

同位素在环境科学研究中的应用^①

钱雅倩 郭吉保

(南京地质矿产研究所, 南京 210016)

摘要 同位素在环境科学研究中的应用已十分广泛, 本文介绍了同位素在水文地质、环境保护和监测及古气候、古环境研究中的应用原理及部分研究成果。

关键词 同位素 环境科学 应用研究

中图分类号 X14 **文献标识码** A

1 前言

同位素作为一种示踪剂已广泛用于地学、化学、医学、农业等学科的研究领域。近年来随着人们对环境科学研究的重视, 环境同位素的研究也得到了普遍关注和迅速发展。同位素以有、无放射性可划分为放射性同位素和稳定同位素两大类。稳定同位素因其无辐射公害而得到广泛应用。在环境科学研究中又以天然同位素示踪比人工同位素示踪为多。

与环境密切有关的水、大气、土壤、岩石、生物中的主要化学元素为 H、O、C、N、P、S、Si 等, 这些元素的同位素监测及其分馏机理的研究都较成熟, 这对开展相关的环境同位素研究打下了基础。目前同位素在环境科学研究中应用较多的领域有水文地质、古气候、古环境、环境保护和监测, 及环境污染的示踪等。

2 同位素在水文地质研究中的应用

同位素在水文地质研究中已得到了广泛应用, 并已形成同位素水文地质学分支学科。它主要研究地表水、地下水、层间水、地热水之间同位素组成的关系, 在开展地下水年龄及水文地质参数的测定, 探索各种水体系的起源、成因和运移规律, 评价地下水补给来源和补给量, 查明地下水(及水库)的渗漏途径, 以及水环境保护等方面都已取得很多重要成果。

2.1 地下水年龄的测定

通常将地下水在含水层中的滞留时间称为地下水年龄。地下水年龄的测定与其它同位素年代学方法类同, 都是依据放射性同位素衰变原理。用于测定地下水年龄的方法有氡(T)、 ^{14}C 、 ^{36}Cl 、 ^{85}Kr 、 $^3H/^3He$ 、 $^{230}Th/^{234}Th$ 等同位素方法^[1], 其中以氡和 ^{14}C 方法较为常用。

① 收稿日期: 2001-10-30
基金项目: 国家自然科学基金项目(40073003)资助。
第一作者简介: 钱雅倩(1941~), 女, 上海人, 大学本科, 研究员, 主要从事同位素地球化学研究。

氡法^[21] 氡($T, {}^3H$)是氢的放射性同位素,天然氡由宇宙射线产生,热核试验释放人工氡。氡具有弱 β 放射性,浓度通常以氡单位 TU 表示,1TU(氡单位) = ${}^3H/{}^1H \times 10^{-18}$ 。

大气层上部生成的氡与氧结合组成水分子之后,与大气层中水蒸汽混合参与天然水的循环,因此氡是水在活动状态最理想的放射性示踪剂。由氡法测定地下水年龄(τ)可按式计算: $\tau = 1/\lambda \ln(C_R/C_D)$, 式中 λ 为氡的衰变常数,等于 0.0558; C_R 为已补给地下水的大气降水的氡含量; C_D 为地下水的氡含量。

自 1952 年热核试验开始以来,核爆人工氡的大量增加,使近几十年来大气降水中氡含量变化很大。用氡法测定地下水年龄有定性和定量两种方法。定性方法是以热核试验时间为分隔确定地下水年龄。已知 1952 年热核试验以前大气降水的氡含量为 4~25TU,核爆高峰年代地下水的氡含量可以高达几十,甚至几百 TU。自 70 年代后,由于控制核爆,大气降水中氡含量有所降低。当然这期间还要考虑到氡的自身衰变,特别 70 年代后,大气降水中氡浓度下降速度还超过了氡的衰变速度,由此出现较复杂情况,地下水氡含量高于当地大气降水,晚补给的比几年前补给的地下水氡含量还要低。如 1980 年北京广安门地区永定河冲积扇地下水氡含量为 100~150TU,而同期北京市大气降水的氡含量为 77.1TU,因此在定性评价地下水年龄时必须周全考虑。

定量方法有活塞流模型、指数模型和弥散模型三种。卫克勤、林瑞芬^[2]曾用活塞流模型测定了山西太原西部周家庄泉水和仁义村泉水的补给时间分别为 1971 年和 1973 年,相应年龄分别为 13 和 11 年。由于氡的半衰期很短,只有 12.26 年,所以用氡法只能测评近百年补给的较年青的地下水,而不适用于测定深部循环水的年龄。

碳—14 法^[4] C 是碳元素的一个放射性同位素,它具有弱 β 放射性,半衰期为 5568 ± 30 年(1962 年在第五届国际 ${}^{14}C$ 会议推荐的 ${}^{14}C$ 半衰期为 5730 ± 40 年)。

天然 ${}^{14}C$ 为宇宙成因并以 CO_2 形式进入大气层,通过与海水中 CO_2 的交换、植物的光合作用、动物对食物中碳的吸收等,在大气圈—生物圈—水圈中交换循环,当生物体死亡后,碳的交换循环就停止了,其机体中保存的 ${}^{14}C$ 浓度将随着 ${}^{14}C$ 的衰变而逐渐减少,因此根据放射性衰变定律,可以计算样品脱离交换循环后的时间。地下水 ${}^{14}C$ 测年方法主要是采集地下水中溶剂的无机碳或有机碳,测定其 ${}^{14}C$ 浓度,从而推断地下水年龄^[1]。

2.2 大气降水、地下水、地热水之间关系的研究及应用

2.2.1 大气降水中的氢氧同位素

氢和氧是水分子的组成元素。氢、氧同位素组成以 $\delta D(\text{‰})$ 和 $\delta^{18}O(\text{‰})$ 表示。氢氧同位素标准通常采用国际标准 SMOW,即标准平均海水(Standere Mean Ocean Water),它的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值都定为 0‰。经研究大气降水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值呈线性关系。Craig^[3]在 1961 年提出全球大气降水线为 $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$ 。在不同地区大气降水线略有差异。国际原子能委员会(IAEA)1961—1978 年在世界各地 144 个气象台站系统收集每月大气降水,得出全球大气降水线为 $\delta D = 8.17\delta^{18}O + 10.56$ 。郑淑慧等^[4]采集了 1980 年北京、南京、广州、昆明、武汉、西安、拉萨和乌鲁木齐等地大气降水,研究得出了我国大气降水线为 $\delta D = 7.9\delta^{18}O + 8.2$ 。这些大气降水线与 Craig 线十分相近。

大气降水氢氧同位素组成的变化基本遵循瑞利分馏模式。瑞利过程是在开放体系中进行的瞬时相平衡过程。降水可以看作是水汽在云团中达瞬时平衡,经冷凝后迅速分离出来的过程,造成不同地区降水中的同位素分馏。大气降水的氢、氧同位素组成变化主要表现为

三种效应 (1) 纬度效应。随着纬度升高, 温度逐渐降低, 大气降水中 δD 和 $\delta^{18}O$ 值逐渐降低 (2) 大陆效应。随着远离海岸线 δD 和 $\delta^{18}O$ 值逐渐降低 (3) 高度效应。海拔越高, δD 和 $\delta^{18}O$ 值越低。此外大气降水同位素组成变化还受季节、风向、雨量等多种因素的综合影响。

大气降水是地下水的主要补给来源, 大气降水的氢氧同位素值分布规律和大气降水线的研究成果为开展同位素水文地质研究提供了很重要的基础资料。

2.2.2 地下水补给研究实例

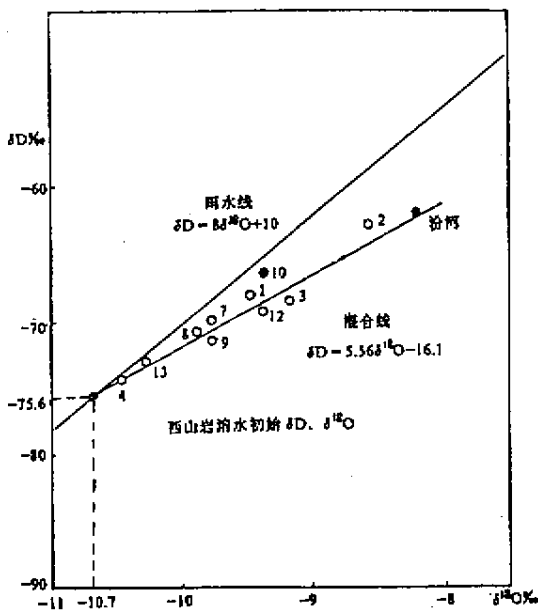


图 1 西山岩溶水系统的 $\delta D \sim \delta^{18}O$ 图

Fig.1 The diagram of $\delta D \sim \delta^{18}O$
of Karst water from Xishan

由于在不同地区所形成降水的蒸发、凝结条件各不相同, 因此在不同地区大气降水方程的斜率和截距会有差异, 以此可以判断地下水的不同补给来源。

山西 229 煤田地质队与中科院地质所运用氢氧同位素曾对山西太原地区地下水资源评价和开发作了研究^[1]。汾河是太原地区的主要河流, 流经太原西山北部地区, 向东流入太原盆地。自 1958 年后, 上游修建汾河水库, 调节河水流量, 从汾河水库坝下至峙头之间, 河水入渗大量补给地下水, 而在峙头和兰村之间, 河水又接受沿河谷分布的岩溶泉水补给。因此有必要测定汾河水的同位素组成特点, 以便确定地表水与岩溶水的水力联系。经研究得出太原地区大气降水线为 $\delta D = 7.6\delta^{18}O + 10$; 汾河水的氢氧同位素平均值为 $\delta D = -62.3 \pm 2.8\text{‰}$, $\delta^{18}O = -8.23 \pm 0.4\text{‰}$ 。西山岩溶水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 之间呈线性关系为 $\delta D = 5.56\delta^{18}O - 16.1$ (图 1)。

可见, 西山岩溶水中混入了受强烈蒸发作用的汾河水及浅层水, 它与汾河渗漏水及上覆石炭、二叠系裂隙水有明显的水力联系。从图 1 可见, 西山岩溶水的 $\delta D - \delta^{18}O$ 线与大气降水的 $\delta D - \delta^{18}O$ 线有一交点, 此点反映了未混合地表水及浅层水之前的西山岩溶老水的氢氧同位素值 $\delta D = -75.6\text{‰}$, $\delta^{18}O = -10.7\text{‰}$ 。这个值与氡值很低 ($TU = 1$), 几乎没有近代水混入的西山马兰三号井岩溶老水的氢氧同位素值 ($\delta D = -74.2\text{‰}$, $\delta^{18}O = -10.5\text{‰}$) 十分接近, 因此西山岩溶水的 $\delta D \sim \delta^{18}O$ 线实际上是岩溶老水与地表水、石炭、二叠系浅层水的混合线。这条直线的两个端点值分别为汾河水及西山岩溶老水的值, 而接受近代地表水及浅层水补给的西山混合岩溶水样点, 则分布在这两个端点值之间。通过氢氧同位素研究, 确定了该地区地表水与岩溶水的水力联系。

依据大气降水的高度效应原理可以获得氧同位素值与海拔高度之间函数关系, 从而为研究天然水的补给高度提供依据。卫克勤等^①对庐山风景区天然水作了详细研究后, 得出

① 卫克勤、林瑞芳、王志祥, 庐山温泉及庐山风景区天然水的同位素组成研究, 第三届全国同位素地球化学学术讨论会论文集, 1986。

该区高度效应关系式为 $\delta^{18}\text{O} = -0.0016(\text{H}) - 5.93$ 。即庐山地区 $\delta^{18}\text{O}$ 梯度为 $0.16\text{‰}/100\text{m}$ 换算为温度效应则为 $0.29\text{‰}/1^\circ\text{C}$ 。由以上高度效应关系式结合自然地理条件判断, 庐山温泉补给区高程为 $1\,000 \sim 1\,100\text{m}$ 。他们还对庐山疗养院内的冷水钻孔 CK-b 的补给区作了研究, 结果表明该补给区在海拔 $250 \pm 100\text{m}$ 范围内, 可见它与温泉补给区不属于同一地下水系, 因此冷水钻孔的开采不会影响温泉的水质和水量。

2.2.3 判断地下水来源

地下水的同位素组成取决于降水的同位素组成及其地下循环过程, 未经同位素交换的地下水, 其同位素组成和补给水一致, 如与围岩发生水/岩交换反应, 地下水的同位素组成就会发生变化。由于围岩中含氧矿物为多, 因此水/岩交换结果使地下水中 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化较多, 而 δD 值显得较稳定, 这在地热水中反映最为明显。Taylor, H. P. Sr^[5]曾对世界各地中性和富氯地热水的 $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$ 关系进行了研究。结果表明绝大部分地区的 $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$ 关系线都在一定程度上偏离大气降水线, $\delta^{18}\text{O}$ 值都有所增加, 出现氧同位素漂移现象, 而且不同地区变化也不相同。因此根据地下水的氢氧同位素组成可以估计地下水来源。例如前述庐山地区天然水与温泉水的同位素组成有一定差异, 温泉水贫 D 和 ^{18}O , 偏离大气降水线仅 0.4‰ , 因此判断庐山温泉是大气降水下渗, 经深循环后出露地表, 因其偏离大气降水线不多, 说明它属于远离岩浆热源的地热水类型^①。Craig^[6]曾对红海中央裂谷发现的热卤水进行了研究, 该热卤水的 $\delta\text{D} = +7.5\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = +1.21\text{‰}$, 正好落在红海水的关系线 $\delta\text{D} = 6.0\delta^{18}\text{O}$ 上。他对卤水的来源提出了三种模式 (1) 由一种 $\delta\text{D} = -13.2\text{‰}$ 和 $\delta^{18}\text{O} = -2.9$ 从深部循环形成的淡水沿斜率大约为 5 的轨迹由蒸发作用形成 (2) 由 $\delta\text{D} = +7.5\text{‰}$ 和 $\delta^{18}\text{O} = -0.3\text{‰}$ 的淡水经历了氧同位素漂移形成 (3) 由没有经过同位素组成变化的红海水, 从深部循环形成。

除应用 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值来判断地下水来源外, 氡的含量也是重要标志。当地热水混入冷地下水时, 它的氢氧同位素组成和氡含量都会发生变化。混入冷水的比例可根据同位素组成推算出来。如林瑞芬等为判断贵州息烽 ($53 \sim 56^\circ\text{C}$) 和开阳 (38°C) 两个温泉水的来源, 通过测定当地冷水泉氡为 36.8TU , 温泉的三个主要出露点: 上游的生活泉氡含量小于 2TU , 疗养院内饮用水井为 3.8TU , 游泳池为 6.6TU 。他们估算这两个温泉冷水混入量分别为 8% 和 14% 左右。开阳温泉是息烽温泉和当地的浅层地下水混合形成, 其混合比例为 2 比 1。

2.2.4 在水文工程中的应用

同位素资料不仅在水资源研究中起到很好的示踪作用, 在解决水文工程的重大疑难问题中同样可以起到独特作用。

陈宗宇利用氢氧同位素分析了北京城北小汤山热田开采的长期稳定性^[1]。他们对该热田进行了水质监测 (1987 ~ 1990) δD 值在降水补给期 (6、7、8 月份) 的平均值为 -74.81‰ , 集中开采期 (11、12、1、2、3 月份) 为 -77.34‰ , 调整期 (9、10 月份和 4、5 月份) 为 -75.86‰ 和 -75.81‰ , 集中开采期与非集中开采期相比, 阳离子含量增高, 矿化度增加, 氡含量低, $\delta^{18}\text{O}$ 稍高。随开采量增大, δD 值略降, $\delta^{18}\text{O}$ 增加, 代表深部水组份的 K^+ 、 Na^+ 含量增大。这可以解释为随开采量增加, 水位下降, 深部水比例增大, 热水温度增高, 矿化度增大, 水/岩比减小, 水—岩之间同位素交换引起的氧漂移更明显, 因此 $\delta^{18}\text{O}$ 增加。从开采过程的同位素变

① 林瑞芬、王克勤、王志祥, 我国某些地热和温泉水的环境同位素研究, 第四届全国同位素地质学术讨论会论文 (摘要) 汇编, 1989。

化可见,开采引起深部水补给增加,水位下降,热水与储层间发生反应,造成白云石溶解, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子进入溶液,碳酸平衡变化, CO_2 气体的出入,引起 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化。水中 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 增加,引起 $\delta^{18}\text{O}$ 值的增加,同时使水质发生变化,显然高强度的开采将破坏热田的平衡状态。应用同位素资料可以为合理开采利用地热资源提供重要信息,以利于及时调整开采结构和开采量的分配,保证地热资源的可恢复性和热田的先期稳定性。

环境同位素在水电工程地质勘察中也具有广阔应用前景,水电工程特别是大型工程的水文地质条件往往比较复杂,地下水补给范围广,渗流途径长,含水层层次多,仅依靠勘探工作来查明这些条件,既不经济、有时甚至无能为力。应用环境同位素方法不仅可以解决这些问题,而且具有工期短、投资省、资料可靠等特点。这方面的应用实例已有不少。贵州乌江渡水电站水库蓄水后发现有渗漏,在寻找渗漏部位时,采用了氡(T)同位素。经检查水库两岸地下水氡值与库水关系不甚密切,而河床深部的F20断层带部位,地下水出现氡值高异常区,其值与库水相当,表明河床深部存在岩溶渗漏。四川省锦屏二级水电站工程区碳酸盐类地层广泛分布,通过工程区水的 $\delta^{18}\text{O}$ 高程效应分析,查明了区内几个大泉的补径排条件,查明了根据岩溶发育程度划分的地质单元内部、单元之间地下水的补径排关系,并计算了地下水年龄。这些资料为该水电站水文地质参数的计算提供了重要依据^[7]。

近年来应用同位素方法研究煤矿矿坑涌水已取得不少成功经验^①。用于研究矿坑涌水较多的同位素有 ^{18}O 、D、T、 ^{13}C 、 ^{14}C 等,此外还有 ^{32}Si 、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 。研究方法包括(1)建立研究区域多层地下水和大气降水同位素组成的数据模型;(2)根据同位素资料,论述各含水层之间水力联系和补给来源;(3)用同位素混合模拟公式,计算井下涌水中各混合水的比例;(4)利用地下水氡资料,计算地下水平均滞留时间。采用同位素方法,能快速准确查清矿井涌水来源,同时也起到保护水资源的作用。如徐州新河一井因开采进入太原组煤系,遇上矿井较大涌水,应用同位素方法研究表明,井下二水平的涌水有1/2来自奥灰水,当进一步查清奥灰水导水通道后,采取注浆堵截,减少了越流补给的奥灰水流。

3 同位素在环境保护、环境监测中的应用

在不同环境条件下,同位素组成会有差异,同时据同位素分馏原理,在特定条件下,同位素组成有大致固定的变化范围。例如碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值在大气中通常为 -8‰ 左右(海洋上空 $-6.7\text{‰} \sim -7.3\text{‰}$,山区 $-7.0 \sim -7.4\text{‰}$,浓密森林中 -11.0‰),生物成因 CO_2 中 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -27.0‰ ,海水为 $0 \pm 2\text{‰}$ 。硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值在膏盐及灰泥中为 $+15.0\text{‰} \sim +35.0\text{‰}$,汽车排放的废气为 $+12.0\text{‰} \sim +17.0\text{‰}$,细菌有机成因为 $+0.5 \sim +8.7\text{‰}$ 。氮同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 在化肥中近于 0‰ ,种植的土壤的有机氮为 $+2.0 \sim +12.0\text{‰}$,在阴沟或农业厩肥氧化而成的硝酸盐中大于 $+12.0\text{‰}$ ^[1]等等。在环境科学研究中利用这些规律,进行同位素示踪从而追踪环境污染源及对环境污染程度进行评价。例如,目前氮肥使用已很普遍,土壤中的氮肥,随同水土流失进入江河湖海,用 $\delta^{15}\text{N}$ 可以指示氮肥对水质的污染。由工业用石化燃料,燃烧后可以产生含 SO_2 的烟雾,其中的 SO_2 经氧化为 SO_4^{2-} ,然后溶解于雨水中形成酸雨污染环境。由于在 SO_2 氧化成 SO_4^{2-} 过程中,发生同位素分馏,使 $\delta^{34}\text{S}$ 变负,因此工业区雨水中 $\delta^{34}\text{S}$ 值

① 段玉成、段琦,环境同位素研究我国煤矿井涌水时的应用,第四届全国同位素地质学术讨论会论文(摘要)汇编,1989。

通常比非工业区为低,由此可以寻找酸雨 SO_2 的污染源。此外利用同位素示踪对一些工业污水、垃圾堆埋场污水渗漏的监控也是极其有效的。如包钢尾矿场渗漏水对环境影响的研究就是利用 D、 ^{18}O 、T 同位素,圈定出尾矿场废水渗漏污染范围为尾矿场至孔 5 一带,尾矿场渗漏途径主要以坝基为主^①。由于环境污染往往影响因素较复杂,所以利用几种同位素作综合研究以取得最佳结果。如 Letolle 等研究巴黎东南部 Creteil 湖水水质被硫酸盐污染问题,从硫同位素组成特征看,好象硫酸盐来自附近的膏盐层和湖盐阶地的冲积泄水层,但结合 $\delta^{18}\text{O}$ 的特征推断, SO_4^{2-} 来自附近堆放矿渣的垃圾场,在垃圾矿渣中富 δ^{11} 。

利用同位素示踪,除对人为因素造成的环境污染情况的研究很有效外,对自然因素引起的环境破坏的研究也很有意义。如海水入侵的研究是当代资源和环境科学研究的前沿。由于地层中的咸水和现代海水的化学成份相近,因此很难由化学成份分析加以区分。但咸水和现代海水的 D 和 ^{18}O 值因古今温度的变化有很大差异,因此通过测定淡水/变咸井水,海水和卤水的同位素值,可以推断该地区是否有咸水或海水入侵,并可以清楚地区分出咸水入侵带和海水入侵带。从而有效监视和跟踪海水入侵的变化趋势。潘曙兰等^[8]曾利用同位素对莱州湾海水入侵的成因和变化发展趋势作了详细研究。结果表明,在莱州湾西部的广饶地区属于卤水(古海水)入侵区,该区地下水变咸不是由于现代海水入侵,而是由于地下水超量开采导致地下水位降低,使地下水入侵所致;在莱州湾东部的龙口地区属于现代海水入侵区,而在莱州地区则既存在海水入侵又存在着卤水入侵。

4 同位素在古气候、古环境研究中的应用

全球环境变化是当前地学、生物学的前沿科学领域,研究古气候、古环境是该研究领域的重要组成部分。通过古气候、古环境的研究提供丰富的古环境演变信息,以利于人类更好地预测未来,把握未来的环境。树木年轮、冰岩芯、洞穴碳酸钙、湖泊海洋沉积物、有孔虫、黄土剖面等都保存有原始古环境信息,应用同位素分馏原理和先进的同位素测试手段,可以将这些信息得到恢复。同位素在古气候、古环境研究中有其独特的意义。

4.1 用树木年轮中碳、氢、氧同位素研究古气候

Epstein 等人^[9]最早开展了树木年轮的同位素研究。树轮生长的历史是在不同环境气候因素影响下吸收 CO_2 、 H_2O 进行光合作用的历史,而降水、气温等气候变化直接影响这些过程。其间 C、H、O 同位素组成也随之变化,并记录了温度、湿度、降水量等环境气候变化的信息,因此通过树轮中 C、H、O 同位素组成的研究,可以恢复古气候、古环境的信息。树轮中各种有机物对记录环境气候信息的能力是不同的。经研究认为树轮中的纤维素为最佳。通常采用脱脂、氯化、碱洗等过程从树轮中提取出合适的纤维素用作 C、O 同位素测定研究。对于氢同位素,由于树木纤维素单份子中包含 10 个氢,其中 3 个处在 OH 团中的氢,在后期可与外界进行交换,只有与碳连结的氢才是在树木生长过程中不再与外界交换、较好地保存原始 δD 值的,因此研究过程必须通过硝化作用以去除 OH 中的 H。树轮同位素研究主要为两个方面:①树轮生长过程中的同位素分馏机理;②建立树轮纤维素中各同位素组成与气候参数之间的关系。这方面报道很多。

① 吴斌,屠显章. 水同位素在包钢尾矿场渗漏研究中的应用. 第三届全国同位素地球化学学术讨论会交流资料, 1986.

Edwards^[10]曾列出以下方程组,用以获得气候信息:

$$\Delta D_{MW} = 8\delta^{18}O_{MW} + 10$$
$$\delta D_t = R\delta D_{MW} + 1000(R - 1) \quad R = \frac{{}^2\alpha_n {}^2\alpha_e {}^2\alpha_k - {}^2\alpha_n ({}^2\alpha_e {}^2\alpha_k - 1)}{h}$$
$$\delta^{18}O_t = Q\delta^{18}O_{MW} + 1000(Q - 1) \quad Q = \frac{{}^{18}\alpha_n {}^{18}\alpha_e {}^{18}\alpha_k - {}^{18}\alpha_n ({}^{18}\alpha_e {}^{18}\alpha_k - 1)}{h}$$

式中 δD_{MW} 、 $\delta^{18}O_{MW}$ 分别为大气降水中氢、氧同位素组成, h 为相对湿度, δD_t 、 $\delta^{18}O_t$ 分别为树轮纤维素的氢、氧同位素值, α_n 为同位素净生物化学分馏系数, α_e 、 α_k 为 H_2O (液)– H_2O (固)体系中同位素动力分馏系数和平衡分馏系数,上标 2 表示氢同位素,上标 18 表示氧同位素。由以上方程组,便可由测得的树轮纤维素的氢氧同位素组成(δD_t 、 $\delta^{18}O_t$),计算出当时生长季节的相对湿度(h)和降水的同位素值(δD_{MW} 、 $\delta^{18}O_{MW}$),进而由降水同位素组成与温度的关系得出古温度的信息。

钱君龙等^[11,12]曾对浙江天目山柳杉树轮开展了同位素研究,建立了 $\delta^{13}C$ 、 δD 年序列,经谱分析该树轮的 $\delta^{13}C$ 变化有与厄尔尼诺事件基本一致的准 4.4 年周期,说明厄尔尼诺事件所引起的气候变化在树轮同位素中有较好的记录。他们通过建立回归方程重建浙江北部地区的气候序列,并分析了这一地区一百多年来的气候变化状况和演化趋势。

4.2 冰雪地层学与古气候

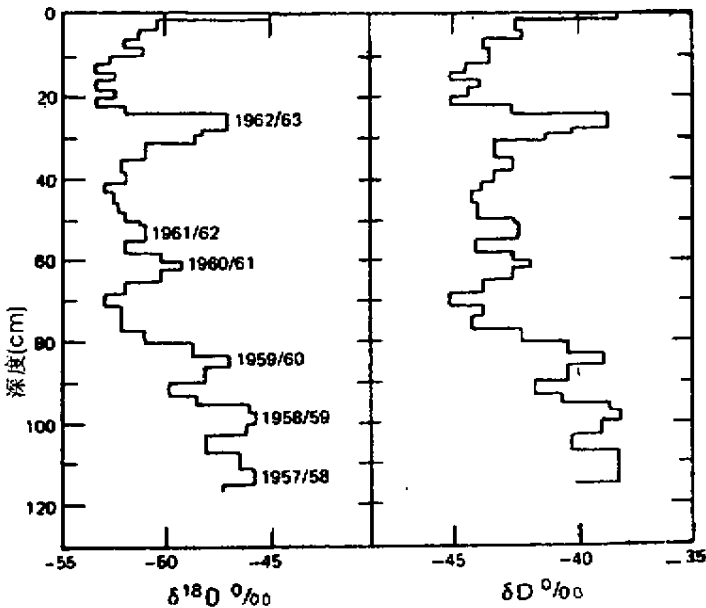


图2 南极雪和粒雪中 $\delta^{18}O$ 和 δD 的季节变化

Fig.2 The $\delta^{18}O$ and δD quarterly variety of snow from the South Pole

大陆高地或极地降雪的氢、氧同位素组成主要取决于温度。同位素分馏系数是温度的函数,因此冰、雪的 $\delta^{18}O$ 和 δD 值偏负值,并且随季节、海拔和纬度的不同而变化,因此系统地测定这些冰、雪的氢氧同位素值,不仅可以研究积雪堆积速度,冰川流动模型,还可以研究十万年以来古气候、古温度的变化。如 Epstein 等(1965)测定了南极某地积雪的 $\delta^{18}O$ 、 δD 剖面(图2),并估计出 1958 年至 1963 年间南极冰的平均年堆积速度为 7 cm。Dansgaard 等

(1969, 1971) 对格陵兰长 1 390 m, 直径为 12 cm 的冰岩芯作了分析。他们发现 $\delta^{18}\text{O}$ 值的系统变化是深度的函数, 其范围在 $-28\text{‰} \sim -40\text{‰}$, 冰芯上部 $\delta^{18}\text{O}$ 值除有很小的季节和长周期变化外, 基本稳定在 -29‰ , 在较深的部位很快降为 -40‰ , 显示有较低气温, 可能为威斯康星冰期, 而后又逐渐上升, 到底部为 -26‰ , 这意味着是一个较温暖的气候^①。

4.3 古海水温度的研究

Urey 在 1947 年就提出用 $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 氧同位素温度计确定海洋的古温度, 其基本原理是当方解石与海水达到氧同位素平衡时, 其分馏系数是温度的函数。海水的同位素值较稳定, 因此测得 CaCO_3 的氧同位素值, 依据 $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 分馏方程即得到古海水的温度。

1965 年 Craig 曾在 Epstein 等人获得的经验式基础上, 得出以下计算海水温度(t) 的修正式: $t(^{\circ}\text{C}) = 16.9 - 4.2(\delta_c - \delta_w) + 0.13(\delta_c - \delta_w)^2$ 。式中 δ_c 是碳酸盐在 25°C 时与 100% 磷酸起反应所制备出的 CO_2 气体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, δ_w 是在 25°C 时与水平衡的 CO_2 气体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值^①。

海水温度与气候之间有密切联系, 不论现代还是古代都是如此, 因此由古海水的温度可以了解古气候。在古海水温度的研究中软体动物有孔虫和箭石较为常用。Emiliani 曾根据对远洋有孔虫测得的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 汇编了更新世期间海洋最上部 50 m 的温度变化。他们还用加勒比海岩芯测定的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 数据(从海水同位素组成上对冰期—间冰期作了校正), 结合 ^{14}C 与 $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ 年龄测定, 绘制了一条温度与时间曲线。这条曲线从现代延伸到约 42.5 万年以前, 表示出八个温度周期, 除 6.5 万年到 1.5 万年以前的一个以外, 大致都有相同的幅度。这表明过去 42.5 万年期间发生的温度波动确实和年龄密切相关^①。

4.4 利用洞穴碳酸钙的碳、氧同位素对古气候的研究

利用洞穴中的碳酸钙的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值研究古环境已有不少报导。溶解于洞穴内流动的地下水中的 CaCO_3 在滴水过程中逐渐沉淀形成石笋和石钟乳, 洞穴沉积碳酸钙的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 受该区地面年均气温及大气降水年均 $\delta^{18}\text{O}$ 值所决定。因此当测得石笋以及同层石笋平衡的环境水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 即可由同位素分馏关系式, 得到该层石笋形成时的气温。通过对石笋等距离取样研究, 便可恢复该区古气候信息。袁道先等^[13]曾对桂林 4 个石笋系统进行了碳氧同位素研究, 结合 ^{14}C 、U 系及 ^{210}Pb 等测年方法建立了桂林地区 20 万年来气候变化的基本模式和可靠的年代序列, 对其间千年级、百年级的气候事件作了研究, 为研究各种环境信息提供了有效的时标。此外他们还作了全新世的石笋方解石(包括现今沉积的)与末次冰期的石笋方解石碳氧同位素的系统分析以及大气降水各种因子的相关性研究, 得出了该区石笋方解石碳、氧同位素的 δ 值与地面年均气温变化呈负相关响应的结论。

5 结语

同位素在环境科学研究中的应用十分广泛, 运用的同位素种类也越来越多。由于环境科学是一门综合性学科, 往往不仅需要多种同位素资料相配合, 而且还需要综合其他学科的研究手段, 从而得出科学合理的结论。近年来环境学科的研究发展很快, 笔者了解信息资料有限, 本文难免挂一漏万。笔者谨以此文向所刊启用新刊名《资源调查与环境》表示热烈祝贺, 并祝愿我所环境地质研究工作蓬勃发展。

参考文献

- [1] 王东升,徐乃安.中国同位素水文地质学之进展[M].天津,天津大学出版社,1993。
- [2] 陈文奇,彭贵.年轻地质体系的年代测定[M].北京,地震出版社,1991
- [3] Craig H. Isotopic variations in meteoric waters[J]. Science,1961,133:1702 – 1703
- [4] 郑淑蕙,侯发高,倪葆龄.我国大气降水的氢氧稳定同位素研究[J].科学通报,1983,28(13):801 – 806
- [5] Taylor H.P. Jr. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition [J]. Econ. Geol.,1974,69:843 – 883
- [6] Craig H. Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines[J]. Science,1966,154:1544 – 1548
- [7] 张世殊.环境同位素方法在水电工程地质勘察中的应用[J].地球学报,1997,18:302 – 304
- [8] 潘曙兰,马凤山.海水入侵的同位素研究[J].地球学报,1997,18:310 – 312
- [9] Epstein S., Yapp C.J. Climatic implications of the D/H ratio of hydrogen in C – H groups in tree cellulose[J]. Earth Planet. Sci. Lett.,1976,30:252 – 262
- [10] Edwards T.W.D. Assessing meteoric water composition and relative humidity from ^{18}O and ^2H in wood cellulose: paleoclimatic implications for southern Ontario[J]. Canada. Applied Geochemistry,1986,1:715 – 725
- [11] 钱君龙,吕军,屠其璞,等.用树轮 α – 纤维素 $\delta^{13}\text{C}$ 重建天目山地区近 160 年气候[J].中国科学(D 辑),2001,31(4),333 – 341
- [12] 钱君龙,邓自旺,屠其璞,等.天目山柳杉树轮 δ_{D} 年序列及其气候含义[J].中国科学(D 辑),2001,31(5):372 – 376
- [13] 袁道先,覃嘉铭,林玉石,等.桂林 20 万年石笋高分辨率古环境重建[M].桂林,广西师范大学出版社,1999。

Application of isotope on environmental science

QIAN Ya – qian, GUO Ji – bao

(*Nanjing Insititute of Geology and Mineral Resource, Nanjing 210016 China*)

Abstract

Isotope has been extensively used in the study of environmental science. This paper introduces application theory of isotope on hydrogeology, environmental protection and measure, palaeoclimate, palaeo – environment, partial and research achievements.

Key words isotope; environmental science; application research