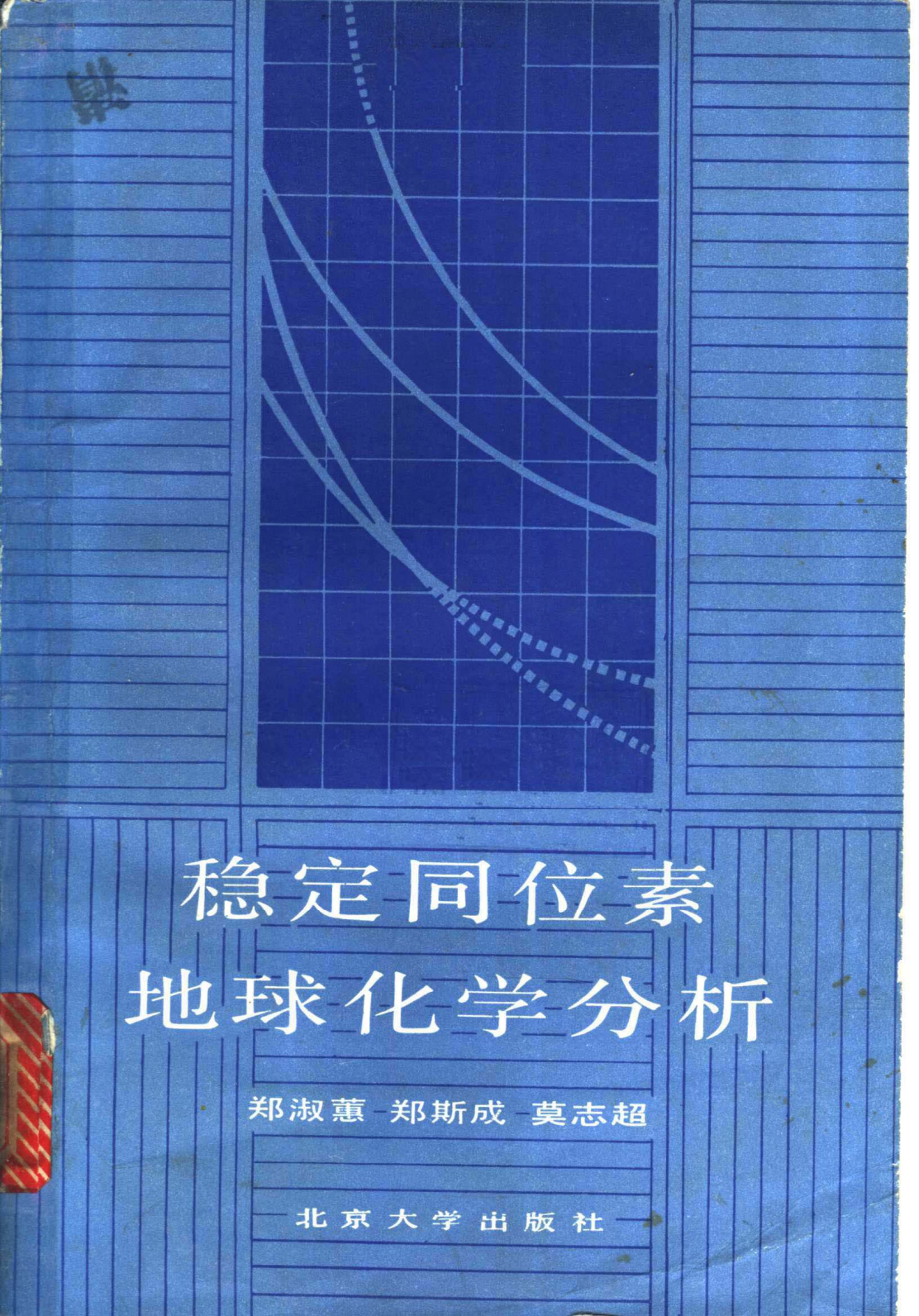




稳定同位素 地球化学分析

郑淑蕙 郑斯成 莫志超

北京大学出版社

稳定同位素地球化学分析

郑淑蕙 郑斯成 莫志超

北京大学出版社

内 容 简 介

本书是编者近年来从事稳定同位素地球化学教学和实验室分析研究工作的经验总结,书中搜集了国内外稳定同位素地球化学分析方面的最新资料及各种图表并附有参考文献目录。是一本手册性质的书。

全书分三部分,第一部分介绍稳定同位素地球化学的基本原理和天然物质中稳定同位素的分配与分布。第二部分介绍天然物质中氢、碳、氧、硫和氮元素的稳定同位素分析方法,及质谱分析、真空技术、样品选纯、分析数据的处理等。第三部分为附录,其中列举了天然物质的同位素分馏曲线图和常用的分馏数据和图表。

本书的特点是全面地汇集了有关天然物质中稳定同位素分馏的各种新的数据资料,系统地介绍了稳定同位素地球化学分析的各种方法并列出新参考文献二百多篇,为从事稳定同位素地球化学专业人员提供了一本方法及资料均较全面的参考书。可作为高等院校地质系地球化学专业学生和研究生的教科书和教学参考书,也可作为稳定同位素地球化学专业人员的参考书。

稳定同位素地球化学分析

郑淑惠 郑斯成 莫志超

责任编辑: 姚梅生

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京京辉印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168毫米 32开本 15.5印张 490千字

1986年1月第一版 1986年1月第一次印刷

印数: 00001—5,000册

统一书号: 13209·127 定价: 3.80元

前 言

稳定同位素化学（或称同位素化学）是本世纪卅年代新兴的一门学科，它在四十年代得到了迅速的发展。1947年 H.C.Urey 在《同位素物质的热力学性质》一文中，探讨与提出了利用天然物质同位素组成的差异测定地质温度的可能性，奠定了稳定同位素地球化学形成和发展的基础。稳定同位素地球化学是五十年代后逐渐形成的一门边缘性的学科，它的主要任务是研究自然界中各种元素的稳定同位素在时间、空间上的运移和分布规律，以及这些规律与地球化学之间的联系。稳定同位素地球化学这一学科的确立表明人们对地球科学的研究进入了物质的一个更深的层次。

稳定同位素地球化学的形成和发展是与同位素分析方法的不断改进和不断完善分不开的。例如，六十年代以前由于建立了碳酸盐中氧同位素分析的磷酸法，促使碳酸盐的氧同位素研究得到迅速的发展；1963年 R.N.Clayton 建立了硅酸盐等矿物的氧同位素分析的五氟化溴法后，氧同位素地球化学的研究才广泛的开展起来。可见，稳定同位素地球化学分析技术的改进与发展是稳定同位素地球化学学科发展的一个重要前提。到目前为止，对自然界稳定同位素的分布规律、同位素分馏机理和自然界稳定同位素的演化途径等方面发表了大量的文献，积累了大批的资料；在氢、碳、氧、硫、氮等元素的稳定同位素分析方面也建立了比较完善的分析方法。稳定同位素化学的研究已广泛地应用于天体、水圈、生物圈、岩石、矿物、矿床以及地学领域的各个方面，发展十分迅速。

近年来，我国稳定同位素地球化学的研究工作也得到了蓬勃

的发展, 稳定同位素地球化学分析实验室在全国各地如雨后春笋般的建立起来。在我们建立实验室和近年从事教学科研过程中, 以及日常与广大稳定同位素地球化学工作人员的交往中, 迫切地感到需要有一本关于天然物质稳定同位素的分馏和分析方法的综合性的参考书。目前有关这方面的文献资料, 数目十分浩繁, 但大都分散在各类地质—地球化学书刊杂志中, 虽然某些文章带有综合评述的性质, 但往往过于简单或者不够全面。至今国内外尚未看到系统介绍稳定同位素地球化学分析的专门书籍。鉴于以上情况, 我们根据近年来建立我系稳定同位素地球化学分析实验室和日常教学科研工作的经验, 结合对国外一些稳定同位素地球化学实验室的考察, 并收集参阅了国内外最近的文献资料编写了《稳定同位素地球化学分析》一书。

本书第一、二两章分别介绍稳定同位素地球化学的基本原理和天然物质中稳定同位素的分馏与分布。目的是希望能扼要地说明稳定同位素地球化学研究中涉及的一些同位素化学的基本概念, 提供目前天然物质稳定同位素分布与同位素分馏机理的研究成果。第三章至第十二章阐述了岩石、矿物和水等天然物质的氢、碳、氧、硫和氮同位素分析的基本原理和实验方法。这一部分是本书的重点。我们认为掌握分析方法不仅要知其然, 还要知其所以然, 因此在介绍具体实验方法之外, 还尽可能的对方法原理和操作的注意事项进行探讨。质谱分析是进行稳定同位素地球化学分析的重要环节, 所以在第十三章重点讨论质谱分析的基本原理和分析方法。鉴于真空技术是样品前处理和质谱分析中普遍需要的知识, 放在第十四章作为专门的一章进行介绍。此外, 我们把试样的选纯、同位素分析的标准样以及分析数据的换算和误差处理等一些与稳定同位素地球化学分析有关的问题集中起来放在第十五章中讨论。在书后附录中列举了一些在日常工作中需要查阅的数据图表。在后记中, 列表说明本书使用的某些计量单位与国际单位制 (SI) 的换算关系。我们希望本书的出版能为高等院校

地质系学习稳定同位素地球化学的高年级学生和研究生以及从事稳定同位素地球化学工作的专业人员提供一本手册型的参考书。

本书由北京大学地质系地球化学教研室郑淑蕙、邵斯成编写，其中第十三、十四两章由莫志超执笔，强德美、陈成业分别参加了第七、九两章和第六章的部分编写工作。

冶金部地质研究所陈民扬同志、国家地震局地震地质研究所邱纯一同志、地质部宜昌矿产地质所钱雅倩同志、中国科学院地质研究所潘曙兰同志、二机部三所张文华同志、石油规划院万达三同志、北京大学化学系顾镇南同志分别审阅了本书的各个章节并提出了宝贵的意见，在此一并表示衷心的感谢。

限于水平和经验，书中的缺点和错误在所难免，请读者批评指正。

目 录

前言

第一章 稳定同位素地球化学基本原理.....	1
一、基本概念.....	1
二、同位素组成和同位素分馏的表示方法.....	8
三、同位素平衡分馏.....	12
四、同位素动力学分馏.....	21
五、影响同位素分馏的因素.....	40
六、同位素地质温度计.....	42
第二章 天然物质中稳定同位素的分馏.....	51
一、氢同位素.....	51
二、碳同位素.....	68
三、氧同位素.....	81
四、硫同位素.....	103
五、氮同位素.....	118
第三章 水的氢同位素分析.....	132
一、金属铀法.....	132
二、金属锌法及其他方法.....	143
第四章 含水矿物的氢同位素分析.....	150
一、方法原理.....	160
二、实验方法.....	163
三、方法讨论.....	165
第五章 水的氧同位素分析——二氧化碳-水平衡法.....	163
一、方法原理.....	163
二、实验方法.....	171
第六章 碳酸盐中碳、氧同位素分析——磷酸法.....	180
一、方法原理.....	180
二、McCrea 法.....	186

三、Shackleton 法	190
第七章 水、氧化物和硅酸盐的氧同位素分析——氟法	194
一、方法原理	194
二、实验方法	198
三、方法讨论	207
四、氟气法	213
第八章 矿物中气液包裹体的氢、氧、碳同位素分析	217
一、气液包裹体中水和二氧化碳提取方法的基本原理	218
二、实验方法	220
第九章 硫酸盐的氧同位素分析——碳法	232
一、方法原理	232
二、实验方法	235
三、方法讨论	241
第十章 硫化化合物的硫同位素分析	245
一、硫化物	245
二、硫酸盐	260
第十一章 有机化合物的碳、氢、氧同位素分析	271
一、碳和氢	271
二、氧	283
三、树木年轮同位素分析的前处理	288
第十二章 岩石、矿物和土壤的氮同位素分析	292
一、真空热解法	293
二、Kjeldahl-Rittenberg 法	298
三、其他方法和大气氮的纯化	305
第十三章 质谱分析	309
一、质谱仪器工作原理	309
二、质谱仪器的主要性能	312
三、质谱分析方法	314
第十四章 真空技术	356
一、基础知识	357
二、真空的获得	363
三、真空测量	377
四、真空检漏	386

五、真空系统操作规则	390
第十五章 分析样品、参考标准和分析结果处理	392
一、分析样品	392
二、参考标准	399
三、分析结果处理	405
附录 I 稳定同位素分馏曲线图	412
附录 II A. 挥发性无机物的熔点和蒸气压	465
B. 水和冰的蒸气压	468
C. 汞的蒸气压	469
D. 二氧化碳的蒸气压	470
附录 III 天然同位素丰度	471
附录 IV 常见矿物的化学组成、分子量和碳、氢、氧、	
 硫和水的重量换算因子	480
附录 V 原子量表	484
后记	485

第一章 稳定同位素地球 化学基本原理

本书用大部分章节介绍稳定同位素地球化学分析的方法。但在利用稳定同位素的分析结果来研究、说明各种地质问题时，需要掌握有关同位素化学的基本知识。此外，考虑到同位素地质温度计是当前地质中应用稳定同位素化学的一个重要方面。所以把一般同位素化学的基本知识和同位素地质温度计的基本知识放在第一章作为“稳定同位素地球化学基本原理”进行讨论。

一、基本概念

(一) 同位素

原子由原子核和核外电子组成，原子核由中子和质子组成。质子数相同（核电荷数相同），而中子数不同的原子称为同位素。同位素在周期表中占有同一个位置，这就是取名同位素的原因。同位素属于同一种元素，它们的不同仅在于组成原子核的中子数不同。

根据同位素核稳定性的不同，可以把同位素分为放射性同位素和稳定同位素两大类。能自发地进行某种核蜕变的同位素称为放射性同位素；不能自发地进行某种核蜕变的同位素称为稳定同位素。在书写同位素符号时，把同位素的质量数标注在化学元素符号的左上角。例如 ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O 分别表示质量数为16、17和18的三种氧同位素。其他元素的同位素也采用这种表示方法。唯一例外的是元素氢，质量数为1、2和3的三种同位素分别用H、D和T表示，称为氕、氘和氚。

(二) 同位素相对丰度及其涨落

按照同位素的来源不同，还可以把同位素分为天然同位素和人工同位素两大类。自然界存在的同位素称为天然同位素；通过人工核反应合成的新同位素称为人工同位素。元素周期表中的大部分元素都有两种或两种以上的天然同位素。

同位素的相对丰度就是指某一种天然同位素的相对含量，同位素的相对丰度用同位素的原子百分数表示，同位素相对丰度也简称为同位素丰度。不同元素的同位素相对丰度的分布是不同的，有些元素的同位素相对丰度大致相等，另一些元素主要由一种同位素组成，其余同位素的相对丰度很小。现阶段稳定同位素地球化学研究的对象大都属于后者。表 1-1 列举了五种元素同位素相对丰度的数值。

表 1-1 五种元素同位素相对丰度表

氧			碳			硼		氯		氟
^{16}O	^{17}O	^{18}O	^{12}C	^{13}C	^{14}C	^{10}B	^{11}B	^{35}Cl	^{37}Cl	^{19}F
99.76	0.04	0.20	98.9	1.1	10^{-10}	19.0	81.0	75.4	24.6	100

地球上不断发生的各种变化过程都有可能引起同位素相对丰度的改变，人们把同位素相对丰度变化的现象称为同位素丰度的涨落。由于自然界存在着同位素丰度的涨落现象，我们很难求到同位素相对丰度的绝对准确值。通常表列的同位素相对丰度只是各种天然物体同位素相对丰度的近似平均值或注明为某一种天然物体的同位素相对丰度值（如海水、陨石等）。

对同位素丰度涨落的测定和理论计算表明：元素越轻，同位素丰度的涨落越大。自然界中元素氢的同位素丰度涨落最大，氘的相对丰度最大变化范围为 0.0230—0.0682%，相对变化为

180%。其他元素的同位素丰度涨落的程度要小得多。稳定同位素地球化学的主要研究方法，就是根据自然界地质样品中同位素丰度的涨落数据来研究地质过程中发生的各种物理、化学变化的规律性。

(三) 同位素分子⁽¹⁾

一种元素可能有几种同位素，一种化合物可以由不同的同位素组成，由不同的同位素组成的分子称为同位素取代分子。例如，元素氢有两种同位素 H 和 D（不考虑痕量 T），元素氧有三种同位素 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O 。所以天然水中共有九种水的同位素分子，如表1-2所示。

表 1-2 水的同位素分子表

水	^{16}O	^{17}O	^{18}O
H_2O	$\text{H}_2\ ^{16}\text{O}$	$\text{H}_2\ ^{17}\text{O}$	$\text{H}_2\ ^{18}\text{O}$
HDO	$\text{HD}\ ^{16}\text{O}$	$\text{HD}\ ^{17}\text{O}$	$\text{HD}\ ^{18}\text{O}$
D_2O	$\text{D}_2\ ^{16}\text{O}$	$\text{D}_2\ ^{17}\text{O}$	$\text{D}_2\ ^{18}\text{O}$

在表1-2中，纵行水分子中，氢的同位素不同，氧的同位素相同，称为氢的同位素水分子；横列水分子中，氧的同位素不同，氢的同位素相同，称为氧的同位素水分子。在水的同位素分子中， $\text{H}_2\ ^{16}\text{O}$ 最轻， $\text{D}_2\ ^{18}\text{O}$ 最重。

从以上讨论可以看出，一般的分子都具有多种不同的同位素分子，但在考虑实际问题时，并不需要对所有的同位素分子的行为一一进行研究，通常只是考虑主要成分的同位素分子和有代表性的少数几种同位素分子的性质。例如，水中 H 和 D 同位素的比值为：

$$\frac{\text{D}}{\text{H}} = \frac{2[\text{D}_2\text{O}] + [\text{HDO}]}{2[\text{H}_2\text{O}] + [\text{HDO}]}$$

方括号表示同位素分子的浓度。

如果我们认为, H 和 D 与 O 生成化学键的能力完全一样, 即 H 和 D 在化学键上的取代是等几率的。根据排列组合的原理和 H 与 D 的同位素相对丰度可以求出三种同位素分子的相对浓度。为了计算方便, 近似地取 H 的同位素相对丰度为 99.98%, D 的同位素相对丰度为 0.02%, 水的三种同位素分子的相对浓度如下:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{2!}{2!0!} (0.9998)^2 (0.02 \times 10^{-2})^0 \approx 0.9996$$

$$[\text{HDO}] = \frac{2!}{1!1!} (0.9998)^1 (0.02 \times 10^{-2})^1 \approx 4 \times 10^{-4}$$

$$[\text{D}_2\text{O}] = \frac{2!}{0!2!} (0.9998)^0 (0.02 \times 10^{-2})^2 \approx 4 \times 10^{-8}$$

按照这种方法计算得到的浓度称为等几率浓度^①。同位素分子的等几率浓度和真实浓度虽然并不完全相等, 但在一般讨论和计算中, 可以把它们当作同位素分子的近似浓度。以上的计算表明, 在计算水中氢的同位素比值 $\frac{\text{D}}{\text{H}}$ 时, 完全可以不考虑 D_2O 同位素分子的浓度, 只考虑两种主要的同位素分子 H_2O 和 HDO 的

① 如果元素 X 与另一种元素或原子团 A 生成 AX_n 化合物, *X 与 0X 代表元素 X 的两种同位素, x 与 $(1-x)$ 代表同位素 *X 与 0X 在元素 X 中的分数, 又假设元素 X 的同位素在 AX_n 分子中的取代能力相同, 即同位素的取代是等几率的。那么在 AX_n 分子中 *X 同位素出现的几率为 x , 0X 同位素出现的几率为 $(1-x)$, 各种同位素分子的浓度由它们的出现几率决定, $\text{A}^0\text{X}_{n-i}^*\text{X}_i$ 同位素分子出现的几率

$$P_{\text{A}^0\text{X}_{n-i}^*\text{X}_i} = C_{n(1-x)^{n-i}x^i}^i$$

等式右边因子 $(1-x)^{n-i}$ 代表 $n-i$ 个 0X 出现的几率, 因子 x^i 代表 i 个 *X 出现的几率。由于在 AX_n 分子中 n 个 X 的位置是等价的, $n-i$ 个 0X 与 i 个 *X 的不同排列次序属于同一种同位素分子, 所以计算 $\text{A}^0\text{X}_{n-i}^*\text{X}_i$ 出现几率的公式中要乘上因子 C_n^i , C_n^i 是 $n-i$ 个 0X 与 i 个 *X 的不重复排列数

$$C_n^i = \frac{n!}{(n-i)!i!}$$

按上式计算的 $P_{\text{A}^0\text{X}_{n-i}^*\text{X}_i}$ 数值代表了 $\text{A}^0\text{X}_{n-i}^*\text{X}_i$ 同位素分子的相对浓度(分子分数浓度), 这样估算的浓度称为等几率浓度。

浓度。

(四) 同位素效应

元素的化学性质主要决定于原子的核外电子排布。因为元素同位素的核外电子排布是相同的，所以同一元素的不同同位素和同位素分子的化学性质是相似的，但这种相似性是有限度的。精确的实验表明，当单质或化合物的某种同位素被另一种同位素取代而生成不同的同位素分子时，它们的物理性质和化学性质都会发生变化。这种由于同位素不同，引起单质或化合物在物理、化学性质上发生变化的现象称为同位素效应。同位素效应可以明显地影响分子的扩散迁移速度、化学反应速度，也可以明显地引起分子红外光谱和拉曼光谱的位移。

同位素质量上的差异是引起同位素效应的根本原因，同位素的质量相差越大，同位素效应也越显著。 H_2 和 D_2 的相对质量差最大为100%，它们的同位素效应也最大， H_2 和 D_2 在三相点上的蒸发热相差8.5%； $H_2^{16}O$ 和 $H_2^{18}O$ 的相对质量差为11%，它们在三相点上的蒸发热相差为0.13%，至于 $^{235}UF_6$ 和 $^{238}UF_6$ 、它们的相对质量差为0.86%，而它们蒸发热的差即使采用目前最灵敏的实验方法也还测不出来。同位素效应在其他物理、化学性质上表现出来的差异也具有类似的性质。轻元素同位素的相对质量差大，轻元素的同位素效应也比重元素的同位素效应显著。所以，目前稳定同位素地球化学中涉及的同位素也主要是轻元素的同位素，如氢、碳、氮、氧和硫等元素的同位素。

在光谱和反应速度上表现出来的同位素效应，主要来源于分子的能量量子化，一个双原子分子的势能和原子间距离的关系如图1-1所示。

根据量子力学的原理，分子不能取连续曲线上的任意能量，只能取曲线上某些确定的分立的能值，这就是分子能量量子化。这些分立的能量又称为能级。分子的最低能级并不在曲线的最低

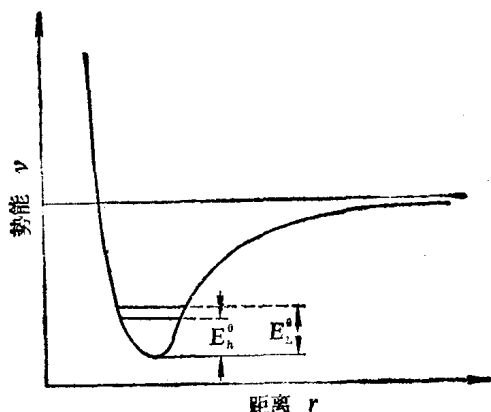


图1-1 双原子分子能量曲线示意图

E_h^0 ——重同位素分子的基态能级

E_L^0 ——轻同位素分子的基态能级

点上，而在最低点上方 $\frac{1}{2}h\nu$ 的地方。分子的最低能级称为分子基态能级或分子的零点能。 h 是常数， ν 是分子振动频率。双原子分子的振动频率为：

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (1.1)$$

f 代表双原子分子的键力常数， μ 是双原子分子的简化质量（约化质量），简化质量表示式为：

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.2)$$

m_1 、 m_2 代表原子的质量，同核双原子分子的简化质量 $\mu = \frac{m}{2}$ 。

可以认为同位素取代分子的势能曲线相同，但由于组成分子的同位素具有不同的质量，同位素分子的简化质量和振动频率都将有所不同。同位素分子的振动频率不同，它们的基态能级或零点能也不相同。从上面的讨论可以看出：重同位素分子的简化质

量比较大，所以重同位素分子的零点能也比较低，如图1-1所示。同位素分子的零点能不同，这就意味着破坏同位素分子化学键需要的能量不同。破坏重同位素分子化学键需要的能量要比轻同位素分子大。因此，在一般的反应过程中，轻同位素分子容易发生反应，轻同位素分子的反应速度快；重同位素分子不容易发生反应，反应速度慢。另外，同位素分子零点能和分子能级的不同，直接引起了分子光谱谱线的位移。上面对双原子分子同位素效应的讨论原则上也适用于多原子分子。

(五) 同位素分馏

由于同位素分子之间存在着物理、化学性质上的差异，在各种地质过程中常常引起元素的同位素丰度涨落，造成同位素在不同矿物或在不同物相间分布不均匀的现象。通常把同位素在不同物质或在不同物相间分布不均匀的现象称为同位素分馏。同位素分馏是同位素效应的一种表现。

同位素在某矿物或某物相中的分布可以用同位素的比值 R 表示

$$R_A = (\alpha^*/\alpha^0)_A \quad (1.3)$$

下标 A 代表某矿物或某物相， α^* 代表重同位素原子数， α^0 代表轻同位素原子数。例如，氢和氧在水中的同位素比值为：

$$R_{H_2O} = \left(\frac{D}{H} \right)_{H_2O}$$

$$R_{H_2O} = \left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{H_2O}$$

同位素在两种矿物或两种物相之间的分馏用同位素分馏系数 α_{A-B} 表示：

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (1.4)$$

比如，氢在水和氢气之间的同位素分馏系数表示为：

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2} = \frac{(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2\text{O}}}{(\text{D}/\text{H})_{\text{H}_2}}$$

再如，氧在水和二氧化碳之间的同位素分馏系数表示为：

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2}}$$

引起同位素分馏的过程是各种各样的，同位素分馏的程度也可能相差很大。但从同位素分馏的最终状态出发，我们可以把同位素分馏分为两大类，一类称为同位素平衡分馏，一类称为同位素动力学分馏。相应的分馏系数称为同位素平衡分馏系数和同位素动力学分馏系数。

二、同位素组成和同位素分馏的表示方法

(一) δ 值

在第一节同位素分馏讨论中我们已经知道，同位素的组成可以用同位素比值 R 表示，同位素在两种矿物或两种物相间的分馏可以用分馏系数 α 表示。

除氢以外样品的 R 值一般是很难精确测定的，同位素质谱分析给出的数据是样品的 R 值对标准样品 R 值的相对差值。这个相对差值的数值称为样品的 δ 值， δ 值一般地用千分数表示， δ 值的定义为：

$$\delta(\text{‰}) = \left[\frac{R_{\text{样}} - R_{\text{标}}}{R_{\text{标}}} \right] \times 10^3 \quad (1.5)$$

$R_{\text{样}}$ 代表样品的同位素比值； $R_{\text{标}}$ 代表标准样的同位素比值。根据 (1.5) 式可以把 $R_{\text{样}}$ 表示为：

$$R_{\text{样}} = \frac{R_{\text{标}}}{1000} (\delta + 1000) \quad (1.6)$$

在稳定同位素地球化学的讨论中，除非有特殊的要求，一般地