in sediment and culture: Biogeochemical significance of a novel, sulfate - independent respiration[J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1989, 55: 2 333~2 343
- Rashid K, Krouse H R, McCreedy RGL. Selenium isotope fractionation during bacterial selenite reduction [M]. In: Zartman R E (ed.). *Short Papers of the Fourth International Conference, Geochronology, Cosmochronology, Isotope Geology*. Open - File Report - U. S. Geological survey. Reston, UA, United States, 1978, 347~348
- Rashid K, Krouse H R. Selenium isotopic fractionation during SeO_3 reduction to Se and H_2Se [J]. *Can. J. Chem.*, 1985, 63: 3 195~3 199
- Rees C B, Thode H G. Selenium isotope effects in the reduction of sodium selenite and of sodium selenate[J]. *Can. J. Chem.*, 1966, 44: 419~427
- Rouxel O, Ludden J, Carginan J, et al. Natural variation of Se isotopic composition determined by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66(18): 3 191~3 199
- Skorupa J P. Selenium poisoning of fish and wildlife in nature: Lesson from twelve real - world - examples[M].

- In: Frankenberger W T, Engberg R A (eds.). *Environmental chemistry of selenium*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998, 64: 315~354
- Tokunaga T K, Lipton D S, Benson S M. Soil selenium fractionation, depth profiles and time trends in a vegetated site as Kesterson Reservoir[J]. *Water, Air, Soil Pollut.*, 1991, 57: 31~41
- Tokunaga T K, Zawislandski P T, Johannis P W, et al. Field investigation of selenium speciation, transformation and transport in soil from Kesterson Reservoir and Lahontan valley[M]. In: Frankenberger W T, Benson S (eds.). *Selenium in the Environment*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994, 119~138
- Trust B A, Fry B. Stable sulphur isotopes in plants: a review[J]. *Plant cell Environ.*, 1992, 15: 1105~1110
- Wachsmann M, Henmann K G. Negative thermal ionization mass spectrometry of main group elements, Part 2, 6th group: sulfur, selenium and tellurium[J]. *Int. J. Mass spectrum. Ion. Proc.*, 1992, 114: 209~220