

Environmental Isotopes in Hydrogeology

水文地质学中的 环境同位素

Ian D. Clark
[加拿大] Peter Fritz 编著

张慧 张新基 译
何元庆 庞洪喜等 校



黄河水利出版社

P641

8

水文地质学中的环境同位素

[加拿大] Ian D. Clark 编著
Peter Fritz

张 慧 张新基 译
何元庆 庞洪喜等 校

黄河水利出版社

内 容 提 要

本书介绍了环境同位素、有关历史、早期的发展以及同位素分馏的基础理论。阐述了整个水文循环过程中 ^2H 和 ^{18}O 分馏,探讨了降水和地下水中的同位素示踪、自然环境和污染环境下溶质的来源以及生物地球化学循环同位素示踪问题。详细介绍了现代地下水和古地下水的测年方法,并利用研究实例阐述了这些测年方法的综合使用。

为了查阅方便,本书将一些重要的温度-分馏方程进行了汇编。本书对我国从事同位素水文地质学研究和应用的教学、科研、工程技术人员和其他有关人员具有重要的参考价值和实际应用意义。

图书在版编目(CIP)数据

水文地质学中的环境同位素/(加)克拉克(Clark, I. D.), (加)弗里茨(Fritz, P.)编著;张慧,张新基译. —郑州:黄河水利出版社,2006.3

书名原文:Environmental Isotopes in Hydrogeology
ISBN 7-80734-003-7

I. 水… II. ①克… ②弗… ③张… ④张…
III. 同位素应用-水文地质 IV. P641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 151300 号

Environmental Isotopes in Hydrogeology

Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part of Taylor & Francis Group LLC.

《水文地质学中的环境同位素》一书中文版经 Lewis 出版社授权出版。版权所有,未经 Lewis 许可,任何部分不得以任何方式翻印。

出版社:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市金水路 11 号

邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话:0371-66026940

传真:0371-66022620

E-mail:yrpc@public.zz.ha.cn

承印单位:河南省瑞光印务股份有限公司

开本:787 mm×1 092 mm 1/16

印张:18.25

字数:422 千字

印数:1—1 000

版次:2006 年 3 月第 1 版

印次:2006 年 3 月第 1 次印刷

书号:ISBN 7-80734-003-7/P·52

定价:39.00 元

著作权合同登记号:图字 16-2005-111

序

水是一切生物生存和人类生产活动的重要物质基础,尤其在缺水的西北干旱和半干旱地区,水资源已成为发展工农业生产的主要制约因素,合理开发利用水资源,保证水资源的供给,对区域国民经济可持续发展具有重要意义。现今,全球水资源严重短缺导致地下水过分开采、水资源污染问题日益严重,地下水的研究成为地学科学的前沿。常规的水文地质学方法已经无法解决这些问题。

同位素技术应用于水文地质学研究领域始于 20 世纪 50 年代初。此后,随着科学技术的发展,尤其是同位素分析技术的发展,水的同位素分析逐渐成为水文学和水文地质学现代研究方法之一。研究者通过研究水体本身及某些溶解盐类的同位素组成,获得了传统方法不可能得到的一些重要信息。随着同位素分析方法的不断发展,环境同位素应用范围正在日益扩大。现今,环境同位素不仅可以跟踪地下水来源,而且可以追踪其补给过程、地下过程、地球化学反应及反应速度。人们已逐渐认识到它们在生物化学循环和土壤-水-大气过程研究的重要性,而且正在开展污染水文地质学方面的新应用。

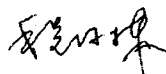
寒区旱区由于地理上的特殊性和地质上的复杂性,使用传统方法可能存在工作面积和工作难度大、工作基础薄弱的局限。在我国,近 20 年来同位素技术作为一种新技术在寒区旱区水科学研究中得到越来越广泛的应用。在大气降水稳定同位素,干旱地区地下水起源,盐湖中氯、硼、锂等同位素的应用研究中取得了较大进展,在寒区旱区同位素剖面的建立和古地理、古环境演化信息的提取上得到了一系列重要的成果,还对蒸发过程的同位素分馏理论进行了探索和发展。随着科学技术的发展和同位素应用水平的进一步提高,同位素技术还将在寒区旱区水科学研究和应用中取得更大进展。

我国水资源问题十分严峻,尤其是西北干旱-半干旱地区尤为突出,水资源短缺越来越成为区域经济社会发展的重要制约因素。水是人类生存的生命线,是经济发展和社会进步的生命线,是实现可持续发展的重要物质基础。对于西北干旱-半干旱地区,经济社会发展的最大制约因素是水资源以及因缺水造成的十分脆弱的生态环境。因此,利用环境同位素对地下水及其水文地质过程的深入研究可以为西北地区可持续发展,水资源的有效保护、高效利用、全面节约、合理开发、优化配置和综合治理提供重要的水文地质学依据。

张慧和张新基两位学者翻译的,何元庆、庞洪喜、卢爱刚、宁宝英、阮玲玲等校对的《水文地质学中的环境同位素》,是由加拿大渥太华大学(Ottawa University)渥太华-卡尔顿(Ottawa-Carleton)地球科学中心 Ian D. Clark 博士和 UFZ 环境研究中心 Peter Fritz 博士共同编著、美国路易斯出版社(Lewis Publishers)于 1999 年再版,是综述环境同位素基本原理及其在水文地质学中应用的经典之作,阐述了整个水文循环过程中 ^2H 和 ^{18}O 分馏,探讨了降水和地下水中的同位素示踪、自然环境和污染环境下溶质的来源以及生物地球化学循环过程中的同位素示踪问题。详细介绍了现代地下水和古地下水的测年方法。其

列举的研究实例和研究方法具有重要的参考借鉴价值和指导意义。

中国在同位素在水文地质学中的应用研究方面也已进行了大量的探讨,但很多问题还处于探索阶段,还需要进行系统深入的研究。可以相信,《水文地质学中的环境同位素》中文版的出版发行将会引起我国从事环境科学、水文地质学、水资源评价和利用等研究者的兴趣,并对推动我国水科学特别是西北干旱-半干旱地区的水科学研究的深入开展发挥积极作用。



2005年10月于兰州

译 著 前 言

20 世纪 50 年代初期,同位素技术开始应用于水文学研究领域,并解决了水文学和水文地质学研究中的一些问题。此后,随着科学技术的发展,尤其是同位素分析技术的发展,水的同位素分析逐渐成为水文学和水文地质学现代研究方法之一,研究者通过研究水体本身及某些溶解盐类的同位素组成,获得了传统方法不可能得到的一些重要信息。

环境同位素主要用于地球化学和物理水文地质学调查的补充,利用它不仅可以指示地下水的起源和年龄,而且可以追踪其补给过程、地下过程、地球化学反应及反应速度。人们已逐渐认识到它们在生物化学循环和土壤-水-大气过程研究的重要性,而且正在开展污染水文地质学方面的新的应用。

近 20 年来,同位素技术作为一种新技术在寒区旱区水科学研究中得到越来越广泛的应用。中国学者在大气降水稳定同位素,干旱地区地下水起源,盐湖中氯、硼、锂等同位素的应用研究中取得了较大进展,在寒区旱区同位素剖面的建立和古地理、古环境演化信息的提取上得到了一系列重要的成果,还对蒸发过程的同位素分馏理论进行了探索和发展。随着科学技术的发展和同位素应用水平的提高,同位素技术还将在寒区旱区水科学研究中取得更大进展。

由加拿大渥太华大学(Ottawa University)和渥太华-卡尔顿地球科学中心(Ottawa - Carleton Geoscience Center) Ian D. Clark 博士和 UFZ 环境研究中心(UFZ Center for Environmental Research) Peter Fritz 博士共同编著的,美国路易斯出版社(Lewis publishers)于 1999 年再版的《水文地质学中的环境同位素》是综述环境同位素基本原理及其在水文地质学中应用的经典之作,阐述了整个水文循环过程中 ^2H 和 ^{18}O 分馏,探讨了降水和地下水中的同位素示踪、自然环境和污染环境下溶质的来源以及生物地球化学循环过程中的同位素示踪问题。详细介绍了现代地下水和古地下水的测年方法。其列举的研究实例和研究方法具有参考借鉴价值和指导意义。本书对从事环境科学、水文地质学、水资源评价和利用等研究者及水资源管理者等其他学者都有重要的参考价值,也是相关专业研究生理想的教学参考书。

一直关注寒区旱区水资源问题的程国栋院士深刻地认识到环境同位素在水文地质学中的应用研究对水资源的开发利用和有效保护的重要性,并将其作为中国科学院寒区旱区环境与工程研究所知识创新的重点研究方向之一,旨在推动我国特别是西北干旱-半干旱地区水资源的开发利用和有效保护的深入研究。2003 年 6 月,他将《水文地质学中的环境同位素》原著交给译者阅读和研究并安排翻译成中文,多次过问此书阅读、研究和翻译的进展,还亲自校正了本书的部分章节。本书的出版发行与程院士的关心和大力支持是密不可分的,在此向程院士表示由衷的感谢!中国科学院寒区旱区环境与工程研究所的丁永建、刘时银、叶佰生和赵林研究员,对本书的出版鼎力相助,在此一并致谢!我们还要特别感谢中国科学院寒区旱区环境与工程研究所资深专家何元庆、庞洪喜、卢爱刚、

宁宝英、阮玲玲等对本书的出版给予的大力支持,他们在繁忙的工作之余,放弃了许多休息娱乐时间,对本书原译稿进行了非常认真的校正。此外,康尔泗研究员全面审阅了中文译稿并提出了宝贵的修改意见。中国地震局兰州地震研究所苏鹤军硕士也对本书中译稿的录入、校对付出了辛勤劳动。黄河水利出版社为本书出版给予了大力支持,使得本书顺利出版。该书原著的作者 Ian D. Clark 博士、Peter Fritz 博士和美国路易斯出版社在解决本书的版权问题上提供了有益的帮助。在此向所有为本译著的出版做出过贡献的前辈、同仁们表示诚挚的谢意!

本译著的出版经费由自然科学基金项目 No. 90202013, No. 40371026 和中科院知识创新项目 KZCX3-SW-345 资助,在此特别致谢! 由于本译著专业性强、知识面广,加之译者水平有限,定有不妥和纰漏之处,望读者批评指正。

译 者

2005 年 9 月于兰州

原著再版前言

自从本书第一次出版印刷后,又相继出版了几本书,其中包括《流域水文地质学同位素示踪》。这些书主要阐述了同位素方法在水文地质科学中的最新进展,由国际原子能机构(IAEA)www.iaea.org 水文地质部和美国地质调查局(USGS)www.usgs.org 负责组织学科的研究及学科培训。

本书旨在为学生及研究人员提供现今同位素水文地质学的综合研究方法。包括解释数据及解决问题的基本方程和方法、利用过去和现今水文地质学的研究介绍同位素分类学及原理。全书列举了大量的研究实例,并给学生提供了(在网上)进一步解决问题的训练方法。

《水文地质学中的环境同位素》介绍了环境同位素、有关历史、早期的发展以及同位素分馏的基础理论。为了查阅方便,本书将一些重要的温度-分馏方程进行了汇编。阐述了整个水文循环过程中 ^2H 和 ^{18}O 分馏,探讨了降水和地下水中的同位素示踪、自然环境和污染环境下溶质的来源以及生物地球化学循环同位素示踪问题。详细介绍了现代地下水和古地下水的测年方法,并利用研究实例阐述了这些测年方法的综合使用。本书的最后一章为野外采样参考资料,其中包括概要或者各种采样方法大纲。

建立了支持网站(www.science.uottawa.ca/~eih),对每一章最后提出的问题提供了全面的解答。问题中所用到的数据表和与温度有关的分馏系数方程也可以以电子数据表的格式来下载。

最后要提的是,本书得到了同位素学界的关注并获得了“精品杂志”杰出学术书刊奖。同时感谢指出本书错误和疏漏之处的几位老师,再版中都给予了纠正。

Ian D. Clark 和 Peter Fritz

1999年12月分别写于渥太华和莱比锡

目 录

序

程国栋

译著前言

原著再版前言

第一章 环境同位素	(1)
1.1 环境同位素水文地质学	(1)
1.2 稳定同位素:标准与测量	(5)
1.3 同位素质谱仪	(10)
1.4 放射性同位素	(13)
1.5 同位素分馏	(16)
1.6 同位素分馏系数(α)、富集系数(ϵ)及分馏值(Δ)	(24)
问题	(27)
第二章 水文循环示踪	(28)
2.1 Craig 全球大气降水关系	(28)
2.2 水文循环中的同位素分馏	(28)
2.3 冷凝、降水与大气降水线	(37)
2.4 仔细研究瑞利蒸馏	(44)
2.5 过度蒸发效应	(46)
问题	(49)
第三章 降水	(50)
3.1 降水的 T- $\delta^{18}\text{O}$ 关系	(50)
3.2 T- $\delta^{18}\text{O}$ 地方效应	(55)
3.3 冰芯与古气温	(60)
问题	(61)
第四章 地下水	(64)
4.1 温带气候区地下水的补给	(64)
4.2 干旱地区的补给	(69)
4.3 与河流相连的含水层的补给	(77)
4.4 流域研究中的过程线分割	(80)
4.5 地下水混合	(85)
问题	(88)
第五章 碳循环示踪	(92)
5.1 地下水中碳的演化	(92)
5.2 碳酸盐地球化学	(92)

5.3	碳酸盐系统中的碳-13	(98)
5.4	溶解的有机碳	(102)
5.5	地下水中的甲烷	(105)
5.6	碳酸盐的同位素组成	(110)
	问题	(112)
第六章	地下水水质	(115)
6.1	硫酸盐、硫化物与硫循环	(115)
6.2	农业流域氮的循环	(125)
6.3	“Fuhrberger Feld”流域研究实例	(127)
6.4	氯化物盐分的来源	(130)
6.5	垃圾场沥出液	(132)
6.6	氯有机物与碳氢化合物的降解	(134)
6.7	地下水对污染物的敏感性	(135)
6.8	同位素污染水文地质学小结	(139)
	问题	(142)
第七章	现代地下水的识别与测年	(144)
7.1	地下水的“年龄”	(144)
7.2	稳定同位素	(145)
7.3	降水中的氘	(145)
7.4	氡法地下水测年	(150)
7.5	$^3\text{H}-^3\text{He}$ 法地下水测年	(156)
7.6	氟氯碳(CFCs)	(158)
7.7	热核 ^{36}Cl	(159)
7.8	^{85}Kr 现代地下水检测	(160)
7.9	次现代地下水	(161)
	问题	(164)
第八章	古地下水测年	(166)
8.1	稳定同位素与古地下水	(166)
8.2	放射性碳法地下水测年	(167)
8.3	碳酸盐溶解的校正	(174)
8.4	影响 ^{14}C 法测年的其他复杂因素	(183)
8.5	溶解有机碳(DOC)与 ^{14}C 测年	(189)
8.6	DOC与 DIC^{14}C 测年研究实例	(191)
8.7	^{36}Cl 与远古地下水	(195)
8.8	铀放射系衰变	(201)
	问题	(206)
第九章	水-岩相互作用	(208)
9.1	同位素交换机理	(208)

9.2 高温系统	(209)
9.3 低温水-岩相互作用	(216)
9.4 水和岩石中的锶同位素	(220)
9.5 气-水反应同位素交换	(221)
9.6 高 pH 值地下水与水泥反应效应	(223)
问题	(224)
第十章 野外采样方法	(226)
10.1 地下水	(229)
10.2 不饱和带的水	(238)
10.3 降水	(238)
10.4 气体	(239)
10.5 地球化学	(241)
附录 1 本书方程中所用的符号、下标及注释	(246)
附录 2 与水文地质有关的同位素分馏系数——温度方程 $10^3 \ln \alpha = a(10^6/T_K)^2$ $+ b(10^3/T_K) + c$	(248)
参考文献	(250)

第一章 环境同位素

地下水在岩石圈里的运动似乎很简单,其实不然。早期文化就有关于神秘的地下河和地下通道的记载,这些记载被水源探测及郊区拓荒者所证实。地表水似乎较容易理解,其复杂性比较明显,因为我们可以看到它的流动,追踪它的源头。假如地表水的供应没有被工业污染破坏,饮用前也必须经过絮凝、沉淀、过滤、石灰和氯处理及冷却等处理过程。然而,岩石圈给地下水提供了自然的处理过程。尽管地下水提供的淡水资源比地表水高50倍,然而,在北美地区,所需淡水中地下水占了不到一半,在中欧,地下水是饮用水的主要来源。

水文地质学作为一门学科始于达西的第戎(Dijon)喷泉管道试验。如今,地下水的分开采和污染使地下水研究成为地学科学的前沿。然而,就像历史上的水源探测者一样,水文地质学家仍然被地下水的起源、再生和地下过程对水质的影响等问题所困扰。这些问题对进一步证实水资源的可持续性具有重要意义。

1.1 环境同位素水文地质学

环境同位素主要用于地球化学和物理水文地质学调查的补充。比如,由于大气过程改变了水的稳定同位素组成,因此在特定环境下的补给水就会产生一个特征性的同位素信号。这个信号成为地下水起源的自然示踪。另一方面,放射同位素的衰减,提供了地下水的循环时间测量,即地下水的再生性。然而,环境同位素不仅能够指示地下水的起源和年龄,同时,水、溶质及固体中的同位素还可以指示地下水的水质、地球化学演化、补给过程、水-岩相互作用、盐分的来源和污染过程等。

1.1.1 元素、原子核及同位素

原子的原子核结构由质子数和中子数所定义,质子数确定了元素,中子数确定了元素的同位素。原子核的重量等于质子数和中子数的和,记作 ${}^A_Z\text{Nu}_N$ 。例如,大多数氧有8个质子和8个中子,原子核质量为16个原子质量单位(${}^{16}_8\text{O}_8$)。还有大约0.2%的氧有10个中子(${}^{18}_8\text{O}_{10}$)。事实上,原子核的质量略小于质子和中子的质量之和。“丢失”的质量用原子结合能表示(根据爱因斯坦质能方程 $E = mc^2$),代表将原子核打破成单核子所需的能量。习惯上,原子核只用元素符号和原子量来表示(例如 ${}^{18}\text{O}$ 或者 ${}^{34}\text{S}$)。

虽然中子在原子核中的数量可以变化,但变化范围受原子核稳定性程度的限制,中子太多或太少,稳定性都会降低。不稳定同位素或放射性原子核具有衰减的可能性。而稳定同位素不会按照已知的衰变模式自然分解。迄今,大约确定了270种稳定原子核和放射性原子核。轻元素(质子数在20以内)当 $Z:N$ 接近1时最稳定,而重元素当 $Z:N$ 的值接近1.5时最稳定。图1-1为 Z 和 N 的关系图。由图1-1可见,从氢元素到铀元素,稳定同位素形成了一个稳定的区域。偏离这个稳定域就产生了稳定性逐渐下降的放射性原子核(较短的半衰期)。例如,氧有11个同位素(从 ${}^{12}\text{O}$ 到 ${}^{22}\text{O}$),但只有中间的同位素 ${}^{16}\text{O}$ 、

稳定同位素的分布反映了原子核的结构。像电子轨道一样,大部分稳定原子核填充着中子层和(或)质子层。最为常见的原子核,它们的中子和(或)质子是具有“魔术”数字,即 2、8、20、28、50、82 和 126 的。(例如 ${}^4_2\text{He}_2$ 占有所有 He 元素的 99.999 86%, ${}^{16}_8\text{O}_8$ 占有所有 O 元素的 99.76%, ${}^{40}_{20}\text{Ca}_{20}$ 占有所有 Ca 元素的 96.9%),但是有些稳定同位素丰度较低(${}^{10}_5\text{B}_5$ 仅占有所有 B 元素的 19.9%)。当原子核结合能在核子对之间(质子或中子)产生时,大多数的稳定原子核的 N 和 Z 为偶数。这样,目前已知同位素中,161 种稳定同位素 N 和 Z 为偶数,仅有 4 种 N 和 Z 为奇数,105 种要么 N 为奇数,要么 Z 为奇数。

1.1.2 核合成与太阳系的起源

太阳系的产生大约在 50 亿年前,这期间由于核合成物质形成产生了今天自然界存在的绝大部分稳定同位素和放射性同位素。有一些,如钨(原子序数为 43)没有稳定同位素,已经消失(现今核燃料循环合成产生)。其他同位素半衰期与宇宙年龄相当(如 ${}^{238}\text{U}$ 和 ${}^{232}\text{Th}$),现今仍然存在并可以用来测定地球、陨石和太阳系的年龄。它们同样产生了稳定的衰变产物,诸如 ${}^{207}\text{Pb}$ 、 ${}^{208}\text{Pb}$ 、 ${}^{235}\text{U}$ 、 ${}^{232}\text{Th}$ 等。

然而,核合成不仅仅是一个过去发生的过程:一些重要的环境同位素例如氙、碳-14、氯-36,通过自然界高层大气和岩体内部的中子通量或核燃料循环与核武器试验,仍然在不断产生。

1.1.3 早期同位素研究

19 世纪末 20 世纪初,开始产生了给定元素存在不同同位素的概念。Becquerel 发现了铀的放射性,Guriev 进行了镭的分离,人们逐渐了解了铀和钍的衰减系列,提出了一个问题,即钍为什么有不同的原子重量,经铀衰变产生的铅和普通的铅为什么重量不同?

进而,化学家发现了元素的周期性,许多元素的小数质量是一个令人困惑的谜。Frederick Soddy 首先提出不同种类的原子有可能在周期表占据同一个位置。20 世纪初 Francis Aston 在 J. J. Thompson 的正粒子束试验的基础上发展了质谱仪,从而证实了这个结论。将穿过磁场带正电荷的气体离子束聚焦在感光板上,产生了分离的暴光点。质谱仪试验表明具有小数原子重量的元素,例如,氯的原子重量是 35.45,它们是由接近整数质量的不同同位素组成。1932 年,中子的发现表明同一个元素的同位素,它们不带电荷的粒子的数量是不同的,其作用是平衡原子内质子之间的排斥力。此后,确定出 92 种自然元素的同位素共 2 000 多种。

1936 年 Alfred Nier 首次提出了同位素丰度精确测定方法。在质谱仪上,样品作为热离子灯丝上的固体盐固定在源上,或者以气体形式进入并被电子束电离。带正电荷的离子离开源之前在电场中加速,沿飞行管穿过楔形磁场。他用简单的法拉第集电器测量了分离同位素离子流的安培数。虽然现代化仪器具有多个集电器可以同时测量多个同位素比率,但他的设计至今仍然是稳定同位素质谱仪的基础。

物理学家给出了日常测量同位素比率的方法,地学家开始探索同位素的自然变化,尤其是碳、硫、氧、氢这些有意义的物质,这就开始了一个新的以水循环和海洋古气候研究为首要学科的地学研究的新时代(Urey 等,1951;Epstein 和 Mayeda,1953)。

1.1.4 为什么称做“环境”同位素

尽管水文地质系统中所有的元素都有其同位素,但只有几个有实际意义。环境同位

素指在环境中广为存在的自然产生的同位素 H、C、N、O、S 等。它们是水文、地质和生物系统中的基本元素。这些元素的稳定同位素可作为水、碳、养分和溶质循环的示踪剂。它们也是轻元素。因此,同位素之间的相对质量差大,可以测量到物理和化学反应中的分馏。例如, ^2H 比它的同位素 ^1H 的质量大 100%,而溴的两个同位素 (^{81}Br 和 ^{79}Br) 的质量差仅为 2.5%。放射性环境同位素在水文地质学研究中也很重要。根据放射性衰变可以测定时间,因此环境放射性原子核 ^{14}C 和 ^3H 常用于估计地下水的年龄或地下水循环。

随着同位素分析方法的不断发展,环境同位素的范围正在日益扩大。加速器质谱分析(AMS)使 ^{36}Cl 成为主要的环境同位素。精密的固体源质谱仪和感应耦合等离子体能谱仪可高精度测定 U、Th、Li、B 等示踪元素的同位素。表 1-1 为水文地质学中主要的稳定环境同位素。

表 1-1 稳定环境同位素

同位素	同位素比	自然丰度	标准(丰度比)	一般测量相
^2H	$^2\text{H}/^1\text{H}$	0.015	VSMOW(1.5575×10^{-4})	H_2O , CH_2O , CH_4 , H_2 , OH^- 矿物
^3He	$^3\text{He}/^4\text{He}$	0.000 138	大气 He(1.3×10^{-6})	水或气体中的 He, 地壳流体, 玄武岩
^6Li	$^6\text{Li}/^7\text{Li}$	7.5	L-SVEC(8.32×10^{-2})	盐水, 岩石
^{11}B	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	80.1	NBS 951(4.043 62)	盐水, 黏土, 硼酸盐, 岩石
^{13}C	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	1.11	VPDB(1.1237×10^{-2})	CO_2 , 碳酸盐, DIC, CH_4 , 有机质
^{15}N	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	0.366	空气 N^2 (3.677×10^{-3})	N_2 , NH_4^+ , NO_3^- , N-有机质
^{18}O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0.204	VSMOW(2.0052×10^{-3}) VPDB(2.0672×10^{-3})	H_2O , CH_2O , NO_3^- , CO_2 , 硫酸盐 碳酸盐, 硅酸盐, OH^- 物
^{34}S	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	4.21	CDT(4.5005×10^{-2})	硫酸盐, 硫化物, H_2S , S-有机质
^{37}Cl	$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$	24.23	SMOC (0.324)	盐水, 岩石, 蒸发盐, 溶剂
^{81}Br	$^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$	49.31	SMOB	盐水
^{87}Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}=7.0$, $^{86}\text{Sr}=9.86$	绝对比测量	水, 碳酸盐, 硫酸盐, 长石

现今,环境同位素不仅可以追踪地下水来源,而且可以追踪补给过程、地下过程、地球化学反应及反应速度。人们已逐渐认识到它们在生物化学循环和土壤—水—大气过程研究的重要性,而且正在开展污染水文地质学方面的新的应用。

1.1.5 同位素、比值、 δ 值及千分率(‰)

元素中子数的变化使元素以及含有这种元素的分子具有不同的质量(原子重量)。例如,重水 $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ 的质量为 20,而普通水 $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ 的质量为 18。质量不同的分子反应速率不同。这就导致了同位素的分离或分馏(Urey, 1947)。

稳定环境同位素测量同一元素两种丰度最大的同位素比,例如,氧同位素所测量的是丰度为 0.204% 的 ^{18}O 和丰度为 99.796% 的 ^{16}O 的比值。 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的比值大约为 0.002 04。分馏过程使含氧化合物中的这个比值发生微小改变,但仅限于小数点的第五位或第六位。

测量绝对的同位素比值或丰度并不是件容易的事情,需要相当精密的质谱仪。而且绝对值测定在不同实验室数据对比方面会出现许多问题。我们所感兴趣的是对比稳定环境同位素浓度的变化而不是实际丰度值。因此,可以应用比较简单的方法去研究同位素含量变化。气体源质谱仪可以很容易地测出同位素的相对比率。由于操作的变化性(仪器误差或误差等),相对比率与实际比率有所不同,不同仪器、不同实验室,甚至同一个仪器在不同时间所测的值都不同。通过在同一时间、同一仪器上测定已知标准样,就可以将样品与标准样进行比较。同位素浓度表示为:所测的样品(sample)比值减去标准样(reference)比值再除以标准样的比值。数学上,相对比值和真实值之间的误差被抵消。用 δ 表示,记作:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sample}} = \frac{m(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}} - m(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{reference}}}{m(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{reference}}}$$

由于分馏过程中同位素浓度不会发生很大的变化,所以 δ 又用下式表示:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sample}} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{reference}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰ VSMOW}$$

VSMOW 是所使用标准样的名称,这里指维也纳平均海洋水标准。当 δ -‰值为正时,例如+10‰,表示样品中的 ^{18}O 比标准样多千分之十或百分之一,或者说,有10‰的富集。类似的,如果一个样品有同样量的亏损,则表示为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{sample}} = -10\text{‰ VSMOW}$ 。

1.2 稳定同位素:标准与测量

环境同位素地球化学的基础工作是全球数据的比较,因此就需要有实验室之间的测量标准。过去几十年,已经建立了作为国际公认的同位素标准的适当物质。这些标准的数量有限,不能在实验室日常使用。这样实验室质谱仪测得的数据就需要以这些国际公认的物质为标准。表 1-1 给出了合适的稳定环境同位素标准以及它们的丰度。

联合国国际原子能机构(IAEA)与国家技术标准研究所(NIST)即前国家标准局两个机构合作开展了这些物质的校准、编目和分发工作。以下任何一种方式都可以得到标准物质:

National Institute of Standards and Technology
Standard Reference Materials Program
Room 204, Building 202
Gaithersburg, Maryland 20899 - 0001
USA
Phone: 301 - 975 - 6776
Fax: 301 - 948 - 3730
E-mail: srminfo@enh.nist.gov
Website: www.nist.gov

International Atomic Energy Agency
Section of Isotope hydrology
Wagramerstrasse 5, P.O. Box 100
A - 1400 Vienna
Austria
Phone: 43 - 1 - 206021735
Fax: 43 - 1 - 20607
E-mail: iaea@iaea.iaea.or.at
Website: www.iaea.or.at

在过去的几十年,由于新的标准物质的引入和校准,同位素数据公布协议出现混乱,1995年第38届国际理论和应用化学学会原子核重量及同位素丰度委员大会上,对 ^2H 、 ^{13}C 、 ^{18}O 数据公布提出了建议并被同位素界所采用(Coplen, 1996)。国际原子能机构第

825 号技术文件(IAEA, 1995)总结了大部分标准物质的校准细节。

将样品从其自然状态(水、方解石、硫酸盐等)转化为用于同位素比质谱仪测量的气体或固体的方法也在不断地发展和提高。第十章主要讲更多的日常测量方法。各实验室也有它们“自产的”对已发表方法的改进以及样品大小和保存的特定要求。大部分同位素实验室可以在以下网址查到:〈<http://beluga.uvm.edu/geowww/isogeochem.htm>〉。该网站还设有讨论论坛和同位素地球化学信息。Syracuse 大学网〈www.geochemistry.sry.edu/cheatham/InstrPages.html〉目录, 提供了世界各地同位素和地球化学实验室地址连接。

1.2.1 水中的氧-18 和氘

Craig(1961)提出将平均海洋水标准(SMOW)作为测量水中 ^{18}O 和 ^2H 的标准,事实上,该标准并不存在。它是一个假想的标准,根据 NBS-1 水样(前国家标准局编录,取自 Potomac 河)中同位素的含量来校准。SMOW 提供了大气降水的合适标准,因为海洋是大气循环的基础。Craig(1961)将它定义为

$$\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{SMOW}} = 1.008 \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{NBS-1}} = (1\,993.4 \pm 2.5) \times 10^{-6}$$

$$\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{SMOW}} = 1.050 \left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{NBS-1}} = (158 \pm 2) \times 10^{-6}$$

继而,IAEA 准备了一个用做同位素标准的水样,它来自海洋蒸馏水并经过修订与 SMOW 具有相近的同位素组成。这个标准称为 VSMOW(维也纳平均海洋水标准)。

VSMOW 测量结果表明:

$$\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{VSMOW}} = (2\,005.2 \pm 0.45) \times 10^{-6} \quad (\text{Baertschi, 1976})$$

$$\text{和} \quad \left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{VSMOW}} = (155.76 \pm 0.05) \times 10^{-6} \quad (\text{Hageman 等, 1970})$$

VSMOW 作为国际承认的水中 ^{18}O 和 ^2H 同位素标准已快三十多年了,从绝对丰度量来看,VSMOW 同 SMOW 相比, ^{18}O 富集 5‰, ^2H 亏损 14‰。然而,VSMOW 标准数据和 SMOW 标准数据对比的结果显示情况并非如此。这个差别反映了绝对丰度测量的误差。

最初,用 VSMOW 标准代替 Craig 的 SMOW 标准,只是为了表达简单。这种代替已经不需考虑其可接受性,VSMOW 现已是一个可用的正确标准。有些人喜欢写成 V-SMOW 而不是 VSMOW,NIST 和许多杂志都采用无连字符的写法,本书也采用这种写法。

对于同海洋水相比同位素较大亏损的水,IAEA 分发了第二个水标准。这就是轻南极降水标准,即 SLAP。它是由 IAEA 组织以室内实验对比为基础确定的,若以 VSMOW 为标准,SLAP 的值为(Gonfiantini, 1978):

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

$$\delta^2\text{H}_{\text{SLAP}} = -428.0\text{‰ VSMOW}$$

质谱仪不喜欢水,因为水是“黏性”气体,容易在通过高真空入口和离子源时发生冷凝。因此,进行水中 ^{18}O 的测定时,首先让水与 CO_2 平衡,然后分析 CO_2 。为了保证水与二氧化