

稳定同位素地球化学

〔西德〕J. 霍夫斯 著

科学出版社

56.6
588

稳定同位素地球化学

[西德] J. 霍夫斯 著

丁悌平 译

1103/1

科学出版社

内 容 简 介

本书扼要地介绍了稳定同位素地球化学的理论基础和研究方法,叙述了氢、碳、氧、硫等14种元素的同位素分馏机理,着重阐述了稳定同位素研究在解决各种宇宙化学和地球化学问题方面的应用和成果。本书内容比较丰富,可供广大地质工作者,同位素地质研究人员及地质院校师生参考。

Jochen Hoefs
STABLE ISOTOPE GEOCHEMISTRY
Springer-Verlag, 1973

稳 定 同 位 素 地 球 化 学

〔西德〕 J. 霍夫斯 著

丁 悌 平 译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1976年4月第一版 开本:787×1092 1/32

1976年4月第一次印刷 印张:5

印数:0001—4,310 字数:109,000

统一书号:13031·429

本社书号:645·13—14

定 价: 0.52 元

译者的话

最近十多年来，稳定同位素地球化学发展很快。积累了大量同位素丰度测定数据，在理论、方法和应用各方面均有很大进展。不论是在各个地学领域，还是在宇宙化学领域，稳定同位素研究都取得了许多重要成果，业已成为解决一系列重大问题的一种有力手段。因此迫切需要对这方面的成果加以系统地整理。

德意志联邦共和国格廷根 (Göttingen) 大学霍夫斯编著的《稳定同位素地球化学》正是适应这种需要而出版的。这本书继兰卡玛的《同位素地质学进展》之后，对近十余年稳定同位素地球化学方面的成果作了比较全面的概括。

本书共分三章。第一章简略地介绍同位素分馏效应的理论基础及同位素丰度测定的仪器与方法。第二章叙述了14种元素的同位素分馏机理，其中对氢、碳、氧、硫四种元素说得较详细，其它元素说得比较简略。此外，还介绍了各种同位素样品的制备方法。第三章是本书的重点，论述稳定同位素研究在地球化学和宇宙化学各方面的应用。涉及的领域包括陨石、月球表面物质、火成岩、沉积岩、变质岩、矿床、火山气体、地下热水以及水圈、大气圈和生物圈。本书内容相当丰富，基本上反映了当前的研究状况。

本书比较全面系统，叙述简明扼要，很适于作为基础知识读物。由于它侧重于地质应用，故对于广大地质人员也有重要参考价值。对于专门从事稳定同位素研究的人员，本书似嫌简略。但文中引用了大量文献，可供深入研讨之参考。

本书不足之处，首先是对理论部份叙述过于简单。有些重要概念(如对比分配函数)未曾提及，有些概念则讲得不甚清楚(如仅指出 $\Delta_{i-j} = \delta_i - \delta_j$ ，而未证明 $\delta_i - \delta_j$ 近于 $100 L_n \alpha_{i-j}$)。其次，第二章引用的理论和实验分馏曲线较少，而且对其可靠性又未加评论。这些都使得本书在理论阐述方面有些逊色。此外，在第三章中，许多重要课题讲得不够深透，有的则没有提到(如矿床只提到两类)。这些缺点可能是由于篇幅所限，也与目前的研究程度有关。

我国的同位素地质研究工作正在蓬勃开展。现在，许多实验室已经或正在开展稳定同位素地球化学方面的实验与研究，从事这方面的研究人员也在日益增加。因此，我们将此书译成中文，以便读者了解国外研究状况。希望读者遵照毛主席关于“**洋为中用**”的教导，根据自己的实践经验，取其精华、去其糟粕，批判地吸收有用的东西。

对原书中某些含糊或错误之处，尽译者所知作了一些修改和说明。限于水平，译文中难免尚有疏漏之处，敬希读者指正。

1975年3月

序

兰卡玛综述同位素丰度测定方面有关文献的第二本书《同位素地质学进展》出版以来，已经过了十多年了。其间，同位素测量结果及出版物的数量已大为增加。因此，似乎有必要根据新的进展对这方面的知识加以总结。

取此书名，是因为有意略去了整个放射性同位素地球化学部份。

本书共分三章。第一章讲同位素效应的理论和方法的基础，两方面都叙述得颇为简略。作者对本章的引言部份，尤其是同位素分馏理论阐述得有些不足感到抱歉，原因是作者擅长的主要是在地学方面，而不是物理、化学方面。

第二章概括了与最重要的元素——氢、碳、氧和硫有关的分馏机理。此外，对研究得还不那么透彻的一些元素也作了一些叙述。

第三章从地质学的观点对最重要的研究成果作了评述。有时，综述了不同作者对同一问题的观点，但不加评论，因为稳定同位素地质学发展得很快，目前还不可能作最后的回答。

显然，在写这本综述性的书稿时，作者不能只凭自己的实验和经验。因此，作者尽可能注意保持所引用的原著的特色，并指明出处。

作者相信，本书包括了稳定同位素方面最重要的新著。不过，作者并不打算罗列这方面已发表的所有著作的摘要，也不是想写一本稳定同位素地球化学手册一类的书。

本书的份量对于这方面的专家显得不够，但对于有兴趣研究这个课题的大学生则绰绰有余。作者希望本书对那些不专门从事这方面研究的地质学家也会有所帮助，并试图说明稳定同位素测定在解决地球化学和宇宙化学问题方面的广泛可能性¹⁾。

J. 霍夫斯

1973年4月于格廷根

1) 作者序中最后一段致谢的话在译文中删去。——译者注

目 录

译者的话.....	i
序.....	vii
第一章 理论基础和仪器的原理	1
一、同位素的定义.....	1
二、同位素效应.....	4
三、同位素分馏作用.....	6
四、质谱的基本原理.....	10
五、标准.....	15
六、样品处理综述.....	17
七、稳定同位素地球化学的概貌.....	18
第二章 某些元素的分馏机理	19
一、氢.....	19
(一) 制样方法和质谱测量.....	20
(二) 标准.....	20
(三) 分馏机理.....	21
1. 蒸汽压和凝固点的差别.....	21
2. 平衡交换反应.....	21
3. 动力同位素分馏.....	22
二、碳.....	22
(一) 引言.....	22
(二) 制样方法.....	23
(三) 标准.....	24
(四) 碳同位素分馏机理.....	24

三、氧	27
(一) 制样方法	28
(二) 标准	29
(三) 分馏机理	29
1. 平衡交换反应	30
2. 动力过程引起的分馏	33
3. 蒸汽压不同引起的分馏	33
四、硫	33
(一) 标准	35
(二) 制样方法	35
(三) 分馏机理	36
(四) 热液硫同位素分配实验	39
五、硒	39
六、硼	41
七、氮	42
八、硅	44
九、氯和溴	45
(一) 氯	45
(二) 溴	46
十、碱金属和碱土金属	46
(一) 锂	47
(二) 钾	47
(三) 镁	48
(四) 钙	48
第三章 自然界稳定同位素比值的变化	50
一、地球以外的物质：陨石、玻陨石、月球物质	50
(一) 陨石	50
(二) 玻陨石	54

(三) 月球物质	55
二、火成岩	56
(一) 岩浆水	63
(二) 硫同位素组成	65
(三) 碳同位素组成	66
三、火山气体和地下热水	67
四、矿床	70
(一) 矿床的硫同位素比值	71
(二) 热液碳酸盐	74
(三) 围岩蚀变	75
五、水循环	76
(一) 海水	80
(二) 溶解于天然水中的化合物的同位素组成	81
1. 水中的碳化合物	81
2. 海水和淡水中的硫酸盐	82
3. 地质历史中海水硫酸盐 δS^{34} 值的演变	85
六、大气圈	86
七、生物圈	90
(一) 碳	91
1. 生命物质	91
2. 沉积物中的有机质	93
3. 石油	94
4. 天然气	95
5. 煤	95
6. 碳同位素分布的“年龄效应”	96
(二) 氢	97
(三) 硫	97
八、沉积岩	98
(一) 硅酸盐	99

(二) 碳酸盐	101
1. 海相碳酸盐	101
2. 石灰岩	103
3. 淡水相碳酸盐	105
4. 白云石	106
(三) 磷酸盐	108
(四) 沉积硫化物	108
(五) 自然硫矿床	109
九、变质岩	109
(一) 区域变质作用	112
(二) 接触变质作用	112
(三) 变质岩的 D/H 比值	115
(四) 变质作用中的碳同位素比值	116
(五) 变质岩中的硫同位素分布	118
(六) 接触变质带中 K^{41}/K^{39} 比值的变化	118
十、平衡计算	118
参考文献	121
中译人名对照表	144

第一章 理论基础和仪器的原理

一、同位素的定义

同位素可定义为原子核内质子数相同而中子数不同的一些原子。“同位素”一词出自希腊语(原意是位置相同),表示同位素在周期表中占有同一位置。

为方便起见,将同位素表示为下列形式: ${}_8\text{O}^{16}$, 右上角的16代表质量数,左下角的8表示原子序数。

同位素可分为稳定的和不稳定的(放射性的)。稳定同位素约有300种,而现已发现的不稳定同位素有1200多种。“稳定的”一词是相对的,它取决于能够检测的放射性衰变时间的范围。现已发现原子序数由0到83的各种质量的稳定核,仅质量为5和8者除外。只有21种元素是纯元素,即它们仅含一种稳定同位素。其它元素都是两种以上同位素的混合物。在有些元素中,各同位素可以有固定的比例。如在铜中, Cu^{63} 占69%而 Cu^{65} 占31%。大多数情况下,一种同位素是主要的,其它同位素含量甚微。

可以用几个重要规则来描述核的稳定性,这里只讨论其中的两个规则。第一是所谓对称规则,它认为在低原子序数的稳定核中,质子数与中子数近于相等,或者中子与质子之比 N/Z 近于1。在质子数或中子数大于20的稳定核中, N/Z 总是大于1,而最重的稳定核可达1.5左右。随着 Z 的增高,带正电的质子间的库仑斥力迅速加大。为维持核的稳定性,中性的中子比质子增加得更快(见图1)。

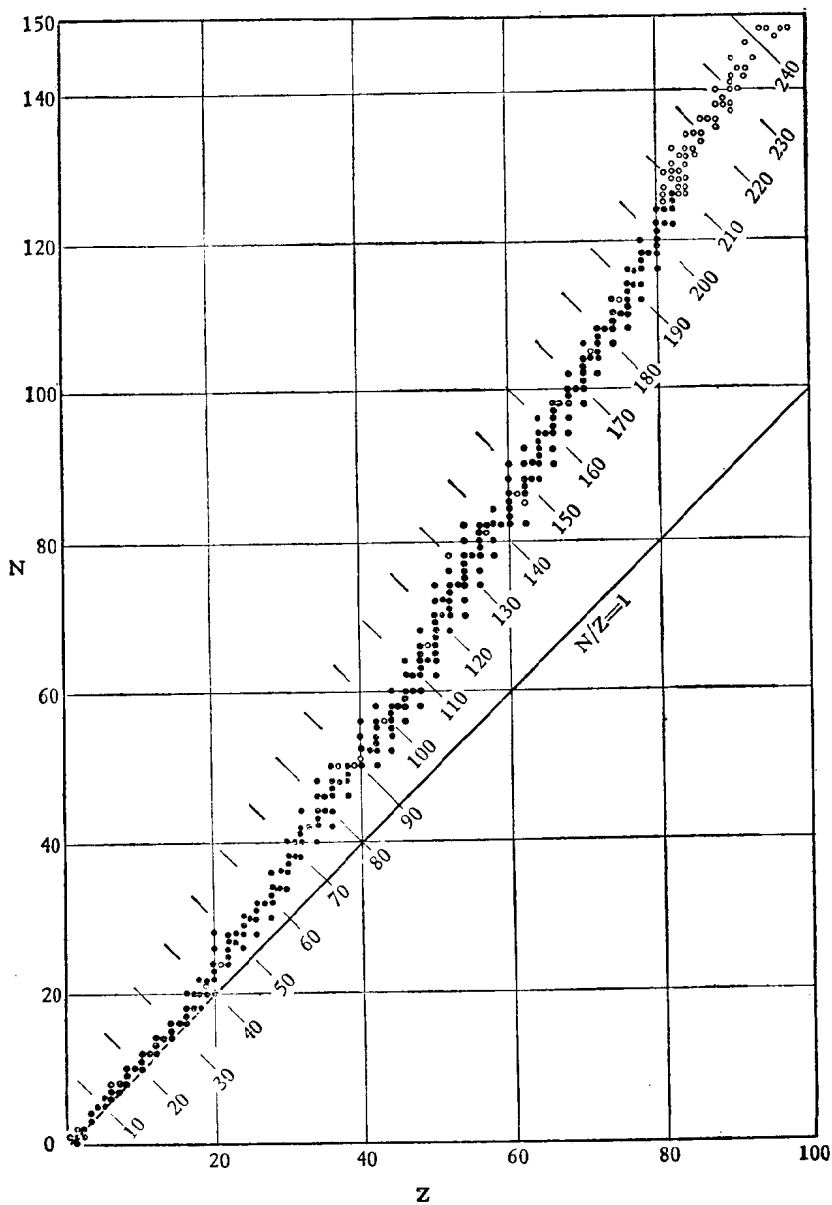


图1 稳定核(•)和不稳定核(○)的 Z - N 图

第二是所谓奥多和哈金斯规则，它指出核可以按含有的质子(Z)和中子(N)为偶数或奇数分类。在可能出现的四种组合中，最常见的是偶-偶型，最少见的是奇-奇型，如表1所示。

表1 原子核类型及其出现频率

类型(Z/N)	稳定核数目
偶-偶	160
偶-奇	56
奇-偶	50
奇-奇	5

图2也表示同一关系，它表明质子数为偶数的稳定同位素比为奇数的多。

放射性同位素可分为人工的和天然的。只有后者在地质学上有意义，因为它们大多数年代学方法的基础。放射性作用是能产生辐射的天然核反应。它可以分为：1) α 辐射，2) β 辐射，3) γ 辐射和 4) 电子俘获。

放射性衰变是使同位素丰度发生变化的第一种作用。由于一种元素的各种同位素之间化学和物理性质的细小差别而引起的同位素分馏，是使同位素丰度变化的第二

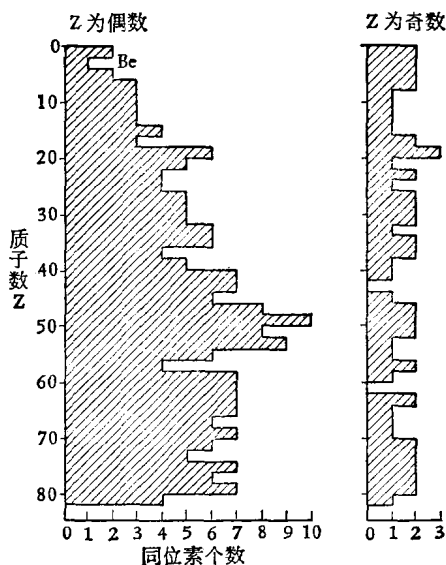


图2 稳定同位素数目

(包括半衰期大于 10^8 年的放射性同位素)

种作用。下面我们只就第二种作用加以讨论。

二、同位素效应

已经很清楚，一种元素的核外结构从根本上决定元素的化学性质，而核对该元素的物理性质起决定作用。因为一种元素的所有同位素的电子的数目和排列方式都相同，它们的化学性质必然极为相似。但这种相似并不是绝对的；由于各同位素质量不同，在物理-化学性质上存在一定的差别。在一些很轻的元素中，质量不同引起的差别极为显著。例如，在表 2 中列出了 H_2O 与 D_2O 在物理-化学性质上的某些差别。

自尤里等 (1932 a, b) 发现氢的同位素以后，人们用统计力学方法计算了 H、C、N、O、S 和其它元素的同位素在化学性质上的差别，并作了实验测定。这些差别在天然化学反应中可以引起相当大的同位素效应。

下面将对同位素效应的理论及有关的同位素分馏机理略加讨论。有关理论基础的更详细的介绍，可参阅比奇里森 (1965)，布罗德斯基 (1961)，布罗克和奥弗斯比 (1971)，梅兰德

表 2 H_2O 和 D_2O 的特性常数

常 数	H_2O	D_2O
密度 (20°C, 克/厘米 ³)	0.9982	1.1050
密度最大时的温度 (°C)	4.0	11.6
克分子体积 (20°C, 厘米 ³ /克分子)	18.049	18.124
熔点 (760 毛, °C)	0.00	3.82
沸点 (760 毛, °C)	100.00	101.42
蒸汽压 (100°C, 毛)	760.00	721.60
粘度 (20.2°C, 泊%)	1.00	1.26
离子浓度积 (室温)	1×10^{-14}	0.16×10^{-14}

(1960), 罗金斯基(1962), 塔德奇和索德(1950), 及尤里(1947)等文章。

量子理论是说明同位素物理-化学性质差别的理论基础。分子的能量可用分子的电能加上分子的平动能、转动能和振动能来表示。还应包含与这些运动相互作用有关的能量。同一元素的同位素, 其电能、平动能和转动能大致相等。因此引起“同位素效应”的就只有分子振动。

图3表示双原子分子的能量与原子间距的函数关系。根据量子理论, 分子不能任意具有图3的连续曲线上的每一能量, 而只能限于某些不连续的能级。最低能级不是能量曲线的极小值, 而要比它高 $\frac{1}{2}h\nu$ 。其中 h 是普朗克常数, ν 是分子中原子相对振动的频率。分子的振动频率与分子中原子的质量成反比。因此, 在化学式相同的分子中, 同位素不同的分子零点能不同: 含重同位素的分子比含轻同位素的分子零点能低。这一关系也示于图3, 上面的水平线(E_L)表示轻分子的零点能, 下面的线(E_H)表示重分子的零点能。

这意味着轻同位素形成的键较重同位素的键易于破坏。因而, 在化学反应时, 含轻同位素的分子一般较含重同位素的分子容易反应些。

总之, 我们看到同位素物质的能量取决于分子的振动频率, 而这种频率又取决于分子中原子的质量。

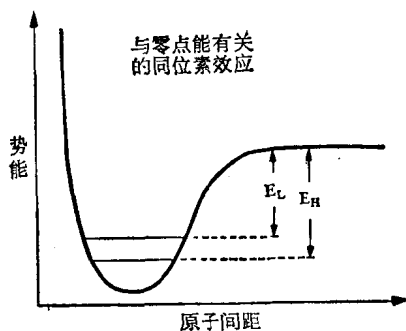


图3 在稳定分子中两原子间相互作用或在液体和固体中两分子间相互作用的势能曲线图
(据比奇里森, 1965)

三、同位素分馏作用

同位素在两种同位素比值不同的物质间的分配谓之同位素分馏。引起同位素分馏的主要作用是：1)同位素交换反应；2)主要取决于同位素分子反应速度不同的动力过程；3)其它物理-化学效应。

(1) 同位素交换反应包括一些机理很不相同的过程。下面，“同位素交换”是指下述所有过程：在这些过程中，不发生一般化学变化，而只在不同化学物质之间、不同相之间或单个分子之间发生同位素分配的变化。

让我们来考虑一种典型的交换反应，一种平衡过程，它可以写成：



式中 A 和 B 是以某种元素作为普通组分的分子。下角码 1 和 2 分别表示只含轻同位素或重同位素¹⁾ 的分子。根据统计力学，平衡常数 K 可用配分函数 Q 表示：

$$K = \frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}} \frac{Q_{B_1}}{Q_{B_2}}。$$

这意味着平衡常数 K 是两种 A 分子的配分函数比与两种 B 分子的配分函数比之商。换句话说，通过计算配分函数比可算得化学反应的平衡常数。分子的配分函数为：

$$Q = \sum_n \frac{e^{-E_n/kT}}{g_n}$$

式中求和包括分子的所有允许的能级 E_n ，而 g_n 为第 n 级 E_n 的统计加权。比奇里森和迈耶(1947)及尤里(1947)证明：为

1) 原文中为轻分子或重分子，分子似改为同位素较妥。——译者注