

· 同位素地质年代学和同位素地球化学 ·

## 多元素同位素基团方法的理论基础初探

刘耘, 唐茂, 刘琪, 曹晓斌

中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

Multi-elemental isotope 体系, 本课题组译为多元素同位素基团体系, 指研究同一个化学物质基团(如  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$  等)中  $\delta^{34}\text{S}$  与  $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$  与  $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{37}\text{Cl}$  与  $\delta^{18}\text{O}$  之间的关系。由于上述这些基团的化学键都很强, 在低温下通常都不会破裂, 比如不会同水中的氧发生交换, 这种特性使上述基团带有的“多元素同位素”以及“多同位素”信息( $\delta^{17}\text{O}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{34}\text{S}$  的信息)能够被长期保存, 因而可以作为地学研究的一种新的标志物。同时, 该类基团的破坏(比如被还原), 意味着环境的变化, 同样可以提供环境改变的信息。该方法应用实例很多, 美国路易斯安娜州立大学鲍惠铭教授的研究组在内, 很多研究者利用硫酸根、硝酸根、高氯酸根这些特性, 为雪球事件假说等一系列重大地学问题提供了宝贵的证据(如 Bao 等, 2008; Bao 等, 2008), 这些工作表明“多元素同位素基团方法”作为一种新的稳定同位素地球化学手段, 具有的巨大潜在应用价值。

然而, 我们发现, 多元素同位素基团方法的理论基础几乎是空白。目前该领域出现大量的实验

数据无法解释, 也缺少理论框架和参数。比如 Sturchio 等(2007)发现,  $\text{ClO}_4^-$  基团的生物降解过程特别奇怪, 在不同温度、不同细菌参加的条件下, 不同还原阶段剩余  $\text{ClO}_4^-$  中的 Cl 和 O 同位素, 保持一个固定的值:  $\ln R/R_0(^{18}\text{O}) / \ln R/R_0(^{37}\text{Cl}) = 2.5$ 。R 是同位素比率( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ),  $R_0$  是最初  $\text{ClO}_4^-$  中的同位素比率。为什么不同的动力学条件(温度、细菌等)无法改变反应中的同位素比率? 目前尚没有人能够解释这个现象。同样奇怪的是, 在  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的还原过程中, 也有类似的情形。其背后的物理化学原因, 尚无人知道。另外一个例子就是石膏的结晶过程, 由于  $\text{SO}_4^{2-}$  基团在低温水溶液中是不可分解的, 石膏中保留的同位素信息, 是怎样收到溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  基团的同位素成分的控制, 没有人给出答案。

我们认为, 类似的问题是因为缺乏基本公式的推导和解释, 需要一些新的定义和概念, 本文将进行这些理论框架的建设。