



中国科学院研究生教学丛书



稳定同位素地球化学

郑永飞 陈江峰 编著

科学出版社

中国科学院研究生教学丛书

稳定同位素地球化学

郑永飞 陈江峰 编著

科学出版社

2000

内 容 简 介

本书是《中国科学院研究生教学丛书》之一。

本书系统概括了稳定同位素地球化学的基本原理和研究方法,反映了20世纪80年代以来国际上稳定同位素地球化学研究进展及其中隐含的基本理论。全书共分十二章,主要内容包括:(1)稳定同位素化学基础和分析方法;(2)稳定同位素热力学平衡分馏和动力学非平衡分馏;(3)同位素地质测温的方法学;(4)氢、氧、碳、硫、氮、硅和硼同位素地球化学;(5)同位素体系的理论模式。每章后面均附有详细的参考文献,以便感兴趣的读者进一步追根求源。

本书为研究生教材,也是地球科学教学和研究的重要参考资料,是高等院校、科研院所教师和科研人员的重要参考书。

图书在版编目(CIP)数据

稳定同位素地球化学/郑永飞等编著.-北京:科学出版社,2000

(中国科学院研究生教学丛书)

ISBN 7-03-008202-8

I. 稳… II. 郑… III. 稳定同位素-同位素地球化学 IV. P597

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第74236号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

西保印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000年8月第一版 开本:787×1092 1/16

2000年8月第一次印刷 印张:21

印数:1—2 800 字数:468 000

定价:38.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

稳定同位素地球化学是地球科学领域内一门新兴的边缘科学,是同位素化学、地球化学和地质学等许多学科交叉、渗透的产物。它研究轻元素(H、C、O、S和N等)稳定同位素在自然界(岩石圈、土壤圈、水圈、气圈、生物圈和环境以及星体)的丰度及其变化机理、在各种天然过程中的化学行为,并以此为指导研究天然和环境物质的来源、运移过程以及经历过的物理化学反应和条件,例如示踪地球内部层圈的化学演化和相互作用、监测全球变化等。该学科研究的时间尺度从太阳系演化的早期到现代,空间尺度从宇宙空间到原子。稳定同位素方法已成为现代地球科学研究的重要手段之一,它主要能够用于如下目的:(1)成岩成矿物质源区鉴定;(2)矿物岩石形成温度确定;(3)成岩成矿地球化学机理推测。

自Urey(1947)发表“同位素物质的热力学性质”一文以来,稳定同位素地球化学这一学科得到了飞速发展。研究内容上从传统的地质测温到地球化学示踪,研究手段上从常规化学制样方法到新式探针分析,研究方法上从静态半定量到动态定量,研究范畴上从三维结构到四维演化,研究对象上从局部地质单元到地球不同层圈,研究领域上从固体地球科学的各个学科(例如地球动力学、构造地质学、岩石学、矿床学、矿物学、沉积学)到其他不同学科(例如海洋学、水文学、冰川学、古气候学、环境科学、考古学、天体化学等),甚至于应用到了医学和食品工业。特别是自Hoefs(1973)出版第一本专著《Stable Isotope Geochemistry》以来,不仅该书已再版三次,而且国际上陆续出版了若干高级教学参考书及有关专门性书刊,极大地推动了稳定同位素地球化学的发展。目前,稳定同位素地球化学不仅已成为地球科学的一个重要分支,而且也是地球化学的一个重要基础。

50年代末,我国老一辈科学家高瞻远瞩,把同位素地球化学作为中国地球科学的一个新兴生长点。在国家支持下派出一批青年科学家到原苏联进修,带回了同位素地球化学的技术和思想。1960年开始在国内建设实验室,由中国科学院地质研究所、冶金工业部地质研究所和北京大学地质系合作建成了我国第一个硫同位素实验室。与此同时,在高等院校设置了同位素地球化学专门组,以培养专门人才。发展到现在,我国已有数十个稳定同位素地球化学实验室,分布在中国科学院和教育部所属研究院所和高等院校、国土资源部以及冶金和石油等产业部门所属高等院校和研究院所。

40年来,我国稳定同位素地球化学的研究和教学工作得到了蓬勃发展,不仅在矿床研究方面开展了大量工作,而且在化学地球动力学、岩石成因、水地球化学、冰川和古气候研究、环境研究、油气地球化学等各种领域取得了大量成果。但是应该看到,我国在稳定同位素地球化学基础理论和开发应用方面的总体研究水平,与国际上发达国家相比还存在相当大的差距。为了全面赶上国际先进水平并在更多领域占据领先地位,中国的同位素地球化学家需要与地球科学各相关领域的科学家一起努力,深入研究稳定同

位素地球化学理论,结合中国的实际开拓和扩大稳定同位素地球化学的应用领域,为发展稳定同位素方法在地球科学中的应用做出更大的贡献。

在我们从事科研、教学和实验室建设的过程中,以及日常与广大地球化学工作者和研究生的交往中,迫切地感到需要一本系统介绍稳定同位素地球化学基本原理及其应用的专门书籍。目前国内外有关稳定同位素地球化学的文献资料十分浩繁,但大都分散在各类地质学和地球化学书刊杂志中,虽然某些文章带有综合评述的性质,但往往过于深奥或不够全面。自 80 年代初以来国内陆续出版过若干介绍稳定同位素地球化学某一学科领域的专门书籍和小册子以及有关研究专著,但尚无一本系统反映 80 年代以来国际上稳定同位素地球化学研究进展及其中隐含的基本理论方面的教学科研参考书。虽然国外相继出版过若干稳定同位素地球化学方面的教学参考书及有关专门性书刊,但对于国内的研究生和非稳定同位素地球化学专家来说仍然存在阅读理解上的困难。

为了适应 21 世纪我国地球化学高级人才培养的教学要求和科研工作的需要,我们在长期科研和教学实践的基础上撰写了这本《稳定同位素地球化学》。全书共分十二章,第一章为稳定同位素化学基础。第二章介绍稳定同位素分析方法。第三章介绍稳定同位素分馏系数校准方法及其影响因素,并汇编了目前已知的氧、硫、碳和氢同位素在不同物相之间的分馏系数。第四章介绍均相和非均相体系同位素交换反应动力学理论及其在地质过程中的应用,汇编了氧和氢在矿物中的扩散系数。第五章讨论同位素地质测温的方法学,概括了同位素平衡的判别和稳定同位素地质温度计的应用,介绍了扩散控制的同位素交换和封闭温度概念。从第六章到第十一章分别介绍氢、氧、碳、硫、氮、硅和硼同位素地球化学。第十二章则从分异作用和混合作用两个方面专门讨论同位素体系的理论模式。每章后面均附有详细的参考文献,以便感兴趣的读者进一步追根求源。

与国内外现有稳定同位素地球化学类参考书相比,本书的特点可概括如下:①重视基本理论和概念,例如稳定同位素化学基础、常用同位素分馏系数和同位素数据解释的基本原理等;②内容涵盖面宽,在系统介绍稳定同位素地球化学在岩石学和矿床学等固体地球科学领域研究的同时,用一定的篇幅概括了稳定同位素地球化学在水文、石油、环境、考古等领域中的应用;③介绍本学科领域的最新研究进展,例如内部一致的稳定同位素平衡分馏系数、同位素动力学分馏、开放体系同位素交换和同位素体系理论模式等。限于篇幅,许多研究实例、理论模型和实验技术的细节未能详细描述,感兴趣的读者可参阅每章后面所列的有关参考文献。

多年的实践使我们认识到:①自然界物质的稳定同位素变化既有规律性也有复杂性,常常是“不识庐山真面目,只缘身在此山中”。为了有效地应用稳定同位素方法到地球科学研究中,稳定同位素地球化学专家不仅需要懂得地球科学的基础知识,而且对当前研究工作的热点和前沿应有充分了解。②地球科学研究常常犹如“瞎子摸象”,能否采集到具有充分代表性的样品进行同位素分析至关重要,因此在研究工作中既要注重点上解剖,又要注意面上概括。③我们对控制自然界同位素变化原理的理解仍然是有限的,稳定同位素地球化学研究的方向之一就是不断地发展和完善这些原理,而同位素体系理论模式则有助于高屋建瓴地解释自然观察的同位素数据,因此已成为国际上同位素地球化学研究的前沿方向之一。

本书撰写过程中得到中国科学技术大学化学地球动力学研究实验室同仁的支持,图

件清绘和文字输入工作得到赵彦冰、李一良、龚冰和李龙等同志帮助，初稿承蒙沈渭洲教授和蒋少涌博士审阅并提出宝贵意见，在此一并致谢。由于时间仓促和编者的水平所限，书中不足之处乃至错误均在所难免，敬请同行专家和读者指出，以便再版时更正。

第一章 稳定同位素基础

第一节 基本概念

1. 同位素

原子由原子核和核外电子构成。原子核决定原子的性质。原子核由质子和中子组成,所以一个原子核可以用下列数字特征表示: $A = Z + N$,式中 Z 为质子数,亦即原子序数; N 为中子数; A 为总核子数。

质子数相同而中子数不同的原子称为同位素(isotope),因为核外电子数由原子核中的质子数决定,所以可以近似地说,相同元素同位素的化学性质相同。中子数相同但质子数不同的原子称为等中子素(isotone)。总核子数相同的原子称为同量异位素,或同质异位素(isobar)。

同位素表示法为该元素符号的左上角标以核子数,例如 ^{18}O 。氧元素的原子序数为8,所以由元素符号本身可知,此同位素原子中含8个质子,核子数为18,因此中子数为10。

2. 同位素分类

同位素可分为两大类:放射性同位素(radioactive isotope)和稳定同位素(stable isotope)。

凡能自发地放出粒子并衰变为另一种同位素者为放射性同位素。其中有的是长寿命的,例如 ^{87}Rb ,它能自发衰变,形成稳定的 ^{87}Sr 。又如 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 、 ^{147}Sm 和 ^{40}K 等等均属此类。有些放射性同位素,须经过连续的衰变过程才成为最终的稳定同位素,例如 ^{238}U 放出8个 α 粒子衰变为 ^{206}Pb ,构成一个由母体放射性同位素、许多中间放射性同位素和最终的放射成因稳定同位素组成的放射系。例如 ^{238}U 系列中的 ^{234}U 、 ^{222}Rn 等都是放射系的中间放射性同位素。短寿命放射性同位素可以 ^{129}I 为例,它存在于太阳星云演化早期,现在早已衰变完了,只能通过其子体同位素(^{129}Xe)的异常判断这种放射性同位素曾存在过。此外还有一些通过天然和人工核反应生成的短寿命放射性同位素,如大气中的 ^{14}N 在宇宙射线中子作用下生成放射性的 ^{14}C ,又如 ^3He 和 ^{10}Be 等等也属于此类。

稳定同位素指无可测放射性的同位素。其中一部分是放射性同位素衰变的最终稳定产物,例如 ^{206}Pb 和 ^{87}Sr 等,称之为放射成因同位素(radiogenic isotope)。另一大部分是天然的稳定同位素,即自核合成以来就保持稳定的同位素,例如H和D、 ^{13}C 和 ^{12}C 、 ^{18}O 和 ^{16}O 、 ^{34}S 和 ^{32}S 等。本书主要涉及最后一类中的部分同位素。

已知约1700余种同位素中,稳定同位素约占260余种。

3. 同位素丰度(isotope abundance)

(1)绝对丰度:指某一同位素在所有各种稳定同位素总量中的相对份额,常以该同位

素与 ^1H (取 $^1\text{H} = 10^{12}$)或 ^{28}Si ($^{28}\text{Si} = 10^6$)的比值表示。这种丰度一般是由太阳光谱和陨石的实测结果给出元素组成,结合各元素的同位素组成计算的。

(2)相对丰度:指同一元素各同位素的相对含量。例如 $^{12}\text{C} = 98.90\%$, $^{13}\text{C} = 1.10\%$ 。大多数元素由两种或两种以上同位素组成,少数元素为单同位素元素,例如 $^{19}\text{F} = 100\%$ 。

当原子序数 $Z < 20$ 时,元素的一种同位素(常是最轻同位素)的相对丰度最高,其他同位素丰度都很低,例如 $^{16}\text{O} = 99.762\%$, $^{17}\text{O} = 0.038\%$, $^{18}\text{O} = 0.200\%$ 。但 Li 和 B 例外,因为它们有不同的形成途径。He 和 Ar 也例外,由于放射成因 ^4He 和 ^{40}Ar 的存在,较重的同位素 ^4He 和 ^{40}Ar 的相对丰度较高。当 $Z > 28$ 时,元素的各同位素丰度值比较均匀。但当 Z 为偶数时,丰度最大同位素的 N 也一定为偶数。

4. 同位素丰度变化

事实上,稳定同位素的丰度在不同地质体中是不同的,有一定的变化范围。例如 $^{16}\text{O} = 99.7771\% \sim 99.7539\%$, $^{17}\text{O} = 0.0407\% \sim 0.0350\%$, $^{18}\text{O} = 0.2084\% \sim 0.1897\%$ 。自然界中引起同位素丰度变化的主要原因为:

(1)与核合成有关的过程:包括与早期太阳系不均一性有关的丰度变异,例如碳质球粒陨石中的 O 同位素组成变异,可能与太阳系历史早期接受的超新星爆发注入物有关。若干宇宙化学过程,例如太阳风,导致某些月岩和陨石样品中 N 和惰性气体同位素异常。宇宙射线导致的核反应可以生成某些元素的同位素,例如 ^{14}C 以及 ^{10}Be 、 ^{26}Al 等。

(2)与放射性衰变有关的过程:包括长寿命放射性同位素例如 U、Th 的衰变,使 U、Th 减少,Pb、He 增加。太阳系历史早期一些现已灭绝的短寿命放射性同位素例如 ^{129}I 的衰变,造成某些地质体中 ^{129}Xe 异常。宇宙射线成因放射性同位素例如 ^3He 和 ^{14}C 的衰变也在较小程度上影响元素的同位素组成。某些极特殊情况下曾运行过的天然反应堆会导致小范围内元素同位素组成的显著异常,目前仅知一处,即非洲的 Oklo,其中 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 比值大于 137.88,裂变产物富集,表明该处曾一度发生过铀的诱发裂变。

(3)同位素分馏(isotope fractionation):同一元素的同位素之间由于核质量的差别,其物理和化学性质存在微小差别,这种性质差别与核过程无关,与放射性衰变无关。正由于这种微小的性质差别,经物理的、化学的或生物的过程之后,体系的不同部分(如反应物和产物)的同位素组成将发生微小的、但可测量的改变,称为同位素分馏,其程度正比于同位素质量差。在所有元素中,氢同位素质量的相对差异最大,因此氢同位素分馏也最大,一般比其他元素的同位素分馏大 1 个数量级。例如,水在 20°C 下的蒸发-凝聚过程中,水与水蒸气之间的氢氧同位素分馏系数分别是: $\alpha_{\text{H}} = 1.079$, $\alpha_{\text{O}} = 1.0091$ 。这表明,在与水平衡的水蒸气中,D 贫化了约 79‰,而 ^{18}O 仅贫化了约 9‰。

5. 同位素丰度变化的地质应用

(1)同位素地质定年:放射性同位素衰变为稳定子体,由母体衰减和子体积累,可以测定地质体系的形成时代,所以放射性同位素可以看作为地质时钟(geochronometer)。

(2)地球化学示踪:同位素组成变化不仅能够用来指示地质体的物质来源和地质体系经历过的地球化学过程,而且能够用来测定地球化学过程中的某些强度因子,最重要的是测温,即所谓的地质温度计(geothermometer)。

第二节 同位素效应

1. 概 念

由同位素质量差所引起的物理和化学性质上的差异,称为同位素效应(isotope effect)。同位素效应是一种物理现象,它影响分子的扩散速率、化学反应速度以及拉曼和分子红外光谱的位移等。

根据经典化学概念,由于相同元素的同位素在核外电子数及其排布上相同,同位素及其化合物的化学性质应该相同。但事实上,由于同一元素的不同同位素之间存在质量差异,它们的物理化学行为表现出一定的差异,并且不同同位素之间的相对质量差愈大,性质差异愈大。例如,三种水的同位素变体 H_2^{16}O 、 D_2^{16}O 和 H_2^{18}O 的许多性质存在微小但可察觉的差异(表 1.1)。

表 1.1 水分子同位素变体的物理化学性质

性 质	H_2^{16}O	D_2^{16}O	H_2^{18}O
分子量	18.01571	20.02836	
$d_{20}^\circ (\text{g}/\text{cm}^3)$	0.997	1.1051	1.1106
$d_{\text{max}} (\text{g}/\text{cm}^3)$	1.00000	1.10597	
最大密度时温度($^\circ\text{C}$)	3.98	11.23	4.30
熔点($^\circ\text{C}$)	0.000	3.813	0.28
沸点($^\circ\text{C}$)	100.000	101.43	100.14
饱和蒸汽压(mmHg, 25°C)	760.0	721.6	
电离常数(25°C)	1.05×10^{-4}	1.95×10^{-15}	
NaCl 溶解度(25°C , g/g)		0.3592	0.3056
摩尔体积(20°C , cm^3/mol)		18.049	18.124
室温下离子积	1×10^{-14}	0.16×10^{-14}	

2. 零点能

零点能给出关于同位素效应的定性概念和效应大小的粗略估计。根据量子理论,分子能量可用其电子能加上分子的平动能、转动能和振动能来表示:

$$E = E_{\text{电子}} + E_{\text{平动}} + E_{\text{转动}} + E_{\text{振动}} \quad (1.1)$$

式中 $E_{\text{电子}}$ 与核质量无关, $E_{\text{平动}}$ 和 $E_{\text{转动}}$ 受核质量影响很小,但 $E_{\text{振动}}$,即组成分子的原子间的振动能量,则受核质量影响甚大。以双原子分子为例:

$$E_{\text{振动}} = (n + 1/2)h\nu \quad (1.2)$$

式中 n 为振动量子数, h 为普郎克常数, ν 为分子固有振动频率,表达式为:

$$\nu = (1/2\pi)(K/\mu)^{0.5} \quad (1.3)$$

式中 K 为结合力常数, μ 为约化质量。设两原子的质量分别为 m_1 和 m_2 ,则:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.4)$$

由式(1.2)可见,分子不能取连续曲线上的任意能量,而只能取一些分立的能级,即其能量是量子化的。当 $n=0$ 时,分子振动能级最低,为:

$$E_{\text{振动}} = E_0 = (1/2)h\nu \quad (1.5)$$

该能量称为零点能(zero point energy,简称为 ZPE),即原子处于最低能级。实际上 $E_{\text{振动}}$ 永不为零,因此原子核在任何情况下总是振动着的。

由于分子固有振动频率 ν 正比于 $(1/m)^{1/2}$,所以同一元素的重同位素分子的 ν 值小,比相应轻同位素的零点能低(图 1.1)。因此,要破坏两重同位素构成的分子需要较大的能量,即由重同位素构成的分子比由轻同位素构成的分子稳定。以 H_2 、 HD 和 D_2 为例, D_2 的零点能最低, H_2 的零点能相对最高。所以在同一化学反应中,破坏 $\text{H}-\text{H}$ 间键较容易,而破坏 $\text{H}-\text{D}$ 和 $\text{D}-\text{D}$ 间键较难,即 H_2 容易起化学反应,而 D_2 则相对较难。

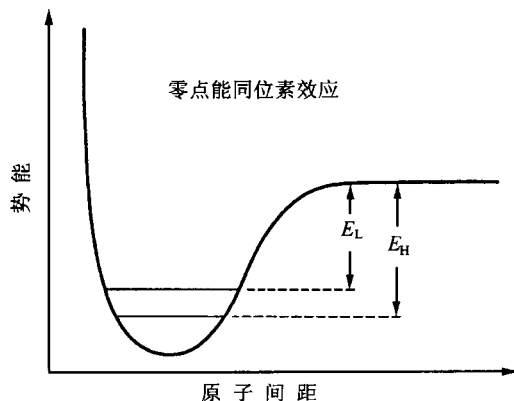


图 1.1 双原子分子位能 E 与原子间距的关系
L. 轻同位素; H. 重同位素

同位素效应一般是很小的。例如 ^{12}CO 和 ^{13}CO 两种分子的零点能差 $\Delta_{\text{ZPE}} = 288\text{J/mol}$,而两者的结合能则为 963kJ/mol ,差三个数量级。

第三节 同位素分析结果的表达和标准

1. 实测 δ 值

一般定义同位素比值 R 为某一元素的重同位素原子丰度与轻同位素原子丰度之比,例如 D/H 、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 和 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 等。但实际工作中 R 极难测准,这一方面是因为在测定同位素比值所用的仪器——质谱仪(mass spectrometer)中存在同位素分馏,另一方面是因为同位素地球化学研究中处理的同位素比值变化微小,增加了测定的难度。

实际工作中是采用相对测量法,即将待测样品(Sa)的同位素比值 R_{Sa} 与一标准物质(St)的同位素比值 R_{St} 作比较。比较结果称为样品的 δ 值,其定义为:

$$\delta(\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{Sa}}}{R_{\text{St}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1.6)$$

即样品的同位素比值相对于某一标准的同位素比值的千分差。例如对于氧同位素:

$$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Sa}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{St}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1.7)$$

δ 值可看作为 R 的同义语,且应用更为广泛。由于习惯上在 R 表达式中总写成重(微量)

同位素较轻(大量)同位素,所以当 $\delta > 0$ 时, $R_{\text{Sa}} > R_{\text{St}}$, 即说样品比标准“重”;反之, $\delta < 0$ 时, $R_{\text{Sa}} < R_{\text{St}}$, 因此样品比标准“轻”。式(1.6)也可写作:

$$R_{\text{Sa}} = R_{\text{St}} \times (1 + 10^{-3} \delta_{\text{Sa}}) \quad (1.8)$$

因为 $\alpha = R_{\text{Sa}}/R_{\text{St}}$, 所以 $\delta = 1000(\alpha - 1)$ 。

δ 值的大小显然与所采用的标准有关,所以在作同位素分析时首先要选择合适的标准,不同样品间的比较也必须采用同一标准才有意义。

2. 同位素标准

对作为同位素标准物质的一般要求是:(a)组成均一,性质稳定;(b)数量相当大,以便长期使用;(c)化学制备和同位素测量的手续简便;(d)大致为天然同位素比值变化范围的中值,以便用于绝大多数样品的测定,或处于变化范围的极值附近,专用于变化很大的样品;(e)可以作为世界范围的零点。当然由于各种具体原因,每一标准未必都能满足这些条件。

目前国际通用的同位素标准是由国际原子能委员会(International Atomic Energy Agency,简称 IAEA)和美国国家标准局(National Bureau of Standard,简称 NBS)颁发的。最近,后一机构已改名为国家标准和技术研究所(National Institute of Standard and Technology,简称 NIST)。现将主要的稳定同位素分析标准和数据报道的方式简介如下。

(1) 氢同位素

氢同位素分析结果均以标准平均大洋水(Standard Mean Ocean Water,即 SMOW)为标准报道。这是一个假想的标准,以它作为世界范围比较的基点,其“绝对”氢同位素比值被定义为: $D/H = (155.76 \pm 0.10) \times 10^{-6}$ (Hayes, 1982)。事实上并不存在 SMOW 这样一种物质,它是根据水样 NBS-1 定义的(Craig, 1961):

$$\alpha(D_{\text{SMOW-NBS-1}}) = 1.050$$

NBS-1 是由 NBS 分发的一个水样,它是用 Potome 河水制成的蒸馏水。相对于 SMOW,其氢同位素比值为:

$$\delta D_{\text{NBS-1}} = -47.6\text{‰}$$

后来 IAEA 分发了两个用作同位素标准的水样(Gonfiantini, 1978),一个是用海水经蒸馏后加入其他水配制成的 δD 值非常接近 SMOW 值的水样,称为 V-SMOW(Vienna-SMOW):

$$\delta D_{\text{VSMOW}} = 0\text{‰}$$

另一样品称为 SLAP(Standard Light Antarctic Precipitation),由南极融冰水制得,定义其氢同位素组成为:

$$\delta D_{\text{SLAP}} = -428\text{‰}$$

对于自然样品的氢同位素分析,常用的国际参考标准有:(1)GISP(格棱兰冰盖水), $\delta D = -189.5\text{‰}$; (2)NBS-22(石油), $\delta D = -118.5\text{‰}$; (3)NBS-30(黑云母), $\delta D = -65.7\text{‰}$ 。中国国家参考标准水样有三个:(1)QYTB, $\delta D = -62\text{‰}$; (2)GBWE070016, $\delta D = -5\text{‰}$; (3)GBWE070017, $\delta D = -158\text{‰}$ 。

氢同位素在天然物质中的一般分布如图 1.2 所示。

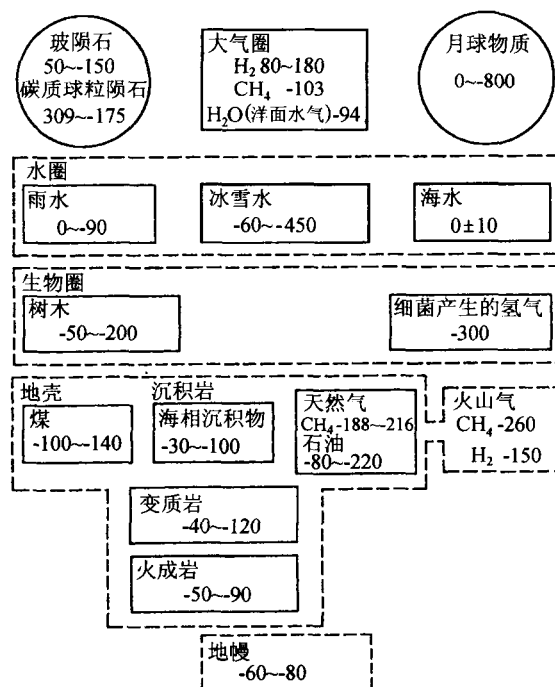


图 1.2 氢同位素在天然物质中的一般分布
以 δD 表示

(2) 碳同位素

碳同位素分析标准为 PDB (Peedee Belemnite), 为美国南卡罗来纳州白垩纪皮狄组拟箭石化石, 其“绝对”碳同位素比值 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = (11237.2 \pm 90) \times 10^{-6}$ (Hayes, 1982), 定义其 $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$ 。尽管 PDB 标准样品已经用完, 但对任何样品的碳同位素组成测定结果仍以 PDB 为标准进行报道。

常用的国际参考标准有: (1) NBS-18 (碳酸岩), $\delta^{13}\text{C} = -5.01\text{‰}$; (2) NBS-19 (大理岩), $\delta^{13}\text{C} = +1.95\text{‰}$; (3) NBS-20 (灰岩), $\delta^{13}\text{C} = -1.06\text{‰}$; (4) NBS-22 (石油), $\delta^{13}\text{C} = -29.7\text{‰}$; (5) USGS24 (石墨), $\delta^{13}\text{C} = -16.1\text{‰}$ 。中国国家参考标准分别为: (1) GBW04416 (大理岩), $\delta^{13}\text{C} = +1.61\text{‰}$; (2) GBW04417 (碳酸岩), $\delta^{13}\text{C} = -6.06\text{‰}$ 。

碳同位素在天然物质中的一般分布如图 1.3 所示。

(3) 氧同位素

一般来说, 氧同位素分析结果均以 SMOW 标准报道, 它是根据水样 NBS-1 定义的 (Craig, 1961):

$$\alpha(^{18}\text{O}_{\text{SMOW-NBS-1}}) = 1.008$$

SMOW 的“绝对”氧同位素比值为: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = (2005.20 \pm 0.43) \times 10^{-6}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = (373 \pm 15) \times 10^{-6}$ (Hayes, 1982)。相对于 SMOW, NBS-1 的氧同位素比值为:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{NBS-1}} = -7.94\text{‰}$$

两个 IAEA 标准水样 VSMOW 和 SLAP 的氧同位素比值分别为 (Gonfiantini, 1978):

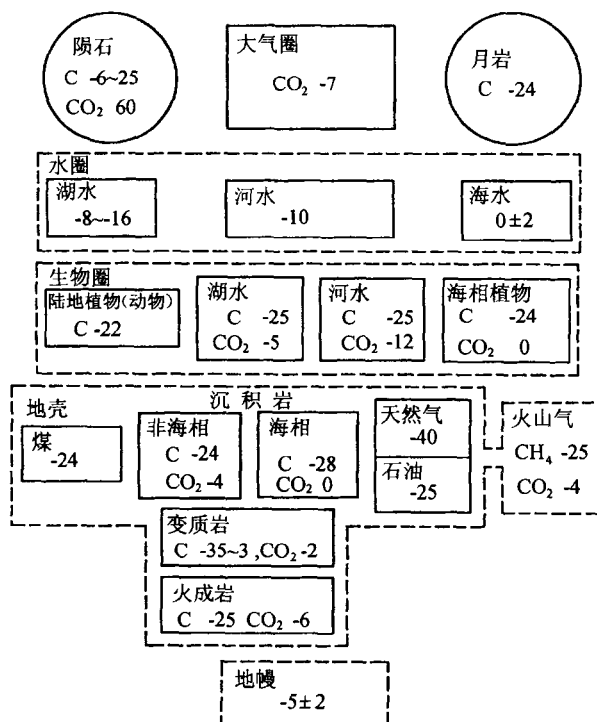


图 1.3 碳同位素在天然物质中的一般分布

以 $\delta^{13}\text{C}$ 表示

C 为还原碳; CO_2 为氧化碳

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 0\text{‰}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SLAP}} = -55.50\text{‰}$$

研究工作中常用的水和矿物氧同位素国际参考标准有六个,它们相对于 SMOW 标准的氧同位素组成如下:(1)GISP(格棱兰冰盖水), $\delta^{18}\text{O} = -24.8\text{‰}$; (2)NBS-18(碳酸岩), $\delta^{18}\text{O} = +7.2\text{‰}$; (3)NBS-19(大理岩), $\delta^{18}\text{O} = +28.6\text{‰}$; (4)NBS-20(灰岩), $\delta^{18}\text{O} = +26.6\text{‰}$; (5)NBS-28(石英), $\delta^{18}\text{O} = +9.6\text{‰}$; (6)NBS-30(黑云母), $\delta^{18}\text{O} = 5.1\text{‰}$; (7)NBS-127(硫酸钡), $\delta^{18}\text{O} = 9.3\text{‰}$ 。两个中国国家参考标准均为石英:(1)GBW04409, $\delta^{18}\text{O} = +11.11\text{‰}$; (2)GBW04410, $\delta^{18}\text{O} = -1.75\text{‰}$ 。

氧同位素在天然物质中的一般分布如图 1.4 所示。

在与古温度研究有关的碳酸盐样品氧同位素分析中,习惯采用 PDB 标准。它与 SMOW 标准之间的转换关系如下(Coplen et al., 1983):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03091\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.91 \quad (1.9a)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 0.97002\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} - 21.98 \quad (1.9b)$$

(4) 硫同位素

硫同位素标准为取自 Canyon Diablo 铁陨石中的陨硫铁(Troilite),简称 CDT,其“绝对”硫同位素比值 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0.0450045 \pm 93$ 。当取其作为硫同位素标准时,定义 CDT 的

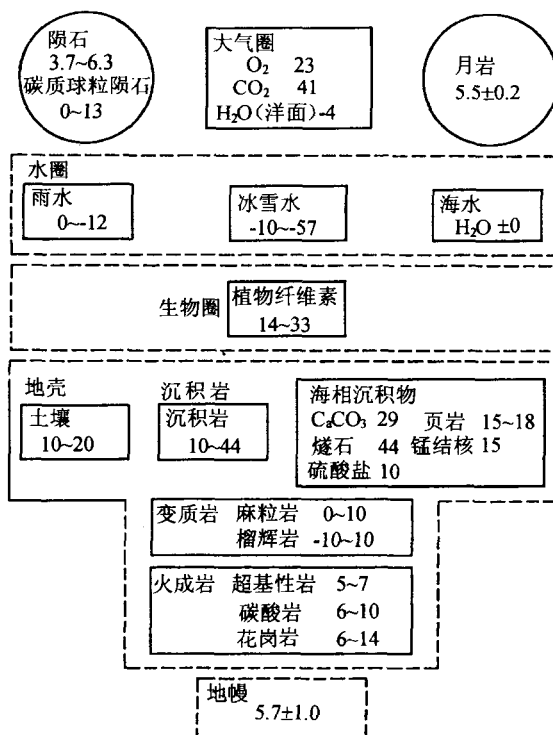


图 1.4 氧同位素在天然物质中的一般分布
以 $\delta^{18}\text{O}$ 相对于 SMOW 表示

$\delta^{34}\text{S}=0\text{‰}$ 。目前, CDT 国际标样已经用完, IAEA 正在组织制备新标准, 是人工制备的 Ag_2S 。将来也许与 H、C 和 O 同位素一样, 会用 VCDT 作为新的硫同位素标准。

研究工作中常用的硫同位素国际参考标准有: (1) NBS-122 (闪锌矿), $\delta^{34}\text{S}=+0.3\text{‰}$; (2) NBS-123 (闪锌矿), $\delta^{34}\text{S}=+17.1\text{‰}$; (3) NBS-127 (重晶石), $\delta^{34}\text{S}=+20.3\text{‰}$ 。两个我国国家参考标准均为 Ag_2S : (1) GBW04414, $\delta^{34}\text{S}=-0.07\text{‰}$; (2) GBW04415, $\delta^{34}\text{S}=+22.15\text{‰}$ 。

硫同位素在天然物质中的一般分布如图 1.5 所示。

(5) 氮同位素

氮同位素标准为空气, 其“绝对”同位素比值为 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}=(3676.5\pm 8.1)\times 10^{-6}$ (Hayes, 1982), 定义其 $\delta^{15}\text{N}=0\text{‰}$ 。氮同位素在天然物质中的一般分布如图 1.6 所示。

(6) 硅同位素

硅同位素组成常以 $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ 比值表示, 标准是石英砂 NBS-28, 定义其 $\delta^{30}\text{Si}=0\text{‰}$ 。在天体化学研究中, 也测定 $\delta^{29}\text{Si}$ 。早期工作中, 曾用过 Caltech Rose Quartz Standard (RQS) 标准 (Douthitt, 1982)。此标准与 NBS-28 之间的关系为:

$$\delta^{30}\text{Si}_{\text{RQS-NBS-28}}=-0.28\text{‰} \quad (1.10)$$

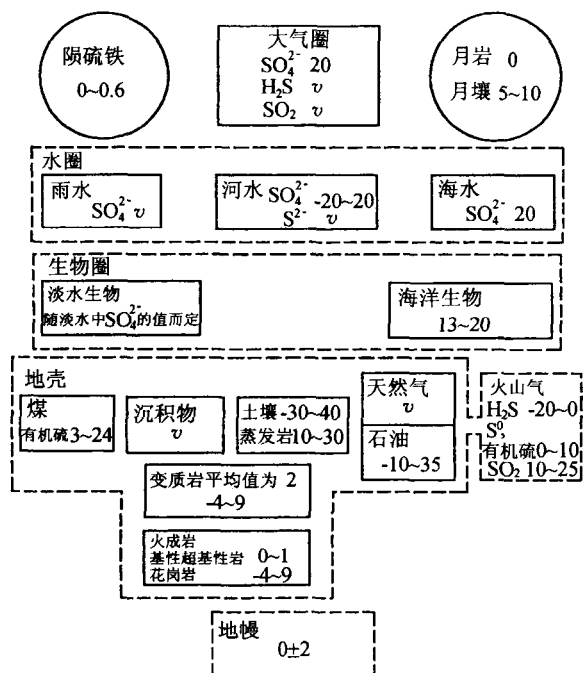


图 1.5 硫同位素在天然物质中的一般分布

以 $\delta^{34}\text{S}$ 表示
 ν 代表变化的 $\delta^{34}\text{S}$ 值

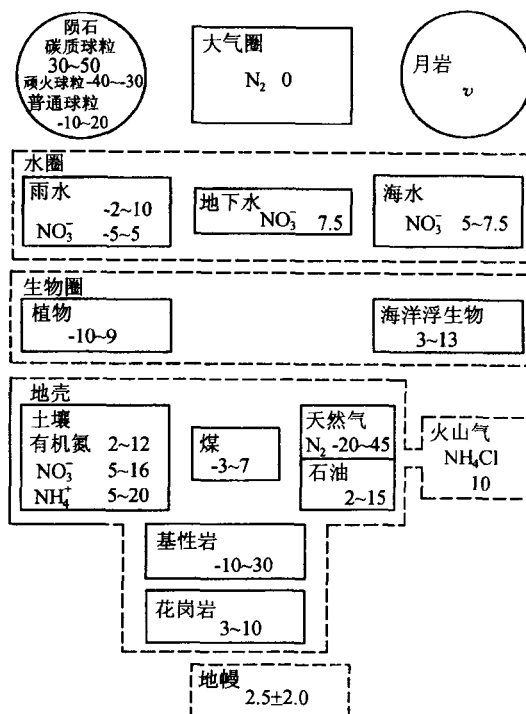


图 1.6 氮同位素在天然物质中的一般分布

以 $\delta^{15}\text{N}$ 表示
 ν 代表变化的 $\delta^{15}\text{N}$ 值

(7) 硼同位素

硼同位素标准采用 SRM951 硼酸, NBS 推荐的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值为 4.04362 ± 0.00137 (Catanzaro et al., 1970), 定义其 $\delta^{11}\text{B} = 0\text{‰}$ 。

第四节 同位素分馏

同位素分馏是指在一系统中, 某元素的同位素以不同的比值分配到两种物质或两相中的现象, 是同位素效应的表现。例如水蒸发时, 水蒸气富集 H_2^{16}O , 而残余水相中则相对富集 D_2^{16}O 和 H_2^{18}O 。其根本原因是由于不同同位素之间的质量差异, 导致其零点能差异, 引起物理化学性质的差异, 因此在物理、化学和生物过程中, 发生同一元素的各种同位素分别富集在不同相中的现象。物理化学上, 可将同位素分馏分为热力学平衡分馏 (thermodynamic equilibrium fractionation)、动力学非平衡分馏 (kinetic disequilibrium fractionation) 和非质量相关分馏 (mass independent fractionation)。热力学研究同位素交换达到平衡后的状态, 动力学研究同位素交换反应达到平衡的过程, 动力学同位素效应则研究由于同位素原子或原子团反应速率不同所造成的同位素分馏。

1. 热力学平衡分馏

同位素平衡分馏可以包括许多机理很不相同的物理化学过程, 但这些过程最终都达到了同位素分布的平衡状态。一旦同位素平衡状态建立后, 只要体系的其他物理、化学性质不发生变化, 同位素在不同矿物或物相中的分布就维持不变, 这就是同位素平衡状态的特点。体系处于同位素平衡状态时, 同位素在两种矿物或两种物相间的分馏称为同位素平衡分馏。在讨论同位素平衡分馏时, 我们可以不考虑同位素分馏的具体机理, 而把所有的平衡分馏都看作是同位素交换反应的结果加以处理。

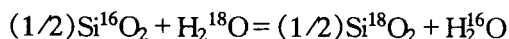
在热力学平衡条件下, 两种物质之间同位素分馏的程度以同位素分馏系数 α 表征, 以两种物质中同位素比值之商表示:

$$\alpha_{X-Y} = R_X/R_Y \quad (1.11)$$

式中 R_X 和 R_Y 分别为两种物质中的同位素比值, 相对丰度小的重同位素为分子。一般情况下, 同位素分馏系数是温度的函数, 通常对 α 取自然对数并乘以 1000, 以下列方式表示:

$$10^3 \ln \alpha = A \times 10^6/T^2 + B \quad (1.12)$$

式中 A 和 B 为常数, T 为绝对温度。该函数式称为分馏方程, 其图解形式称之为分馏曲线 (详见第三章)。例如, 考察石英与水之间的氧同位素交换:



在热力学平衡条件下 SiO_2 与 H_2O 之间的氧同位素分馏系数可表达为:

$$\alpha_{\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SiO}_2} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.13)$$

当温度 $t = 25^\circ\text{C}$ 时, $\alpha_{\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}} = 1.03677$ 。

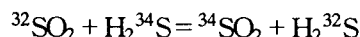
当 $\alpha = 1$ 时, 两种物质之间不存在同位素分馏。 $|\alpha - 1|$ 值愈大, 两种物质之间同位素分馏的程度愈大。一般除氢同位素外, 其他元素同位素的分馏系数 α 均接近于 1。在实

际工作中,通常采用 $10^3 \ln \alpha$ 能更为直观地表达分馏值的大小。例如对于石英-水体系, 25℃ 时 $10^3 \ln \alpha_{\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}} = 36.11$ 。

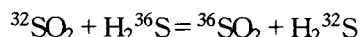
同位素分馏程度与同位素质量差成正比。设某元素有三种同位素,质量数分别为 m 、 $(m+1)$ 和 $(m+2)$, 这时存在下列关系:

$$[\alpha_{m-(m+2)} - 1] \propto 2 \cdot [\alpha_{m-(m+1)} - 1] \propto 2 \cdot [\alpha_{(m+1)-(m+2)} - 1] \quad (1.14)$$

例如对于硫同位素交换反应:



在 25℃ 下 $\alpha_1 = 1.074$ 。而对于



在 25℃ 下 $\alpha_2 = 1.145$ 。因此, $\alpha_{36-32} - 1 = 0.145 \propto 2 \cdot (\alpha_{34-32} - 1) = 2 \cdot 0.074$ 。显然, $(^{36}\text{S} - ^{34}\text{S})$ 质量差为 $(^{34}\text{S} - ^{32}\text{S})$ 质量差的两倍, 前者的分馏也大致是后者的两倍。若用 δ 标度表示, 则有 $\delta^{36}\text{S} \sim 2\delta^{34}\text{S}$ 。同理, $\delta^{18}\text{O} \propto 2\delta^{17}\text{O}$, 余类推。

2. 动力学非平衡分馏

动力学分馏指偏离同位素平衡而与时间有关的分馏, 即同位素在物相之间的分配随时间和反应进程而不断变化。自然界的许多同位素分馏具有化学动力学性质, 例如单向化学反应、蒸发、扩散和生物过程等。

一般地说, 下述两种情况都能产生同位素动力学分馏。一是在矿物形成时, 形成的矿物与体系之间本来就没有达到同位素平衡。例如, 由于晶出矿物本身的同位素均一化速度太慢, 跟不上晶体的生长速度, 造成先晶出的部分与后晶出的部分具有不同的同位素组成; 或者由于晶体形成时, 同位素在反应体系中的扩散速度跟不上晶体的生长速度, 造成同位素在晶体表面附近与整个体系之间的分布不均匀。在这两种条件下, 析出的晶体与体系之间都没有达到同位素平衡。又如一些缓慢的过程, 像厌氧菌将硫酸盐还原为硫化物的过程, 反应没有进行到底, 反应物与产物之间就没有达到同位素平衡。另一是矿物形成时, 形成的矿物与体系达到了同位素平衡, 但在矿物形成后, 由于外界条件发生变化, 比如温度的变化、新组分的加入或原有组分的逸散等。在新的条件下, 形成的矿物要发生同位素交换再平衡作用, 矿物的这种再平衡作用往往没有达到新的平衡状态, 并且还常常伴有另外的反应过程, 这类过程也具有同位素动力学分馏的性质。

相分离过程常常出现在自然界和实验室研究中, 是在开放体系中进行的一种动力学非平衡分馏, 例如海水蒸发、水汽冷凝、岩浆去气和结晶分异等。然而在相分离过程中, 体系中的两相物质在分离前的瞬间仍然处于热力学同位素平衡状态, 称为瞬时平衡状态。一旦某一物相离开平衡区域, 两相之间不再发生同位素交换, 结果两相物质的同位素组成将随相分离过程的进行不断地发生改变。这样, 不仅对于分离而去的物质, 而且对于留在体系中的物质, 它们的同位素组成均发生一定规律的变化, 具体取决于相分离时的温度、化学成分和分离物质的数量。对于分离的物相和留在体系内的物相而言, 两者之间的同位素分馏并不处于热力学平衡状态, 而是一种动力学非平衡分馏。

以岩浆去气过程为例, 假定原始岩浆是由气体(g)和熔体(m)组成的混合物, 在气体与熔体发生分离的过程中, 气体和熔体的同位素组成均随着气体逸出量的大小而变化。