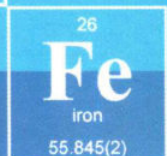
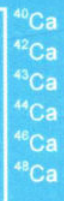
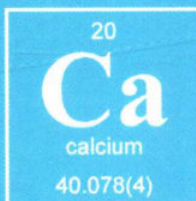
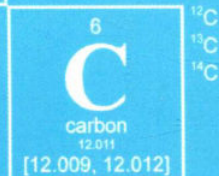
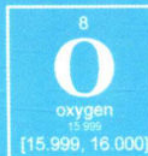
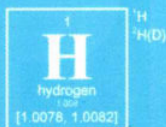


# 环境同位素 原理与应用



谢先军 甘义群 刘运德 编著  
李俊霞 李小倩 杜尧



# 环境同位素原理与应用

谢先军 甘义群 刘运德 李俊霞 李小倩 杜尧 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书从环境同位素基本理论、同位素测试分析技术、环境介质中同位素组成、分馏机理与研究应用 5 个方面,对 15 种常见环境同位素,包括 11 种无机同位素和 4 种有机组分单体同位素(氯代烃单体碳、氢、氮同位素,苯系物单体碳、氢同位素,醚类汽油添加剂单体碳、氢同位素,硝基芳烃类有机单体碳、氢、氮同位素)进行系统和全面的介绍,并附以研究案例、数据和图表等进行说明。本书部分插图配有彩图二维码。

本书可作为环境地球化学、环境科学与工程、地下水科学与工程等专业的研究生教材,也可供从事环境同位素理论与应用研究的科研人员学习和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

环境同位素原理与应用/谢先军等编著. —北京:科学出版社, 2019.11  
ISBN 978-7-03-062869-5

I. ①环… II. ①谢… III. ①同位素应用-环境科学-研究 IV. ①X

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 242446 号

责任编辑:何念 / 责任校对:刘畅  
责任印制:彭超 / 封面设计:图阅盛世

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京虎彩文化传播有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

开本:787×1092 1/16

2019 年 11 月第 一 版 印张:20 1/4

2019 年 11 月第一次印刷 字数:515 000

定价:78.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 序 言

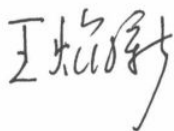
环境地球科学是地球科学和环境科学交叉形成的一门新兴学科。该学科以地球表层系统为对象，利用地球科学和环境科学的理论、方法与手段，研究土壤圈、水圈、表层岩石圈、大气圈、生物圈演化的物理、化学和生物过程，以及各圈层之间的相互作用与物质循环；揭示自然与人类活动影响下，各种污染环境和退化生态系统修复与恢复的基础科学问题。

技术和方法的进步推动着自然科学学科的创新。同位素技术具备定年、确定物质来源和过程反演等多项功能，以及具有分析定量、结果准确等特点，在环境地球科学中得到了广泛应用，同时在环境地球科学的发展中发挥了重要作用。进入 21 世纪以来，随着地球科学和环境科学结合的日益紧密，特别是各类不同类型环境问题的频发及其呈现出的综合性、系统性和尺度效应，催生出环境地球科学领域不同的学科分支方向，其中环境同位素正是其中发展最为快速的方向之一。

目前国内外有关环境同位素的文献资料十分浩繁，大部分都分散在环境地球科学领域各类不同的学术论著中，缺乏系统性和全面性。国内陆续出版了若干介绍环境同位素在某一学科领域的专著，但是缺乏系统反映环境同位素研究进展的教学与科研参考书。在我们从事环境同位素相关的科研、教学和实验室建设过程中，迫切需要一本系统介绍环境同位素基本原理及其应用的教材。《环境同位素原理与应用》一书选取了研究程度较高的 15 种代表性环境同位素为对象，总结了不同环境同位素分析测试技术的发展历程，系统介绍了不同环境介质中同位素的组成特征及分馏机理，并对每种环境同位素均精心选取典型案例，阐述其应用研究。

层出不穷且日益严重的环境问题，推动着环境同位素的理论创新和技术变革，同时，环境同位素的理论与技术进步，也加深了人类对环境的认识水平。目前，我国面对资源约束趋紧、环境污染严重、生态系统退化的严峻形势，明确提出要大力推进生态文明建设。这也同时呼唤着更多环境地球科学创新理论与技术成果的产生；呼唤着更多环境地球科学高水平人才的出现。该书的出版，可为教师讲授和学生（尤其是研究生）学习提供更多、更好的素材。

该书的作者长期奋斗在环境同位素领域的教学和科研一线，取得了丰硕的成果，该书是他们辛勤工作的结晶。相信该书的出版将会推动环境同位素领域及其相关学科的发展，并为环境地球科学领域专业人才的培养发挥重要作用。



2019 年 5 月 5 日于武汉



# 前 言

随着环境同位素分馏机理研究的深入及同位素测试分析技术的快速发展,其在地球不同圈层、不同环境介质中的应用研究逐渐成为环境地球科学领域研究的热点。如何在已有认识基础上,借助同位素手段,拓展对地球表生系统不同介质间的相互作用及物质宏观/微观循环过程的认识,是当前环境地球科学领域研究的核心课题。

环境污染是当前人类社会面临的重大挑战。在人类活动影响下,地球表生系统中的物质循环比以往任何时期都要复杂和多样,了解其复杂过程的微观机制,是认识人类活动与自然关系的重要研究内容。而传统方法已难以满足对上述更为精细而复杂过程的表征。环境同位素在诸多领域,尤其是特征元素(化合物)来源识别、微观转化及降解过程示踪等方面,成为重要研究方法与手段。因此,本书在同位素基础理论和测试方法的基础之上,重点强调环境同位素在环境地球科学研究中的应用,特别是对复杂过程的微观机理解释进行详细说明。

本书选取研究程度较高的15种环境同位素(或典型污染物)为对象,介绍不同环境同位素测试分析技术与方法的发展历程,系统总结不同环境介质中同位素的组成特征及分馏机理,并选取典型研究案例,对其应用研究予以阐述。本书重点关注的环境同位素包括11种无机环境同位素(氢、氧,碳,氮,硫,氯、溴,钙,铬,铁,镉,钼,锶)和4种有机组分的单体同位素(氯代烃单体碳、氢、氯同位素,苯系物单体碳、氢同位素,醚类汽油添加剂单体碳、氢同位素,硝基芳烃类有机单体碳、氢、氮同位素)。

全书共16章,其中第1章、第8~11章由谢先军、李俊霞执笔;第2章、第6章由甘义群、杜尧执笔;第3~5章由李小倩、甘义群执笔;第7章、第12章由李俊霞执笔;第13~16章由刘运德执笔;全书最终由谢先军统编定稿,李俊霞、刘运德、杜尧协助完成定稿工作。此外,在本书编写过程中,中国地质大学(武汉)环境学院教学实验中心教师钱坤、严冰,博士研究生池泽涌、肖紫怡、孙书堂、严璐、刘文静,以及硕士研究生关林瑞提供了协助,在此表示感谢。

在本书的编写过程中,特别是同位素测试分析、分馏原理和应用研究案例部分,引用了国内外学者的最新综述文献和研究成果。有关科学研究工作得到了国家自然科学基金“环境水文地质”创新群体项目(41521001)、国家自然科学基金面上项目(41772255、41372254)和教育部高等学校学科创新引智计划项目(B18049)等的资助。编写和评审工作得到中国地质大学(武汉)研究生课程教材建设基金的资助。在此一并表示真诚的感谢。

本书力求完整展现环境同位素理论和应用研究的最新发展动态,但由于编者认识的局限性及环境同位素测试技术的迅速革新与应用领域的不断拓展,在编写过程中难免存在缺点和不足,衷心希望能得到广大师生、专家学者和读者朋友的批评指正,以便在本书的后续修订及再版中得到提高与完善。

作 者

2019年4月30日于武汉



# 目 录

<b>第 1 章 同位素理论基础与分析原理</b> .....	1
1.1 同位素的基本概念 .....	1
1.2 同位素分馏作用 .....	2
1.2.1 同位素交换 .....	2
1.2.2 动力学同位素效应 .....	3
1.2.3 质量相关和非质量相关分馏 .....	4
1.2.4 特定位置或位点的同位素分馏 .....	5
1.2.5 扩散作用 .....	5
1.2.6 影响同位素分馏的其他因素 .....	6
1.3 瑞利分馏模型 .....	7
1.3.1 瑞利分馏过程的微分方程 .....	7
1.3.2 连续分馏系数的瑞利方程 .....	8
1.3.3 高浓度微量同位素的瑞利方程 .....	10
1.3.4 可变分馏系数的瑞利方程 .....	10
1.4 质谱分析基础 .....	11
1.4.1 质谱仪 .....	11
1.4.2 质谱仪的性能参数 .....	12
1.5 同位素测试分析技术 .....	14
1.5.1 同位素比值质谱仪 .....	14
1.5.2 热电离质谱仪 .....	17
1.5.3 多接收杯电感耦合等离子体质谱仪 .....	18
1.6 标准物质 .....	20
参考文献 .....	22
<b>第 2 章 稳定氢、氧同位素</b> .....	24
2.1 稳定氢、氧同位素的组成与表达方式 .....	24
2.2 稳定氢、氧同位素分析测试技术 .....	25
2.2.1 双通道同位素比值质谱法 .....	25
2.2.2 基于连续水平衡的同位素比值质谱法 .....	26
2.2.3 热转换元素分析同位素比值质谱法 .....	26
2.2.4 激光水稳定同位素分析技术 .....	27
2.3 稳定氢、氧同位素的分馏机理 .....	27
2.3.1 物理过程中的同位素分馏 .....	27

2.3.2	同位素交换反应	29
2.4	自然界中稳定氢、氧同位素的组成特征	30
2.4.1	海水中氢、氧同位素的组成	30
2.4.2	大气降水中氢、氧同位素的组成	30
2.4.3	河水和湖泊水中氢、氧同位素的组成	33
2.4.4	地下水中氢、氧同位素的组成	34
2.5	稳定氢、氧同位素技术方法应用	36
2.5.1	确定含水层的补给区或补给高程	36
2.5.2	确定混合水的混合比例	37
2.5.3	识别地下水循环模式	37
2.5.4	量化地表水-地下水相互作用	39
2.5.5	指示劣质地下水成因	40
	参考文献	41
<b>第3章</b>	<b>稳定碳同位素</b>	<b>43</b>
3.1	稳定碳同位素的组成与表达方式	43
3.2	稳定碳同位素分析测试技术	44
3.2.1	含碳气体的碳同位素测试方法	44
3.2.2	溶解性无机碳的碳同位素测试方法	45
3.2.3	碳酸盐岩的碳同位素测试方法	46
3.2.4	溶解性有机碳的碳同位素测试方法	47
3.3	稳定碳同位素的分馏机理	47
3.3.1	碳同位素的热力学平衡分馏	48
3.3.2	碳同位素的动力学非平衡分馏	49
3.4	自然界中稳定碳同位素的组成特征	50
3.4.1	大气圈中碳同位素的组成	50
3.4.2	生物圈中碳同位素的组成	52
3.4.3	岩石圈中碳同位素的组成	53
3.4.4	水圈中碳同位素的组成	53
3.5	稳定碳同位素技术方法应用	56
3.5.1	DOC 稳定碳同位素指示地下水补给速率与生物地球化学过程	56
3.5.2	河流中 DOC 稳定碳同位素示踪径流过程与途径	58
3.5.3	稳定碳同位素指标喀斯特流域化学风化作用	59
	参考文献	62
<b>第4章</b>	<b>稳定氮同位素</b>	<b>64</b>
4.1	稳定氮同位素的组成与表达方式	64
4.2	稳定氮同位素分析测试技术	65
4.2.1	水体中硝酸盐的氮、氧同位素测试方法	65
4.2.2	水体中铵态氮的氮同位素测试方法	66

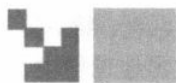
4.2.3 土壤样品的氮同位素测试方法 .....	67
4.3 稳定氮同位素的分馏机理 .....	68
4.3.1 生物固氮作用 .....	69
4.3.2 同化作用 .....	69
4.3.3 矿化作用 .....	70
4.3.4 硝化作用 .....	70
4.3.5 反硝化作用 .....	71
4.3.6 氮挥发作用 .....	73
4.3.7 吸附和解吸反应 .....	73
4.3.8 氮同位素分馏小结 .....	73
4.4 自然界中稳定氮同位素的组成特征 .....	74
4.4.1 岩石圈中氮同位素的组成 .....	74
4.4.2 大气圈中氮同位素的组成 .....	75
4.4.3 水圈中氮同位素的组成 .....	76
4.4.4 生物圈中氮同位素的组成 .....	79
4.5 稳定氮同位素技术方法应用 .....	81
4.5.1 地下水中不同来源硝酸盐同位素特征值的端元模型 .....	81
4.5.2 地下水中硝酸盐污染源的定性定量评价 .....	82
4.5.3 地下水中硝酸盐反硝化作用的判别 .....	85
参考文献 .....	87
<b>第5章 稳定硫同位素 .....</b>	<b>90</b>
5.1 稳定硫同位素的组成与表达方式 .....	90
5.2 稳定硫同位素分析测试技术 .....	91
5.2.1 硫同位素样品制备方法 .....	91
5.2.2 硫同位素比值的质谱测试方法 .....	93
5.3 稳定硫同位素的分馏机理 .....	95
5.3.1 硫同位素的热力学平衡分馏 .....	95
5.3.2 硫同位素的动力学非平衡分馏 .....	96
5.3.3 硫同位素的非质量相关分馏 .....	98
5.4 自然界中稳定硫同位素的组成特征 .....	99
5.4.1 大气圈中硫同位素的组成 .....	99
5.4.2 水圈中硫同位素的组成 .....	100
5.4.3 生物圈中硫同位素的组成 .....	102
5.4.4 岩石圈中硫同位素的组成 .....	102
5.5 稳定硫同位素技术方法应用 .....	102
5.5.1 解析大气中硫的来源 .....	102
5.5.2 示踪地下水中硫酸盐来源及其生物地球化学过程 .....	104
5.5.3 硫同位素在矿区地下水污染研究中的应用 .....	106

参考文献	110
<b>第6章 稳定氯、溴同位素</b>	113
6.1 稳定氯、溴同位素分析测试技术	113
6.1.1 氯、溴同位素分析测试技术的发展历程	113
6.1.2 氯、溴同位素样品前处理	115
6.1.3 氯、溴同位素在线分析测试技术	117
6.2 稳定氯、溴同位素的组成与分馏机理	118
6.2.1 自然界中氯、溴同位素的组成	118
6.2.2 扩散过程同位素分馏	120
6.2.3 离子渗透过程同位素分馏	121
6.2.4 岩盐沉淀与溶解过程同位素分馏	122
6.3 稳定氯、溴同位素技术方法应用	123
6.3.1 示踪地下水的起源及演化过程	123
6.3.2 示踪地下水种盐分来源与迁移过程	129
参考文献	134
<b>第7章 稳定钙同位素</b>	137
7.1 稳定钙同位素分析测试技术	137
7.1.1 钙同位素标准	137
7.1.2 钙同位素样品前处理	138
7.1.3 钙同位素测试分析	139
7.2 碳酸岩沉淀过程中钙同位素的分馏机理	142
7.3 不同风化端元影响下河水钙同位素组成特征	143
7.4 不同环境介质中稳定钙同位素组成特征	144
7.4.1 雨水和灰尘中钙同位素的组成	144
7.4.2 河流中钙同位素的组成	145
7.4.3 硅酸岩矿物中钙同位素的组成	146
7.4.4 碳酸岩矿物中钙同位素的组成	147
7.5 稳定钙同位素技术方法应用	147
7.5.1 多水文地球化学过程中钙同位素组成特征	147
7.5.2 法国东北部孚日山脉丛林区植物-土壤体系钙循环研究	149
参考文献	154
<b>第8章 稳定铬同位素</b>	159
8.1 稳定铬同位素分析测试技术	159
8.1.1 铬同位素分析测试技术的发展历程	159
8.1.2 铬同位素样品前处理	160
8.1.3 铬同位素测试分析	162
8.2 稳定铬同位素的组成与分馏机理	163
8.2.1 自然界中铬同位素的组成	163

8.2.2	还原过程的铬同位素分馏	167
8.2.3	氧化过程的铬同位素分馏	169
8.2.4	铬同位素平衡和 $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cr}^{6+}$ 同位素交换	170
8.2.5	其他非生物过程的铬同位素分馏	171
8.3	稳定铬同位素技术方法应用	171
	参考文献	173
<b>第9章</b>	<b>稳定铁同位素</b>	<b>175</b>
9.1	稳定铁同位素分析测试技术	175
9.1.1	铁同位素分析测试技术的发展历程	175
9.1.2	铁同位素样品前处理	176
9.1.3	铁同位素在线测试分析	177
9.2	稳定铁同位素的组成与分馏机理	178
9.2.1	自然界中铁同位素的组成	178
9.2.2	铁同位素的动力学非平衡分馏	180
9.2.3	铁同位素的热力学平衡分馏	182
9.2.4	河流和土壤中铁同位素的组成与分馏	183
9.2.5	微生物驱动下的铁同位素分馏	184
9.3	稳定铁同位素技术方法应用	186
9.3.1	指示大同盆地高神地下水成因	186
9.3.2	指示弗留利平原地下水中铁的来源和归趋	189
	参考文献	191
<b>第10章</b>	<b>稳定镉同位素</b>	<b>194</b>
10.1	稳定镉同位素分析测试技术	194
10.1.1	镉同位素分析测试技术的发展历程	194
10.1.2	镉同位素样品前处理	195
10.1.3	镉同位素在线测试分析	197
10.2	稳定镉同位素的组成与分馏机理	198
10.2.1	自然界中镉同位素的组成	198
10.2.2	镉同位素的分馏机理	200
10.3	稳定镉同位素技术方法应用	202
10.3.1	示踪珠江沉积物中镉来源	202
10.3.2	西伯利亚陆架河口混合区镉的循环	203
	参考文献	209
<b>第11章</b>	<b>稳定钼同位素</b>	<b>211</b>
11.1	稳定钼同位素分析测试技术	211
11.1.1	钼同位素分析测试技术的发展历程	211
11.1.2	钼同位素样品预处理	212
11.1.3	钼同位素在线测试分析	213

11.2 稳定钼同位素的组成与分馏机理	214
11.2.1 自然界中稳定钼同位素的组成	214
11.2.2 稳定钼同位素的分馏机理	215
11.3 稳定钼同位素技术方法应用	218
11.3.1 示踪地球化学过程	218
11.3.2 示踪氧化还原过程	219
参考文献	221
<b>第 12 章 稳定锶同位素</b>	<b>225</b>
12.1 稳定锶同位素分析测试技术	225
12.1.1 锶同位素液体样品采集及前处理	225
12.1.2 锶同位素固体样品采集及前处理	226
12.1.3 锶同位素测试分析	227
12.2 稳定锶同位素的组成特征	228
12.2.1 岩石中锶同位素的组成	228
12.2.2 土壤中锶同位素的组成	229
12.2.3 海洋中锶同位素的组成	229
12.2.4 水体中锶同位素的组成	229
12.3 稳定锶同位素技术方法应用	230
12.3.1 示踪岩溶地下水流动系统	230
12.3.2 示踪孔隙地下水流动系统	232
12.3.3 示踪河流中溶质风化源	235
参考文献	238
<b>第 13 章 氯代烃单体碳、氢、氯同位素</b>	<b>240</b>
13.1 氯代烃单体碳、氢、氯同位素分析测试技术	240
13.1.1 氯代烃单体碳、氢、氯同位素分析测试技术的发展历程	240
13.1.2 氯代烃单体碳、氢、氯同位素样品采集及前处理	242
13.1.3 氯代烃单体碳、氢、氯同位素常见分析测试技术	244
13.2 氯代烃单体碳、氢、氯同位素分馏机理	248
13.2.1 物理过程的氯代烃单体碳、氢、氯同位素分馏	248
13.2.2 化学降解过程的氯代烃单体碳、氢、氯同位素分馏	249
13.2.3 生物降解过程的氯代烃单体碳、氢、氯同位素分馏	250
13.3 氯代烃单体碳、氢、氯同位素技术方法应用	254
13.3.1 示踪氯代烃污染来源	254
13.3.2 解析氯代烃降解机制	257
13.3.3 基于单体同位素量化氯乙烯原位降解速率	260
参考文献	264
<b>第 14 章 苯系物单体碳、氢同位素</b>	<b>267</b>
14.1 苯系物单体碳、氢同位素分析测试技术	267

14.1.1	苯系物单体碳、氢同位素分析测试技术的发展历程	267
14.1.2	苯系物单体碳、氢同位素样品前处理	268
14.1.3	苯系物单体碳、氢同位素常见分析测试技术	268
14.2	苯系物单体碳、氢同位素分馏机理	269
14.2.1	物理过程的苯系物单体碳、氢同位素分馏	269
14.2.2	化学降解过程的苯系物单体碳、氢同位素分馏	269
14.2.3	生物降解过程的苯系物单体碳、氢同位素分馏	270
14.3	苯系物单体碳、氢同位素技术方法应用	272
14.3.1	表征污染含水层中苯系物的生物降解过程	272
14.3.2	识别污染含水层中苯系物的微生物降解过程	277
	参考文献	280
<b>第 15 章</b>	<b>醚类汽油添加剂单体碳、氢同位素</b>	<b>282</b>
15.1	醚类汽油添加剂单体碳、氢同位素分析测试技术	282
15.1.1	醚类汽油添加剂单体碳、氢同位素分析测试技术的发展历程	282
15.1.2	醚类汽油添加剂单体碳、氢同位素样品前处理	283
15.1.3	醚类汽油添加剂单体碳、氢同位素常见分析测试技术	283
15.2	醚类汽油添加剂单体碳、氢同位素分馏机理	283
15.2.1	物理过程的碳、氢同位素分馏	283
15.2.2	非生物性降解过程的碳、氢同位素分馏	284
15.2.3	生物降解过程的碳、氢同位素分馏	285
15.3	醚类汽油添加剂单体碳同位素技术方法应用	286
15.3.1	示踪 MTBE 的原位微生物降解	286
15.3.2	评估地下水中 MTBE 的生物降解	291
	参考文献	294
<b>第 16 章</b>	<b>硝基芳烃类有机单体碳、氢、氮同位素</b>	<b>296</b>
16.1	硝基芳烃类有机单体碳、氢、氮同位素分析测试技术	296
16.1.1	硝基芳烃类有机单体碳、氢、氮同位素分析测试技术的发展历程	296
16.1.2	硝基芳烃类有机单体碳、氢、氮同位素样品前处理	297
16.1.3	硝基芳烃类有机单体碳、氢、氮同位素常见分析测试技术	298
16.2	硝基芳烃类单体碳、氢、氮同位素的分馏机理	298
16.2.1	非生物降解过程的碳、氢、氮同位素分馏	298
16.2.2	生物降解过程的碳、氢、氮同位素分馏	300
16.3	硝基芳烃类有机单体碳、氢、氮同位素技术方法应用	302
16.3.1	单体碳同位素评估地下水多硝基芳烃污染物的可降解性	302
16.3.2	二维有机单体碳、氮同位素识别硝基苯好氧生物降解途径	304
	参考文献	307



# 第 1 章 同位素理论基础与分析原理

20 世纪初英国化学家索迪 (Soddy) 提出了同位素的概念, 1919 年英国化学家阿斯顿 (Aston) 研制出了质谱仪, 并实现了对各种同位素的质量和丰度的高精度测定。同位素测试技术的发展及自然界中同位素分馏的精确测定, 拓展了同位素理论与应用研究的深度和广度, 成为环境地球科学领域新的研究方向和科学研究增长点。近年来, 环境同位素研究的进展, 多始于测试分析技术的突破, 因此, 本章在同位素基本理论的基础上, 重点阐述同位素测试分析的基本原理与主要测试分析技术。

## 1.1 同位素的基本概念

同位素是具有相同数量质子和电子的原子, 但它们的原子核中有不同数量的中子。化学元素的特征使得元素具有不同的化学性质。例如, 碳与硫化学性质的不同, 是由其核中的质子数差异造成的。电子的数量和它们的量子力学状态, 决定了化学元素所形成化学键的性质和数目。给定元素的同位素含有相同数量的质子 (和电子), 因此具有相同的化学特性, 但它们含有不同数量的中子, 因此具有不同的原子质量。几乎所有 92 个自然存在的化学元素都有一种以上的同位素形式, 除了包括氟和磷在内的 21 种元素, 它们具有单同位素特征。这些同位素中绝大多数是稳定同位素, 且都由一种以上的稳定同位素组成。稳定同位素指的是该同位素不会随着时间的推移通过放射性过程而衰变。放射性同位素 (如  $^{14}\text{C}$ ) 随时间而衰变, 稳定同位素 (如  $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ ) 则不衰变。碳以三种同位素形式存在:  $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$  和  $^{14}\text{C}$ , 上标数是碳核中质子数 (6) 和中子数 (6、7 和 8) 的总和。放射性同位素不稳定, 因此会发生放射性衰变, 在衰变过程中, 母体元素被转变为原子序数较低的、质量较轻的子体元素。不同元素的这种衰变所需的时间变化很大, 从纳秒到几千年不等。例如,  $^{14}\text{C}$  的半衰期为  $(5730 \pm 40) \text{ a}$ 。

稳定同位素可分为传统稳定同位素与非传统稳定同位素。传统稳定同位素主要包括氢、碳、氮、氧和硫等能用气源质谱仪进行同位素测定, 质量数较小的轻元素。非传统同位素通常指原子量大于 34 的元素。非传统稳定同位素研究的盛行, 始于多接收杯电感耦合等离子体质谱仪 (multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer, MC-ICP-MS) 的成功研发。尽管锂同位素早在 20 世纪 80 年代就发展出了基于热电离质谱仪 (thermal ionization mass spectrometry, TIMS) 的分析测试方法, 但其精确测定方法的研发是基于 MC-ICP-MS, 因此, 锂同位素仍被称为非传统稳定同位素。非传统稳定同位素具有如下地球化学特征: ①多为微量元素, 它们在不同的环境介质中具有较大的含量差异; ②多为氧化还原敏感组分; ③多具有生物活性; ④它们形成的化学键类型与轻稳定同位素元素具有显著差异; ⑤绝大多数具有高的原子序数, 且具有两个或以上的稳定同位素。非传统稳定同位素的上述特征, 决定了它们

具有不同的同位素分馏机制、分馏程度，在示踪不同的地球化学和生物地球化学过程中具有独特的作用。

环境同位素是指在环境介质中广泛存在的自然产生的同位素，如氢、氧、碳、氮、铁等，它们是水文、地质及生物系统中的基础元素，并参与各种地球化学和生物地球化学循环。由于同位素之间显著的质量差异，在上述过程中发生的同位素分馏显著可测。环境同位素既包括稳定同位素，也包括放射性同位素。

## 1.2 同位素分馏作用

同一元素的同位素之间由于核质量的差别，其物理、化学性质存在微小差别，经物理、化学或生物过程，体系不同部分（如反应物和产物）的同位素组成将发生微小、可测量的改变，此过程称为同位素分馏。同位素分馏分为热力学平衡分馏、动力学非平衡分馏和非质量相关分馏。热力学平衡分馏研究同位素交换达到平衡后的状态；动力学非平衡分馏研究同位素交换反应达到平衡的过程，其分馏程度主要取决于同位素分子反应速率的差异；不遵循经典的质量分馏定律或背离地球分馏曲线的同位素分馏则称为非质量相关分馏。

### 1.2.1 同位素交换

同位素交换包括不同的物理化学过程。在这里“同位素交换”一词用于所有没有净反应但同位素分布在不同化学物质之间、不同相之间或不同分子之间变化的情况。同位素交换反应是一般化学平衡的特殊情况，可以写成：



式中：下标表明 A 和 B 两种物相分别含有轻或重同位素 1 和 2； $a$ 、 $b$  为化学计量系数。对于这个反应，平衡常数  $K$  为

$$K = \frac{\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^a}{\left(\frac{B_2}{B_1}\right)^b} \quad (1.2)$$

应用统计力学的方法，同位素平衡常数可以用各相的配分函数  $Q$  的比值来表示：

$$K = \frac{\left(\frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}}\right)}{\left(\frac{Q_{B_2}}{Q_{B_1}}\right)} \quad (1.3)$$

式中： $Q_{A_1}$ 、 $Q_{A_2}$ 、 $Q_{B_1}$ 、 $Q_{B_2}$  分别为 A 和 B 两种物相中分别含有的轻或重同位素 1 和 2 的配分函数。因此，平衡常数可以简化为相 A 和相 B 两个配分函数比值之比。配分函数  $Q$  定义为

$$Q = \sum_i \left[ g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right] \quad (1.4)$$



# 第 1 章 同位素理论基础与分析原理

20 世纪初英国化学家索迪 (Soddy) 提出了同位素的概念, 1919 年英国化学家阿斯顿 (Aston) 研制出了质谱仪, 并实现了对各种同位素的质量和丰度的高精度测定。同位素测试技术的发展及自然界中同位素分馏的精确测定, 拓展了同位素理论与应用研究的深度和广度, 成为环境地球科学领域新的研究方向和科学研究增长点。近年来, 环境同位素研究的进展, 多始于测试分析技术的突破, 因此, 本章在同位素基本理论的基础上, 重点阐述同位素测试分析的基本原理与主要测试分析技术。

## 1.1 同位素的基本概念

同位素是具有相同数量质子和电子的原子, 但它们的原子核中有不同数量的中子。化学元素的特征使得元素具有不同的化学性质。例如, 碳与硫化学性质的不同, 是由其核中的质子数差异造成的。电子的数量和它们的量子力学状态, 决定了化学元素所形成化学键的性质和数目。给定元素的同位素含有相同数量的质子 (和电子), 因此具有相同的化学特性, 但它们含有不同数量的中子, 因此具有不同的原子质量。几乎所有 92 个自然存在的化学元素都有一种以上的同位素形式, 除了包括氟和磷在内的 21 种元素, 它们具有单同位素特征。这些同位素中绝大多数是稳定同位素, 且都由一种以上的稳定同位素组成。稳定同位素指的是该同位素不会随着时间的推移通过放射性过程而衰变。放射性同位素 (如  $^{14}\text{C}$ ) 随时间而衰变, 稳定同位素 (如  $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ ) 则不衰变。碳以三种同位素形式存在:  $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$  和  $^{14}\text{C}$ , 上标数是碳核中质子数 (6) 和中子数 (6、7 和 8) 的总和。放射性同位素不稳定, 因此会发生放射性衰变, 在衰变过程中, 母体元素被转变为原子序数较低的、质量较轻的子体元素。不同元素的这种衰变所需的时间变化很大, 从纳秒到几千年不等。例如,  $^{14}\text{C}$  的半衰期为  $(5730 \pm 40) \text{ a}$ 。

稳定同位素可分为传统稳定同位素与非传统稳定同位素。传统稳定同位素主要包括氢、碳、氮、氧和硫等能用气源质谱仪进行同位素测定, 质量数较小的轻元素。非传统同位素通常指原子量大于 34 的元素。非传统稳定同位素研究的盛行, 始于多接收杯电感耦合等离子体质谱仪 (multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer, MC-ICP-MS) 的成功研发。尽管锂同位素早在 20 世纪 80 年代就发展出了基于热电离质谱仪 (thermal ionization mass spectrometry, TIMS) 的分析测试方法, 但其精确测定方法的研发是基于 MC-ICP-MS, 因此, 锂同位素仍被称为非传统稳定同位素。非传统稳定同位素具有如下地球化学特征: ①多为微量元素, 它们在不同的环境介质中具有较大的含量差异; ②多为氧化还原敏感组分; ③多具有生物活性; ④它们形成的化学键类型与轻稳定同位素元素具有显著差异; ⑤绝大多数具有高的原子序数, 且具有两个或以上的稳定同位素。非传统稳定同位素的上述特征, 决定了它们

联。当化学反应速率对某一反应物中特定位置原子量的变化较为敏感时，也能发生动力学同位素效应。

动力学同位素效应能够反映出化学过程中的微小变化，因此该效应显得极为重要。不同的同位素化合物具有不同的反应速率，据此可以定量解释许多简单平衡过程中观测到的同位素偏差。单向反应过程中同位素的测定结果显示，反应产物中往往富集轻同位素。单向反应过程中的同位素分馏系数可以用同位素化合物的速率常数比值表示。因此，对于两个同位素竞争反应有如下的表达式：

$$k_1 \longrightarrow k_2 \tag{1.11}$$



轻重同位素反应的速率常数比  $k_1/k_2$ ，该比值可进一步用两个配分函数的比值表示，其中一个函数表示两个参与反应的同位素化合物，另一个函数表示活化复合物或过渡态  $A^*$ ：

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\frac{Q_{A_2}^*}{Q_{A_1}^*} \times \nu_1}{\frac{Q_{AB_2}^*}{Q_{AB_1}^*} \times \nu_2} \tag{1.13}$$

式中： $\nu_1/\nu_2$  为两个同位素化合物的质量比值。因此，确定速率常数比值的原理与确定平衡常数的原理基本相同，只是因为对过渡态的理解不够深入，所以很难达到精确的计算。所谓“过渡态”是指在反应物向生成物变化过程中很难形成的一种分子结构。这一理论基于如下思想，即从初始态到最终分子结构的化学反应是一个连续的变化过程，在此期间存在一些中间临界分子结构，它们被称为活化相或过渡态。在平衡状态下，有少量的活化分子与反应物共存，反应速率受控于这些活化相的分解速率。

### 1.2.3 质量相关和非质量相关分馏

在热力学平衡状态下，同位素分布严格受元素不同同位素之间相对质量差的制约。质量依赖关系也适用于许多动力学过程。因此，曾普遍认为，在大多数自然反应中，同位素效应仅仅是由于同位素质量的差异而产生。这意味着对于一个有两种以上同位素的元素，如氧或硫， $^{18}\text{O}$  相对于  $^{16}\text{O}$  的富集或  $^{34}\text{S}$  相对于  $^{32}\text{S}$  的富集效率是  $^{17}\text{O}$  相对于  $^{16}\text{O}$  的富集或  $^{33}\text{S}$  相对于  $^{32}\text{S}$  的富集效率的两倍。研究者多年来对某一特定元素的多个同位素比值的测定兴趣有限。然而，最近对多同位素元素的改进分析表明，不同的质量相关过程（如扩散、新陈代谢、高温平衡过程）可能偏离几个百分点，并稍微偏离相应的质量分馏规律。这些非常小的差异是可测量的，并且通过氧、镁、硫、汞的同位素进行了证实。三种或三种以上同位素的质量相关分馏规律在平衡和动力学过程中是不同的，后者的斜率比平衡交换产生的平缓。

通常在三同位素图上用一条线性曲线描述质量相关的同位素分馏过程。由此产生的直线被称为陆地质量分馏线，其偏差被用来表示非质量相关的同位素效应。为了描述样本离陆地质量相关分馏线有多远，定义了一个新术语，表达方式如  $\Delta^{17}\text{O}$ 、 $\Delta^{25}\text{Mg}$ 、 $\Delta^{33}\text{S}$  等， $\Delta$  的最简单的定义是

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - \lambda \delta^{18}\text{O} \tag{1.14}$$

$$\Delta^{25}\text{Mg} = \delta^{25}\text{Mg} - \lambda \delta^{26}\text{Mg} \tag{1.15}$$

式中：“累计值”表示分子所有允许能级  $E_i$  的总和。 $g_i$  为第  $i$  级势能水平时的简化质量或统计质量； $k$  为玻尔兹曼 (Boltzmann) 常量； $T$  为温度。为了计算同位素分子的配分函数比，方便起见可将配分函数应用到相应的单原子中，这种配分函数称为简单配分函数。简单配分函数和一般配分函数的应用原理相同。分子的配分函数可以被分解为与每种能量相对应的因子，平移 (trans)、旋转 (rot) 和振动 (vib)：

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \left( \frac{Q_2}{Q_1} \right)_{\text{Trans}} \times \left( \frac{Q_2}{Q_1} \right)_{\text{Rot}} \times \left( \frac{Q_2}{Q_1} \right)_{\text{Vib}} \quad (1.5)$$

式中： $Q_1$  为组分 1 的配分函数； $Q_2$  为组分 2 的配分函数。交换反应方程左右两侧出现的化合物之间的平移和旋转能量的差异大致相同，但氢除外，氢必须考虑旋转能。由此可见，振动能的差异是同位素效应的主要因素。

### 1. 分馏系数

对于同位素交换反应，平衡常数  $K$  常被分馏系数  $\alpha$  所取代。分馏因子定义为一种化合物 A 中任何两种同位素的数目之比，除以另一种化合物 B 的相应同位素之比：

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (1.6)$$

如果同位素随机分布在化合物 A 和 B 中的所有可能位置上，那么  $\alpha$  与平衡常数  $K$  的关系可表示为

$$\alpha = K^{1/n} \quad (1.7)$$

式中： $n$  为交换的原子数。最简单的形式为，同位素交换反应中只有一个原子被交换，在这种情况下，平衡常数与分馏系数相同。

### 2. $\delta$ 值

在同位素地球化学中，通常用“delta” ( $\delta$ ) 值来表示同位素组成。对于两种化合物 A 和 B，其同位素组成在实验室中通过常规质谱测定：

$$\delta_A = \left( \frac{R_A}{R_{St}} - 1 \right) \times 1000\text{‰} \quad (1.8)$$

和

$$\delta_B = \left( \frac{R_B}{R_{St}} - 1 \right) \times 1000\text{‰} \quad (1.9)$$

式中： $R_A$  和  $R_B$  为这两种化合物各自的同位素比值； $R_{St}$  为标准样品的同位素比值。

对于这两种化合物 A 和 B， $\delta$  值和分馏系数  $\alpha$  具有以下关系：

$$\delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} \quad (1.10)$$

## 1.2.2 动力学同位素效应

引起同位素分馏的第二种主要因素是动力学同位素效应 (kinetic isotope effect, KIE)，这种效应往往与不完全的单向反应过程，如蒸发作用、离解反应、生物反应和扩散作用相关