

国家自然科学基金资助
水文与水资源工程品牌专业建设项目资助

同位素水文学 新技术新方法

TONGWEISU SHUIWENXUE
XINJISHU XINFANGFA



马传明 刘存富 等 编著
周爱国 蔡鹤生



中国地质大学出版社
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

国家自然科学基金资助

水文与水资源工程品牌专业建设项目资助

同位素水文学新技术新方法

马传明 刘存富
周爱国 蔡鹤生 等编著



中国地质大学出版社

ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

内 容 摘 要

本专著论述了 21 世纪近 10 年以来同位素水文学研究方面的部分新技术新方法。内容包括 3 部分。第一部分“综合研究”综述了硫酸盐中三氧同位素研究进展、氧的非质量同位素分馏及其地学应用、氯代挥发性有机物(VOCs)氯同位素测试技术及其在地下水污染中的应用研究进展;还介绍了天然水氧同位素测试及其应用研究进展、地下水污染研究中稳定同位素示踪方法及其应用前景、天然水中硝酸盐氮氧同位素测试技术研究进展。第二部分“新技术新方法研究”介绍了用连续流同位素比值质谱计(CF-IRMS)测试有机物和无机物的 C、H、O、N 同位素在线测试的 8 种技术和用 MC-ICPS 测试硫同位素的技术;还介绍了硫酸盐三氧同位素测试制样新技术—— Ag_2SO_4 热解法。第三部分“应用研究”介绍了我们的最新研究成果,包括地下水的 ^{14}C 、 ^4He 、 SF_6 年龄研究和河北平原地下水硫酸盐的 ^{34}S 、 ^{18}O 和锶同位素演化特征,以及铬同位素在地下水污染研究中的应用。最后介绍了国外用锶同位素和 U-Sr 同位素测定地下水补给速率的理论和方法。本专著内容丰富、概念明确、技术先进、理论严谨,具有实用性、前瞻性和可操作性,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天体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

同位素水文学新技术新方法/马传明等编著. —武汉:中国地质大学出版社,2010. 12
ISBN 978-7-5625-2504-2

I. ①同…

II. ①马…

III. ①同位素应用-水文学-研究

IV. ①P33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 183323 号

同位素水文学新技术新方法

马传明 刘存富 等编著
周爱国 蔡鹤生

责任编辑:刘桂涛 舒立霞

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)

邮政编码:430074

电 话:(027)67883511

传 真:67883580

E-mail: cbb@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

http://www.cugp.cn

开本:787 毫米×1 092 毫米 1/16

字数:486 千字 印张:19

版次:2010 年 12 月第 1 版

印次:2010 年 12 月第 1 次印刷

印刷:荆州市鸿盛印务有限公司

印数:1—1 000 册

ISBN 978-7-5625-2504-2

定价:88.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前 言

同位素水文学是同位素地质学的一个分支学科,是地球系统科学中最活跃、最使人关注的研究领域之一。由于科学技术日新月异的发展和学科间的交叉与渗透以及广泛的应用,同位素水文学本身在技术方法和理论研究方面最近几年也得到了巨大发展。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,广泛收集国内外最新研究成果,特别是我们自己的最新研究成果编辑而成的。参加专著编写人员共 38 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 3 部分。第一部分是“综合研究”。首先论述了硫酸盐中三氧同位素研究进展、氧的非质量同位素分馏及其地学应用。其次,特别介绍了氯代挥发性有机物(VOCs)氯同位素测试技术及其在地下水污染中的应用研究进展。由于水中有机污染物的毒性和持久性,以及它对人体健康的影响,它已成为当今研究领域的热点研究课题。尤其是有机氯同位素的研究,在国内处于起步阶段,在国际上研究成果也较少。所以这一内容的介绍具有重要指导意义。第三点,介绍了天然水氧同位素测试及其应用研究进展。简要论述了 50 年来天然水氧同位素测试的 11 种方法及其在天然水研究中的 14 种应用。天然水氧同位素测试技术还在不断发展,最近世界上又开发了一种“激光测试技术”,方法简便、价廉,便于推广。氧同位素应用广泛,还在不断地开发和扩大新的应用领域,例如食品和医药的鉴定等。最后,介绍了天然水中硝酸盐氮氧同位素测试技术研究进展。目前,国内许多研究者对硝酸盐污染研究特别感兴趣,该部分介绍将促使这一研究的深入开展。第二部分是“新技术新方法研究”。最近十年来,我国引进了一大批同位素比值质谱计 MAT253、Delta^{Plus} 和多接收电感耦合等离子体质谱计(MC-ICPMS),大大推动了我国同位素技术的发展。MAT253 和 Delta^{Plus} 自动化程度特别高。对许多无机物和有机物 C、H、O、N 的同位素组成都可进行在线分析。为了推动在线自动化测试技术的发展,本专著介绍了 8 种新技术:①天然水中¹⁸O 同位素测试技术—亚硝酸盐—

H₂O 平衡法,②天然水 NO₂⁻ 中¹⁵N 和¹⁸O 测试技术——细菌还原法,③微量水硝酸盐和亚硝酸盐¹⁵N 及¹⁸O 在线测试新技术——两阶段化学转化法,④天然水中硝酸盐氮、氧同位素组成研究,⑤植物中非交换氢同位素测试新技术——甲氧基团 D/H 比值法,⑥微量水总有机碳(TOC)含量及其 δ¹³C 值同时测试新技术——HTC-IRMS 法,⑦微量水芳香族硝基化合物单体碳和氮同位素测试新技术——SPME-GC/IRMS,⑧硫和碳同位素 EA-IRMS 高精度测试技术。MC-ICPMS 质谱计用途十分广泛,不仅可以测试非传统同位素,而且也可以研究传统同位素,例如硫同位素(³⁴S)、氯稳定同位素(³⁷Cl)等。本专著介绍了硫同位素测试新技术——MC-ICPMS 法。硫酸盐、高氯酸盐、硝酸盐、CO₂、N₂O 的¹⁷O 和¹⁸O 同位素测试技术,是世界上最近兴起的一种先进技术,它将会对碳循环、硫循环、氮循环和全球气候变化、生物地球化学和宇宙天体化学研究有着广阔的应用前景,在同位素的“质量分馏”和“非质量分馏”的理论研究中具有重大意义。本专著介绍了我们的最新研究成果“硫酸盐三氧同位素测试制样新技术——Ag₂SO₄ 热解法”。在国家自然科学基金资助下,我们最近正在开展“硝酸盐三氧同位素在线测试技术研究”。第三部分是“应用研究”。这一部分介绍了我们的最新研究成果,例如地下水的¹⁴C、⁴He、SF₆ 年龄研究和河北平原地下水硫酸盐的³⁴S 和¹⁸O 同位素演化特征、河北平原地下水水岩作用新证据——锶同位素示踪演变特征,以及地下水中铬同位素的分离技术及应用等。另外,还特别介绍了一些国外的最新研究成果,例如,天然水中 NH₄⁺ 的¹⁵N 同位素测试技术及其在水环境中的应用、大气中甲醛的碳氢同位素测试方法(CF-GC-IRMS 法)及其应用,以及浅层地下水补给速率测定新方法锶同位素和 U-Sr 同位素法。这些研究在国内尚无报道,有待我们去开发。

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,特别是有些新技术、新方法尚未开发,文中难免有一些疏漏和不足,希望读者批评指正。

《同位素水文学新技术新方法》编写组

2010 年 6 月

目 录

I 综合研究

硫酸盐中三氧同位素研究进展·····	(3)
氧的非质量同位素分馏及其地学应用·····	(10)
氯代挥发性有机物(VOCs)氯同位素测试技术及其在地下水污染中的应用研究进展·····	(22)
天然水氧同位素测试技术及应用研究进展·····	(34)
地下水污染研究中稳定同位素示踪方法及其应用前景·····	(45)
天然水中硝酸盐氮氧同位素测试技术研究进展·····	(53)

II 新技术新方法研究

天然水 ¹⁸ O同位素测试新技术——亚硝酸盐水平衡法·····	(61)
硫酸盐三氧同位素测试制样新技术——Ag ₂ SO ₄ 热解法·····	(70)
天然水NO ₂ ⁻ 中 ¹⁵ N和 ¹⁸ O测试技术——细菌还原法·····	(76)
微量水硝酸盐和亚硝酸盐 ¹⁵ N及 ¹⁸ O在线测试新技术——两阶段化学转化法·····	(84)
细菌反硝化法同时分析天然水中硝酸盐氮、氧同位素组成研究·····	(97)
植物中非交换氢同位素测试新技术——甲氧基团D/H比值法·····	(103)
微量水总有机碳(TOC)含量及其 $\delta^{13}\text{C}$ 值同时测试新技术——HTC-IRMS法·····	(114)
微量水芳香族硝基化合物单体碳和氮同位素测试新技术——SPME-GC/IRMS·····	(127)
硫同位素测试新技术——MC-ICPMS法·····	(141)
硫和碳同位素EA-IRMS高精度测试技术·····	(154)

III 应用研究

桂林地区岩溶水SF ₆ 年龄研究·····	(169)
地下水中的铬的分离技术及其应用·····	(177)
天然水中NH ₄ ⁺ 的 ¹⁵ N同位素测试技术及其在水环境中的应用·····	(182)

大气中甲醛的碳氢同位素测试方法(CF-GC-IRMS 法)及其应用	(194)
河北平原地下水硫酸盐 ³⁴ S 和 ¹⁸ O 同位素演化特征	(206)
河北平原地下水 ⁴ He 年龄初探——以满城-任丘剖面为例	(215)
河北平原地下水 ¹⁴ C 年龄新认识	(223)
河北平原地下水水-岩作用新证据——锶同位素示踪演变特征	(229)
浅层地下水 SF ₆ 年龄测试技术及其应用	(234)
浅层地下水补给速率测定新方法——锶同位素法	(244)
浅层地下水补给速率测定新方法——U - Sr 同位素法	(266)

I 综合研究



硫酸盐中三氧同位素研究进展

甘义群¹, 周爱国¹, 刘存富¹, 周建伟¹, 李小倩², 武金博²

中国地质大学 1. 环境学院; 2. 研究生院 武汉 430074

引言

硫酸盐存在于大多数天然环境(土壤、湖泊、河水、地下水以及大气圈)中,同时 SO_4^{2-} 也是海水中第二丰富的阴离子,在全球生物地球化学循环中发挥着关键作用。大气圈中的硫化物,特别是硫酸盐气溶胶是全球气候变化中的基本成分。硫酸盐中的硫、氧同位素组成可以提供不同自然环境中有关硫酸盐起源、迁移和转化的线索;特别是氧同位素研究可以揭示其中氧同位素组成占优势的因素,即硫的氧化还原反应和环境水的氧同位素组成;而且,在大多数地表条件下硫酸盐和水之间氧同位素的进一步交换可以忽略不计。因此,氧同位素组成是一个非常有效的示踪硫酸盐的起源及其形成环境的工具。近年来,随着硫酸盐中氧同位素质量不相关分馏现象的陆续发现以及 $\delta(^{17}\text{O})$ 研究的重大科学价值与广泛应用前景,使得三氧同位素特别是 $\delta(^{17}\text{O})$ 的测试技术与应用研究越来越受到关注。

1 测试技术研究进展

1.1 硫酸盐中 $\delta(^{18}\text{O})$ 测试技术

测定硫酸盐中 $\delta(^{18}\text{O})$ 值的传统方法是石墨还原法,即在约 1 100℃ 条件下燃烧石墨与 BaSO_4 的混合物,从而取得 CO_2 作为进样气体供质谱测定。1967 年, Rafter 创建了石墨还原法制备 CO_2 供质谱计测定硫酸盐中的 $\delta(^{18}\text{O})$ 值,其后该法被世界各国学者广泛采用。1986 年, 郑淑惠等在国内首次建立了石墨还原法制样流程,且以此为基础研究了云南腾冲热水中硫酸盐的 ^{18}O 同位素。1996 年,赵瑞等建立了碳酸盐中微量硫酸盐氧硫同位素的分析测试技术,可以用来测定 $\delta(^{18}\text{O})$ 值和 $\delta(^{34}\text{S})$ 值。1997 年, Krouse 等对石墨还原法进行了重大改进,建立了自动化热解-连续流 IRMS(同位素比值质谱计)法,可以更加有效地测定小样品量中硫酸盐的 $\delta(^{18}\text{O})$ 值。

但由于上述方法进行质谱测定时的进样气体是 CO_2 , 因此只能用来测定硫酸盐中的

文章来源:地质科技情报, 2006, 25(6): 72~76.

基金项目:国家自然科学基金项目(40572140; 40602030).

第一作者:甘义群,男,1977 年生,副教授,主要从事同位素地质、环境地质教学与研究工作.

E-mail: yiqungan@cug.edu.cn

$\delta(^{18}\text{O})$ 值,而不能同时测定 $\delta(^{17}\text{O})$ 值。

1.2 硫酸盐中三氧同位素同时测试技术

为了同时测定硫酸盐中的 $\delta(^{17}\text{O})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$,必须以 O_2 作为质谱测定的进样气体。目前,用硫酸盐制备 O_2 进行同位素测定的方法有下述3种。

(1) 石墨还原- CO_2 氟化法

1989年,Bhatta-charya等创建了 CO_2 氟化法。该法首先通过石墨还原法从 BaSO_4 中获得 CO_2 ,然后以高纯的五氟化溴(BrF_5)作为氟化剂,在Ni管内于 800°C 条件下氟化,将 CO_2 转化为 O_2 ,然后用质谱计同时测定 $\delta(^{17}\text{O})$ 值和 $\delta(^{18}\text{O})$ 值。该法的优点是 O_2 的转化率高,经过45h氟化后 O_2 的转化率接近100%;缺点是极其费时,制样工作十分辛苦。

(2) Ni管 BaSO_4 氟化法

该法以 BrF_5 作为氟化剂,在传统的Ni管内直接氟化 BaSO_4 。1992年,Rye等使用了Ni管 BaSO_4 氟化法制备 O_2 供质谱计测定,虽然可以同时测定 $\delta(^{17}\text{O})$ 值和 $\delta(^{18}\text{O})$ 值,但制样时间仍然较长,且氧气的产率仅约50%。当时使用这个方法的学者还有Wasserman,Arehart等。

(3) CO_2 -激光氟化法

2000年,美国学者Bao等建立了 CO_2 -激光氟化系统:用激光燃烧 BaSO_4 晶体,并进行氟化制备 O_2 ,然后用质谱计同时测定 $\delta(^{17}\text{O})$ 值和 $\delta(^{18}\text{O})$ 值。该方法的最大优点是大大缩短了制样时间,每个样品的制备仅需0.5h,提高了工作效率。

CO_2 -激光氟化法的特点是从反应剂(BaSO_4)到生成物(O_2)为非定量的氧的转化,因此需要对结果进行校正。实验结果证明,当样品量大于4mg时, O_2 的产率为17.5%~38.5%,平均产率为 $(28.6 \pm 4.2)\%$ 。已知传统的石墨还原- CO_2 氟化法可以使硫酸盐中的氧近100%地转化为 CO_2 ,而目前的 CO_2 -激光氟化法测定的 $\delta(^{18}\text{O})$ 值比用石墨还原- CO_2 氟化法得到的 $\delta(^{18}\text{O})$ 值系统地低 $(9.4 \pm 0.8)\%$ 。这个校正值是用NBS127(美国国家标准局标样)和海水硫酸盐的测定结果得到的,它可校正用 CO_2 -激光氟化法测定的样品量大于4mg的结果。

关于相同样品的重现性, CO_2 -激光氟化法对于 $\delta(^{18}\text{O})$ 优于 $\pm 0.8\%$,对于 $\Delta(^{17}\text{O})[\Delta(^{17}\text{O}) = \delta(^{17}\text{O}) - 0.52\delta(^{18}\text{O})]$ 优于 $\pm 0.05\%$,因此利用该法来研究 $\Delta(^{17}\text{O})$ 值特别有效。

与传统的两种方法相比, CO_2 -激光氟化法的优点是用样量少、速度快,其缺点则是减小了 $\delta(^{18}\text{O})$ 值的精度,不过对于硫酸盐的 $\Delta(^{17}\text{O})$ 精度来说却是合适的。此外,该技术也可以用于从硅酸盐和氧化物中定量地产生 O_2 供质谱计测定。

2 分馏机理及应用研究进展

2.1 氧同位素质量相关分馏

地球上几乎所有的物理、生物和化学过程引起的 $\delta(^{18}\text{O})$ 变化都接近 $\delta(^{17}\text{O})$ 变化的两倍,即 $\delta(^{17}\text{O}) = 0.52\delta(^{18}\text{O})$ 。这一现象被称为“质量相关分馏”(Mass Dependent Fractionation),它被很好地记录在地球上的矿物中。在岩石的记录中,至少在3.7Ga间,氧同位素都被认为遵循着这样一个质量相关关系,而且对于地球固体都毫无例外。基于上述认识,多年来(特别是1983年以前),在一般情况下,人们认为对许多地球上的物质是没有必要测定 $\delta(^{17}\text{O})$ 值的。

2.2 氧同位素质量不相关分馏及其应用

1983年, Thiemens等研究了氧同位素的质量不相关分馏(Mass Independent Fractionation, 简称 MIF), 认为这是一个新的效应, 可能在宇宙化学研究方面有重要意义。1999年, Thiemens用事实说明在陨石物质和少量地球的大气物质中存在着氧同位素的质量不相关分馏, 即 $\delta(^{17}\text{O}) \neq 0.52\delta(^{18}\text{O})$, 通常用 $\Delta(^{17}\text{O}) [\Delta(^{17}\text{O}) = \delta(^{17}\text{O}) - 0.52\delta(^{18}\text{O}) \neq 0]$ 表示异常的存在。因此, 自1983年以来, 许多学者都在寻找质量不相关分馏现象在地球和大气圈中存在的证据。1996年, Clayton等研究了地球以外物质的 $\delta(^{17}\text{O})$ 。1999年, Thiemens研究了大气分子, 例如 O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 和 N_2O 中的 $\delta(^{17}\text{O})$ 值。

硫酸盐中三氧同位素的研究在20世纪末逐渐引起人们的重视, 并很快成为国际研究的热点。1997年, 1998年, Lee等在大气硫酸盐气溶胶和雨水硫酸盐中观察到了正的 $\Delta(^{17}\text{O})$ 值, 其范围为 $0.2\text{‰} \sim 0.3\text{‰}$ 。这些正的异常很可能是在大气圈中的硫氧化期间来自臭氧(O_3)或 H_2O_2 的异常 $\Delta(^{17}\text{O})$ 迁移的结果, 因为已有研究证实 O_3 和 H_2O_2 具有正的 $\Delta(^{17}\text{O})$ 异常值。这些研究表明, 在地球物质中存在着氧同位素的质量不相关分馏, 因此, 硫酸盐的 $\Delta(^{17}\text{O})$ 值可用来解释大气圈中硫的氧化途径和机理。

众所周知, H_2SO_4 是酸雨和大多数地表水中主要的酸。但是, 仅仅使用 $\delta(^{18}\text{O})$ 或 $\delta(^{17}\text{O})$ 或 $\delta(^{34}\text{S})$ 作为示踪剂来识别硫的来源、迁移、转化存在一定的局限性。在地表水(河水)中也发现了大气沉积物中硫酸盐的 $\Delta(^{17}\text{O})$, 其 ^{17}O 的测量结果可以为研究地表环境中多样变化的硫酸盐特性提供一种有效的工具。

此外, 在地球表面环境的大量沉积物硫酸盐中也观察到了正的 $\Delta(^{17}\text{O})$ 值, 例如沙漠石膏胶泥和古老的火山灰沉积物、沙漠漆(Desert varnish)、南极干谷(Dry-valley)土壤硫酸盐等, 其 $\Delta(^{17}\text{O})$ 值的变化范围为 $0.2\text{‰} \sim 4.6\text{‰}$ 。最近, 在北美中部渐新统火山灰中也发现了硫酸盐的 ^{17}O 异常, 这是一个惊人的发现, 因为在世界范围内从最近收集的火山灰中都没有发现硫酸盐的 ^{17}O 异常。在地球上出现 ^{17}O 异常的固相对行星科学的共性而言是一个极大的发现, 因为至少在 3.7Ga 间的地球矿物中的 $\Delta(^{17}\text{O})$ 都被认为是零。由于在地球矿物中发现硫酸盐的 $\Delta(^{17}\text{O})$ 不是零, 因此为地表环境中大气沉积的硫酸盐提供了一种新的示踪剂, 同时也潜在地开创了研究古大气圈与地球其他圈层相互作用的新工具。

2.3 氧同位素质量不相关分馏机理探讨

目前对氧同位素的质量不相关分馏机理尚未研究清楚。关于大气分子, 在实验室由火花放电实验产生的臭氧(O_3)中首次观察到了质量不相关分馏现象。此外, Mauersberger用原位质谱法在平流层中观察到富含 ^{18}O 的臭氧, 而且 Schueler等指出, 平流层中的 O_3 经受了实际上的质量不相关分馏。对流层中 O_3 比平流层中 O_3 的质量不相关分馏要小得多。除了 O_3 以外, 在雨水的 H_2O_2 和硫酸盐颗粒以及其他一些大气成分中也测量到质量不相关分馏现象。

虽然在不同大气成分(例如 CO_2 、 N_2O 、 CO 等)中观察到了氧同位素的质量不相关分馏, 但臭氧(O_3)仍被认为是质量不相关分馏的主要来源。通过直接反应, 或通过 $\text{O}(^1\text{D})$ (一种臭氧的光解产物) 反应, 臭氧能够把 MIF 转移到其他成分上。 $\text{O}(^1\text{D})$ 与 CO_2 的交换可以解释所观察到的平流层 CO_2 富 $\delta(^{18}\text{O})$ 的现象。Röckmann等认为, MIF 从 O_3 转移到 NO_2 (通过 NO 和 O_3 的反应) 和随后从 NO_2 转移到 N_2O (通过 NH_3 和 NO_2 的反应) 的过程可以用来解释

对流层中 N_2O 的 MIF 起源。Röckmann 等同时指出, CO 和 OH 的反应可以把 MIF 分配到残留的 CO 分子中, 由此认为它是大气圈中 MIF 的另外来源。Lyons 通过使用光化学平衡模型证明, 在大气圈中可看到 MIF 被转移到 NO_2 和其他大气成分中, 这个模型也可以预测在平流层中 OH 具有 MIF 信号, 但在对流层中却没有 MIF 信号。

现有资料表明, 目前能够产生硫酸盐中正 $\Delta(^{17}\text{O})$ 的唯一过程是 O_3 和 H_2O_2 引起的大气硫的氧化作用。在对流层中, O_3 的 $\Delta(^{17}\text{O})$ 变化范围为 $5\text{‰} \sim 20\text{‰}$ 。平流层的 O_3 具有比对流层更大的 $\delta(^{18}\text{O})$ 和 $\Delta(^{17}\text{O})$ 值, 但误差较大; 而由水中 H_2O_2 测量结果得到的 $\Delta(^{17}\text{O})$ 值的变化范围为 $1.2\text{‰} \sim 2.4\text{‰}$ 。这些氧化剂按照其独特的 $\Delta(^{17}\text{O})$ 值以特有的比例进入到生成物硫酸盐中, 并被保存下来, 这可能是由于被大气圈中铁和锰催化后的还原硫化物对空气中 O_2 的氧化作用所致, 正如被云雾水中 OH 原子团引起的氧化作用那样。然而, 实验证明, 空气中 O_2 或 OH 原子团不能产生正 $\Delta(^{17}\text{O})$ 的硫酸盐。已有资料证明, 含水硫氧化作用途径的强烈程度取决于 pH 值, 当 $\text{pH} < 5$ 时, 占优势的氧化剂是 H_2O_2 , 但当 $\text{pH} > 6$ 时则是 O_3 ; 而当 H_2O_2 贫乏且 pH 值介于上述两者之间时占优势的氧化剂则是 OH 原子团。对于正 $\Delta(^{17}\text{O})$ 值的硫酸盐而言, 对其 $\Delta(^{17}\text{O})$ 信号衰减问题研究得很少, 只是推测生物硫酸盐的还原作用和硫的氧化作用在许多环境中可以清除正硫酸盐的 $\Delta(^{17}\text{O})$ 信号。但由于存在大量的 $\text{Mn}-\text{Fe}$ 氢氧化物和分子态氧, 干旱地区沙漠漆中的硫酸盐在细菌的新陈代谢中很少变成相应的信号衰减接收体, 因此 Bao 等认为, 沙漠漆中潜在的细菌过程对硫酸盐 $\Delta(^{17}\text{O})$ 信号的衰减只有很小的影响, 即在干旱地区硫酸盐中的 $\Delta(^{17}\text{O})$ 更容易被保存下来, 这对相关研究区的选取具有重要指导作用。

综上所述, 具有正 $\Delta(^{17}\text{O})$ 异常值的硫酸盐, 其中的 ^{17}O 同位素只能来自大气圈。虽然目前硫酸盐 $\Delta(^{17}\text{O})$ 的测量结果对定量描述不同来源与反应的硫酸盐的贡献还不够清楚, 但它能够清楚地识别大气硫酸盐的成分, 并能够提供关于来源和反应的独立信息, 与硫酸盐中 $\delta(^{34}\text{S})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$ 值容易受到信号叠加的影响相比, 这是一个很大的突破, 具有重要的应用价值。

3 研究趋势展望

过去对 $\delta(^{17}\text{O})$ 值的测定仅在地球以外物质(陨石)和大气分子(O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 和 N_2O 等)中进行。最近硫酸盐 $\delta(^{17}\text{O})$ 值异常的陆续发现引起了科学家极大的关注。要广泛、深入地研究硫酸盐中的三氧同位素, 特别是 $\delta(^{17}\text{O})$, 其前提是建立相关的测试技术流程。与传统方法相比, 激光技术在硫酸盐氧同位素研究中的应用无疑是一次技术革新, 特别是在 $\delta(^{17}\text{O})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$ 值同时测试方面, 解决了过去制样时间长的缺点, 具有很强的优势, 是今后的发展趋势。但在目前, 如何提高 CO_2 -激光氟化法中氧气的产率、准确校正测试数据是两个有待解决的关键技术; 同时, 如何找到一种更为安全的氟化剂来取代 BrF_5 也是测试领域需要进一步深入研究的问题。

国外相关研究表明, 对硫酸盐中 ^{17}O 的研究归纳起来有如下用途: ①分析判断地表环境和水环境中硫酸盐的来源; ②确定地下热水的温度; ③根据 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 中 ^{18}O 的反应速度来评价地下热水的滞留时间; ④研究酸雨的形成机理; ⑤研究古大气圈和地球其他圈层的相互作用; ⑥探测月球和火星大气圈的起源; ⑦研究平流层中臭氧的同位素组成, 探讨全球变暖的实质原因; ⑧计算海水的年龄; ⑨研究地下水的氧化还原程度。

总之, 硫酸盐中 ^{17}O 同位素的研究在大气科学、水文学、海洋学、宇宙地球化学等众多领域

中有着广泛的应用前景和极大的科学理论价值,特别是可为月球和火星的探测提供准确可靠的分析手段。硫酸盐中 $\delta(^{17}\text{O})$ 值、 $\delta(^{18}\text{O})$ 值的同时测试技术及其相关应用研究将是今后硫酸盐氧同位素领域的前沿与趋势。

参考文献

- 孙继朝,贾秀梅.地下水年代学研究[J].地球学报,1998,19(4):383~385.
- 赵瑞,沈延安,储雪蕾,等.碳酸盐岩中微量硫酸盐的氧同位素分析[J].地质科学,1996,31(3):308~311.
- 郑淑惠,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.
- ALPERS C N, BLOWES D W. *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation* [M]. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1994: 446~480.
- AREHART G B, KESLER S E, O'NEIL J R, et al. Evidence for the Supergene Origin of Alunite in Sediment-Hosted Micron Gold Deposits, Nevada [J]. *Economic Geology*, 1992, 87: 263~271.
- BAO H, THIEMENS M H, FARQUHAR J, et al. Anomalous ^{17}O Compositions in Massive Sulphate Deposits on the Earth [J]. *Nature*, 2000, 406: 176~178.
- BAO H, CAMPBELL D A, BOCKHEIM J G, et al. Origin of Sulphate in Antarctic Dry-Valley Soil as Deduced from Anomalous ^{17}O Compositions [J]. *Nature*, 2000, 407: 499~502.
- BAO H, MICHALSKI G M, THIEMENS M H. Sulfate Oxygen-17 Anomalies in Desert Varnishes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 2 029~2 036.
- BAO H, THIEMENS M H. Generation of O_2 from BaSO_4 Using A CO_2 -Laser Fluorination System for Simultaneous Analysis of $\delta(^{18}\text{O})$ and $\delta(^{17}\text{O})$ [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(17): 4 029~4 032.
- BAO H, THIEMENS M H, LOOPE D B, et al. Sulfate Oxygen-17 Anomaly in an Oligocene Ash Bed in Mid-north America: Was It the Dry Fog? [J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(16): 1 843.
- BHATTACHARYA S K, THIEMENS M H. New Evidence for Symmetry Dependent Isotope Effects: $\text{O} + \text{CO}$ Reaction [J]. *Physical Sciences*, 1989, 44: 435~444.
- CLAYTON R N, GROSSMAN L, MAYEDA T K. A Component of Primitive Nuclear Composition in Carbonaceous Chondrites [J]. *Science*, 1973, 182: 485~488.
- CLAYTON R N, MAYEDA T K. Oxygen Isotope Studies of Achondrites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 1 999~2 017.
- CLIFF S S, THIEMENS M H. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ Ratios in Atmospheric Nitrous Oxide: A Mass-Independent Anomaly [J]. *Science*, 1997, 278: 1 774~1 776.
- FARQUHAR J, SAVARINO J, JACKSON T L, et al. Evidence of Atmospheric Sulphur in the Martian Regolith from Sulphur Isotopes in Meteorites [J]. *Nature*, 2000, 404: 50~52.
- FARQUHAR J, THIEMENS M H. The Oxygen Cycle of the Martian Atmosphere-Regolith System: $\Delta^{17}\text{O}$ of Secondary Phases in Nakhla and Lafayette [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105 (E5): 11 991~11 997.
- FARQUHAR J, THIEMENS M H, JACKSON T. Atmosphere-Surface Interaction on Mars: $\Delta^{17}\text{O}$ Measurement of Carbonate from ALH84001 [J]. *Science*, 1998, 280: 1 580~1 582.
- JOHNSON D G, JUCK K W, TRAUB W A, et al. Isotopic Composition of Stratospheric Ozone [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105(D7): 9 025~9 031.
- JOHNSON C A, MAST M A, KESTER C L. Use of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ to Trace Atmospherically Deposited Sulfate in Surface Waters: A Case Study in Alpine Watersheds in the Rocky Mountains [J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(23): 4 483~4 486.

- JOHNSTON G C, THIEMENS M H. The Isotopic Composition of Tropospheric Ozone in Three Environments [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1997, 102(D21): 25 395~25 404.
- KIEHL J T, BRIEGLEB B P. The Relative Roles of Sulphate Aerosols and Greenhouse Gases in Climate Forcing [J]. *Science*, 1993, 260: 311~314.
- KRANKOWSKY D, BARTECKI F, KLEES G G, et al. Measurement of Heavy Isotope Enrichment in Tropospheric Ozone[J]. *Geophysical Research Letters*, 1995, 22: 1 713~1 716.
- KROUSE H R, NORMAN A L, WIESER M. Isotope Analysis of Microgram Quantities of Sulphur [J]. *Journal of Conference Abstracts*, 1997, 223: 21~25.
- KROUSE H R, STEWART J W B, GRINENKO V A. Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment[C]//Krouse H R, Grinenko V A. Pedosphere and Biosphere: In Stable Isotopes. New York: John Wiley & Sons, 1991: 267~306.
- LEE C W. Multiple Stable Oxygen Isotopic Studies of Atmospheric Sulfate Aerosols[C] // Anon. AGU Fall Meeting. Washington D. C: American Geophysical Union, 1997: F111.
- LEE C W, SAVARINO J P, THIEMENS M H. Multiple Stable Oxygen Isotope Studies of Sulfate and Hydrogen Peroxide Collected from Rainwater, EOS [C] // Anon. AGU Fall Meeting. WASHINGTON D. C: American Geophysical Union, 1998: F91.
- LEE C C-W, THIEMENS M H. The $\delta(^{17}\text{O})$ and $\delta(^{18}\text{O})$ Measurements of Atmospheric Sulfate from a Coastal and High Alpine Region: A Mass-Independent Isotopic Anomaly [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106(D15): 17 359~17 373.
- LIANG J, JACOBSON M Z. A Study of Sulfur Dioxide Oxidation Pathways over a Range of Liquid Water Contents, pH Values, and Temperature [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104: 13 749~13 769.
- LYONS J R. Transfer of Mass-Independent Fractionation in Ozone to Other Oxygen-Containing Radical in the Atmosphere [J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(17): 3 231~3 234.
- MATSUHISA Y, GOLDSMITH J R, CLAYTON R N. Mechanisms of Hydrothermal Crystallization of Quartz at 250 Degrees C and 15 Kilo-bars[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42: 173~182.
- MAUERSBERGER K. Measurement of Heavy Ozone in the Stratosphere [J]. *Geophysical Research Letters*, 1981, 8: 935~937.
- MAUERSBERGER K. Ozone Isotope Measurements in the Stratosphere[J]. *Geophysical Research Letters*, 1987, 14: 80~83.
- MITCHELL M J, KROUSE H R, MAYER B, et al. Use of Stable Isotopes in Evaluating Sulfur Biogeochemistry of Forest Ecosystems[C]//Kendall C, McDonnell J J. Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Amsterdam: Elsevier, 1998: 489~518.
- MIZUTANI Y. An Improvement of the Carbon-Reduction Method for the Oxygen Isotopic Analysis of Sulphates [J]. *Geochemical Journal*, 1971, 5: 69~77.
- RAFTER T A. Oxygen Isotopic Composition of Sulphates-Part I. A Method for the Extraction of Oxygen and Its Quantitative Conversion to Carbon Dioxide for Isotope Radiation Measurements [J]. *Science*, 1967, 10: 493~510.
- ROBERT F, REJOU-MICHEL A, JAVOY M. Oxygen Isotopic Homogeneity of the Earth: New Evidence [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 108: 1~9.
- RÖCKMANN T, KAISER J, CROWLEY J N, et al. The Origin of the Anomalous or "Mass Independent" Oxygen Isotope Fractionation in Tropospheric N_2O [J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28: 503~506.

- RYE R O, BETHKE P M, WASSERMAN M D. The Stable Isotope Geochemistry of Acid Sulfate Alteration [J]. *Economic Geology*, 1992, 87: 225~262.
- SAVARINO J, FHIEMENS M H. Analytical Procedure to Determine both $\delta(^{16}\text{O})$ and $\delta(^{17}\text{O})$ of H_2O_2 in Natural Water and First Measurements[J]. *Atmospheric environment*, 1999, 33: 3 683~3 690.
- SAVARINO J, LEE C C-W, THIEMENS M H. Laboratory Oxygen Isotopic Study of Sulfur (IV) Oxidation: Origin of the mass-independent oxygen isotopic anomaly in atmospheric sulfates and sulfate mineral deposits on Earth [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105(D23): 29 079~29 088.
- SAVARINO J, THIEMENS M H. Mass-Independent Oxygen Isotope (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) Fractionation Found in H_2 , O_2 Reactions[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103: 9 221~9 229.
- SCHUELER B, MORTON J, MAUERSBERGER K. Measurement of Isotopic Abundances in Collected Stratospheric Ozone Samples [J]. *Geophysical Research Letters*, 1990, 17: 1 295~1 298.
- SEINFELD J H, PANDIS S N. Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change [M]. New York: Wiley, 1998: 1 326.
- THIEMENS M H, HEIDENREICH H E. The Mass-Independent Fractionation of Oxygen: A Novel Effect and Its Possible Cosmochemical Implications [J]. *Science*, 1983, 219: 1 073~1 075.
- THIEMENS M H, JACKSON T, MAUERSBERGER K. Oxygen Isotope Fractionation in Stratospheric CO_2 [J]. *Geophysical Research Letters*, 1991, 18: 669~672.
- THIEMENS M H. Mass-Independent Isotope Effects in Planetary Atmospheres and Early Solar System[J]. *Science*, 1999, 283: 341~345.
- WASSERMAN M D, RYE R O, BETHKE P M, et al. Methods of Separation and Total Stable Isotope Analysis of Alunite [R]. Washington D. C. : U. S. Geological Survey Open-File Report 92-0009, 1992.
- YUNG Y L, DEMORE W B, PINTO J P. Isotopic Exchange between Carbon Dioxide and Ozone Via $\text{O}(^1\text{D})$ in the Stratosphere[J]. *Geophysical Research Letters*, 1991, 18: 13~16.

氧的非质量同位素分馏及其地学应用

熊志方¹, 胡超涌², 黄俊华², 谢树成², 甘义群³

中国地质大学 1. 研究生院; 2. 地球科学学院; 3. 环境学院 武汉 430074

引言

同位素分馏是自然界中常见的现象。通常由物理、化学及生物作用引起的热力学和动力学同位素分馏都与质量有关, 称为质量同位素分馏。然而, 近 30 年研究发现, 自然界物质还存在非质量同位素分馏。1973 年, Clayton 等首次在陨石富钙铝包体(CAIs)中发现氧的同位素组成不遵循质量同位素分馏, 当时认为由核过程所致。1983 年, Thiemens 等在实验室通过化学过程制得的 O_3 和残余 O_2 中第一次发现了非质量同位素分馏。这些发现为研究行星大气圈和早期太阳系中各种物理化学过程提供了新的思路。近年来, 随着分析测试技术的提高以及同位素分馏理论的完善, 氧非质量同位素分馏的应用范围已从太空拓展到地球, 并逐渐应用到全球变化研究的诸多方面, 其应用前景越来越受到地球科学家们的关注。

1 氧的非质量同位素分馏

与质量有关的同位素分馏(Mass-dependent Isotope Fractionation)遵循一定的分馏定律。

对于热力学平衡分馏:

$$\lambda = \ln \alpha_{2/1} / \ln \alpha_{3/1} = (1/m_1 - 1/m_2) / (1/m_1 - 1/m_3) \quad (1)$$

对于动力学分馏:

$$\lambda = \ln \alpha_{2/1} / \ln \alpha_{3/1} = \ln(m_1/m_2) / (m_1/m_3) \quad (2)$$

式中: α —分馏系数;

$m_1 < m_2 < m_3$, 在热力学平衡分馏中 m_i 为原子质量, 在动力学分馏中 m_i 为原子质量、分子质量或简约质量(Reduced Mass);

λ —三同位素组成图中的斜率。

理论上对于氧, $\delta(^{17}O) = \lambda \cdot \delta(^{18}O)$, λ 介于 0.500~0.529 之间。在发现非质量同位素分馏之前, 地球上所有物质的氧同位素在三同位素组成图中, 也都沿一条斜率约为 0.5 的直线分布(图 1), 这条直线称为地球分馏曲线(Terrestrial Fractionation Line, 简称 TFL)。

文章来源: 地质科技情报, 2007, 26(2): 51~58.

基金项目: 国家自然科学基金项目(40472150; 40572140); 中国大洋协会“十五”课题项目(DY105-01-04-05).

第一作者: 熊志方, 男, 1981 年生, 硕士研究生, 主要从事海洋资源与环境研究工作.

E-mail: zhfxiong@163.com