www.cagsbulletin.com www.地球学报.com

内蒙古额济纳盆地硫酸盐沉积物中 δ¹⁷Ο 异常 及其指示意义

于 凯,周爱国,李小倩*,余婷婷,刘运德

中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北武汉 430074; 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘 要: 为探析我国干旱地区地表硫酸盐沉积物中 δ¹⁷O 异常的存在及其变化特征,在西北额济纳盆地采集 地表盐结层、现代风尘土、湖底沉积物和盐池土壤四种不同类型的硫酸盐沉积物样品。利用硫酸银(Ag₂SO₄) 热解法同时测定硫酸盐样品中的 δ¹⁷O 和 δ¹⁸O 值,其 δ¹⁷O、δ¹⁸O 和 Δ¹⁷O 的分析精度分别为 0.5‰、0.3‰和 0.1‰。研究发现: (1)四种不同硫酸盐沉积物中均存在 δ¹⁷O 异常,其 Δ¹⁷O 值为 0.2‰~1.0‰,这表明具有 δ¹⁷O 异常的硫酸盐能够从大气圈转移到陆壳矿物中,并在特定的地表环境中累积起来; (2)西戈壁的吉格德查盐 池土壤剖面上硫酸盐 Δ¹⁷O 值随深度增加而增大,变化范围为 0‰~0.6‰,这可能是干旱区极其有限的降水 淋滤作用使具有较大 Δ¹⁷O 值的硫酸盐优先淋滤的结果,这种分离效应揭示的是在干旱的气候条件下,硫酸 盐在土壤剖面上分离的过程。本研究证明我国干旱沉积环境中的硫酸盐 δ¹⁷O 异常的存在,为大气中臭氧(O₃) 和过氧化氢(H₂O₂)的氧同位素异常能够转移到地表矿物中提供新的证据,为地表沉积物中硫酸盐的来源、 迁移、混合及沉积后的变化提供有效信息。

关键词:硫酸盐;δ¹⁷Ο异常;质量不相关分馏;额济纳盆地

中图分类号: P597.2; P595 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2014.03.06

¹⁷O-excess of Sulfate Deposits in the Ejin Basin of Inner Mongolia and Its Implications

YU Kai, ZHOU Ai-guo, LI Xiao-qian^{*}, YU Ting-ting, LIU Yun-de

School of Environmental Studies, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan, Hubei 430074; State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan, Hubei 430074

Abstract: Four types of sulfate deposits were sampled in the Ejin Basin, a typical arid area in China, to explore the existence of ¹⁷O-excess (defined by $\Delta^{17}O = \delta^{17}O - 0.52\delta^{18}O \neq 0$) in sulfate and its post-depositional variability in vertical profiles. Both $\delta^{17}O$ and $\delta^{18}O$ values of collected samples comprising modern windy dust, surface salt crust, dried lake sediments and playa soil were determined simultaneously by the Ag₂SO₄ pyrolysis method. The analytical error of $\delta^{17}O$, $\delta^{18}O$ and $\Delta^{17}O$ in this method is 0.5‰, 0.3‰ and 0.1‰, respectively. Some conclusions have been reached: (1) The ¹⁷O-excess was found in all the four types of surface deposits in the Ejin Basin ($\Delta^{17}O=0.2 \sim 1.0\%$), which proves that ¹⁷O-excess in sulfate can be transferred from the atmosphere to minerals in the earth and is preserved in a specific surface environment as a geological record. (2) The $\Delta^{17}O$ values varied from 0‰ to 0.6 ‰ in sulfate and increased from the soil surface downward to about 1m in depth in the vertical soil profile in the Jidegancha playa, which probably resulted from post-depositional leaching and might reveal a unique physical-chemical process during which different sulfate components may be separated in soil profiles

本文由国家自然科学基金项目(编号: 40572140; 40602030; 41202169)资助。

收稿日期: 2013-09-25; 改回日期: 2014-01-29。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介:于凯,男,1988年生。博士研究生。主要从事同位素地球化学研究。E-mail: kaiyucug@gmail.com。

^{*}通讯作者:李小倩,女,1982年生。博士,讲师。主要从事同位素水文地质学的研究。通讯地址:430074,湖北省武汉市洪山区鲁磨路 388 号。E-mail: lixiaoqian2007@gmail.com。

under extremely arid climatic conditions. This study has provided new evidence for the argument that ¹⁷O-excess of O_3 and H_2O_2 in atmosphere could be transferred into minerals at the earth surface and also supplied effective information to the origin, migration, mixture and post-depositional variation of sulfate.

Key words: sulfate; ¹⁷O-excess; mass-independent fractionation; Ejin Basin

同位素分馏是自然界的常见现象,由物理、生物和化学过程所引起的热力学和动力学同位素分馏 通常与质量相关(Urey, 1947; Bigeleisen et al., 1947), 称为质量相关分馏。氧同位素间的质量相关分馏被 很好地记录在地球矿物中,硅酸盐矿物和其他含氧 矿物的测定结果显示, $\delta^{17}O$ 和 $\delta^{18}O$ 存在固定关系, 即 $\delta^{17}O=0.52\delta^{18}O$ (Clayton et al., 1973; Matsuhisa et al., 1978)。描述 $\delta^{17}O$ 和 $\delta^{18}O$ 的质量相关分馏线的 直线称为地球分馏线(Terrestrial Fractionation Line, TFL)。通常认为,地球矿物中的氧同位素组成在37 亿年以来均符合质量相关分馏关系(Robert et al., 1992),因此没有必要测定 $\delta^{17}O$ 值。然而,近年来氧 同位素的质量不相关分馏(即 $\delta^{17}O$ 值偏离地球分馏 线)的陆续发现引起了学者们的关注,通常用 $\Delta^{17}O$ 值来表征 $\delta^{17}O$ 值的异常, $\Delta^{17}O=\delta^{17}O-0.52\delta^{18}O\neq0$ 。

硫酸盐是海水中第二丰富的阴离子, 也是地下 水中的主要离子之一(杨郧城等, 2008), 普遍存在于 自然环境中, 在岩溶(卢耀如等, 2002)和海底沉积物 (蒋少涌等, 2005)研究等领域中具有指示意义,因此, 硫酸盐一直是地球科学的研究热点。但是, 传统研 究方法的局限性使地表环境硫酸盐的起源问题仍有 争议(Cooper et al., 1991; Krouse et al., 1991; Van Stempvoort et al., 1994; Mitchell et al., 1998; Michel et al., 2000), 其大气来源的定量研究也很缺乏。硫 酸盐 δ^{17} O 异常的发现为解决上述问题开辟了 新的途径,目前学者已陆续在大气和雨水 (Δ¹⁷O=0.2‰~3‰)(Lee, 1997; Lee et al., 1998)、地表 沉积物 (Δ^{17} O=0.2‰~4.6‰)(Bao et al., 2000a, b, 2001a, b, 2004; Martin et al., 2009)、高山积雪 (Δ¹⁷O=0.8‰~1.6‰) 和 河 水 (Δ¹⁷O=0.2‰~0.9‰) (Johnson et al., 2001)、以及南极冰芯 (Δ¹⁷O=1.8‰~2.6‰)(Kunasek et al., 2010)等物质的 硫酸盐中发现了正的 δ^{17} O异常。此外,在地球表面 沉积了 7.5 亿年的古海洋蒸发岩和重晶石硫酸盐中 也发现了 δ¹⁷O 异常, Δ¹⁷O 值的变化范围为 -0.70‰~0.02‰(Bao et al., 2008).

硫酸盐 δ¹⁷O 异常的发现不仅为其大气成因的 来源提供了有力的证据,而且为古环境、古气候以 及大气化学过程的研究提供了重要的工具。本文首 次报道我国西北干旱地区额济纳盆地地表硫酸盐沉 积物中 δ¹⁷O 异常,揭示硫酸盐 Δ¹⁷O 值在土壤剖面 上的变化特征,指出硫酸盐 δ¹⁷O 异常在古环境古气 候等地球科学相关领域的潜在科学价值,为揭示干 旱环境中硫酸盐的起源、迁移、转化提供重要的科 学依据。

1 样品采集与测试

黑河流域是中国西北地区第二大内陆河流域, 发源于祁连山区而最终消失在沙漠中的居延海。额 济纳盆地地处黑河流域的最下游, 系指阿拉善以北, 阿尔泰山以南,巴丹吉林沙漠与北山之间的荒漠平 原(图 1)。地理坐标为东经 99°25′—102°00′, 北纬 40°10'-42°30', 面积约 3.14 万 km², 海拔 820~ 1127 m(张应华等, 2006)。额济纳盆地深居内陆, 属 大陆性极端干旱气候区,具有降水稀少、蒸发强烈、 温差大、风大沙多、日照时间长等特点。根据额济 纳旗气象站 1957-2001 年的气象资料统计, 该地 区多年平均降水量仅 38.9 mm, 且降水量多集中在 7-9月;年平均蒸发量为3653 mm,约为降水量的 95.6倍, 5-8月蒸发最强烈。年平均气温 8.2℃, 最 高为 41.8℃, 最低为-36.4℃, 日温差一般为 14~17℃, 最大达 34.2℃。年日照时间 3325.6~ 3432.4 h, 年均风速 4.2 m/s, 最大风速 15.0 m/s。该



图 1 额济纳盆地硫酸盐沉积物取样点分布图 Fig. 1 Map showing geographic location of the Ejin Basin and sampling locations

区域除河流沿岸和居延三角洲外,其余大部分为沙 漠、戈壁、盐碱地以及极为稀疏的荒漠草场,生态 环境极为脆弱。

硫酸盐样品的采集主要分布在额济纳盆地的 额济纳旗绿洲区、东居延海、天鹅湖、吉格德查盐 池及古日乃地区(如图 1 所示)。样品类型包括地表 盐结层、现代风尘土、湖底沉积物和盐池剖面土壤 四类,共20个,每份约0.1~0.5 kg。其中,地表土壤 样品为地表0~3 cm的表层土壤;现代风尘土样品 为额济纳旗居民住宅区屋顶多年沉积的风吹尘土; 剖面样品为深1m的新鲜土壤剖面上分层采集的土 壤。

硫酸盐中三氧同位素的测试技术主要有 CO₂激 光氟化法(甘义群等, 2005)和硫酸银(Ag₂SO₄)热解 法(周爱国等, 2008),本文所采用的是(Ag₂SO₄)热解 法。样品的前处理步骤可概括为:首先将土壤样品 研磨至小于 100 目,用去离子水浸取其中可溶性硫 酸盐,再将浸取溶液分别经阳离子交换树脂和银离 子(Ag⁺)交换树脂分别去除其中的阳离子和氯离子 (CΓ),则交换液中以 SO₄²⁻为主,向其中加入适量的 分析纯硝酸银(AgNO₃)试剂,通过化学沉淀法将 SO₄²⁻转化为 Ag₂SO₄沉淀并进行纯化处理。纯化后 的 Ag₂SO₄样品于 1050℃高温下真空热解为氧气(O₂) 和二氧化硫(SO₂), O₂与 SO₂进行分离、纯化后在 5Å 分子筛液氮温度下冷冻收集,双路进样模式引入 Thermo Fisher Scientific TM MAT 253 型气体稳定同 位素比值质谱仪, m/z=32、33、34 法拉第杯接收, 同 时测定 δ^{17} O 和 δ^{18} O 值。 δ^{17} O、 δ^{18} O 和 Δ^{17} O 的分析 精度分别为 0.5‰、0.3‰和 0.1‰。硫酸盐样品的前 处理和同位素比值的质谱测定均在中国地质大学 (武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室的同位 素实验室中完成。具有 δ^{17} O 异常的硫酸盐样品进行 了重复测定, 保证 Δ^{17} O 值在允许误差范围内, 并取 其平均值作为最后报道结果。

2 结果与讨论

额济纳盆地的 20 个样品中可溶性硫酸盐的氧 同位素测试结果(表 1)表明,额济纳盆地地表沉积 物中的可溶性硫酸盐存在 δ^{17} O 异常, Δ^{17} O 值为 0.2‰~1.0‰,主要分布在额济纳盆地干旱土壤的盐 结皮和天鹅湖区的干湖底沉积物中。西戈壁的吉格 德查盐池区的土壤剖面 B(见图 1)中并无硫酸盐的 δ^{17} O 异常,而在土壤剖面A(见图 1)中存在硫酸盐的 δ^{17} O 异常,且 Δ^{17} O 值随土壤剖面深度的增加呈现 出增大的趋势。

额济纳盆地地表沉积物中可溶性硫酸盐的 δ¹⁷O 异常

如图 2 所示,具有 δ^{17} O 异常的样品点偏离了地 球分馏线(TFL),落在其左上方, Δ^{17} O 值均大于零, 多为 0.2‰~0.4‰,最大为 1.0‰。按照样品类型的 不同,额济纳盆地地表沉积物硫酸盐的 δ^{17} O 异常可 分为 4 种:①现代风尘土: Δ^{17} O = 0.2‰;②地表盐

样品编号	采样地点	样品类型 -	测试结果/‰		
			$\delta^{18}\mathrm{O}_{\mathrm{V} ext{-SMOW}}$	$\delta^{17} \mathrm{O}_{\mathrm{V-SMOW}}$	Δ ¹⁷ O _{V-SMOW}
S-01	一道桥附近	地表盐结层	34.0	18.0	0.3
S-02	一道桥附近		32.6	17.3	0.3
S-11	古日乃南缘		35.3	18.5	0.1
S-03	天鹅湖湖底		34.0	17.9	0.2
S-04-01	天鹅湖湖底		40.2	21.1	0.2
S-04-02	天鹅湖湖底	干湖底沉积物	33.2	17.6	0.3
S-05-01	东居延海北		38.1	20.8	1.0
S-05-02	东居延海北		37.7	19.8	0.2
S-06-01	东居延海北		38.9	20.4	0.2
S-06-02	东居延海北		39.7	20.9	0.3
S-12-01	吉格德查盐池 土壤剖面 A	盐池土壤(深 80 cm)	30.7	16.6	0.6
S-12-02		盐池土壤(深 60 cm)	33.9	18.0	0.4
S-12-03		盐池土壤(深 40 cm)	30.8	16.4	0.4
S-12-04		盐池土壤(深 20 cm)	31.5	16.4	0.0
S-12-05		盐池土壤(表层)	31.1	16.2	0.0
S-13-01	吉格德查盐池 土壤剖面 B	盐池土壤(深 60 cm)	38.0	19.9	0.1
S-13-02		盐池土壤(深 35 cm)	33.4	17.5	0.1
S-13-03		盐池土壤(深 15 cm)	31.5	16.5	0.1
S-13-04		盐池土壤(表层)	33.2	17.4	0.1
S-14	额济纳旗	风尘土	33.2	17.5	0.2

表 1 额济纳盆地 4 种不同硫酸盐沉积物的氧同位素组成和 Δ^{17} O 值 Table 1 Sulfate oxygen isotopic compositions and ¹⁷O-excess from surface deposits in the Ejin Basin





TFL-地球分馏线,即描述 δ¹⁷O 和 δ¹⁸O 的质量相关分馏线的直线 TFL-terrestrial fractionation line, which describes the mass-dependent fractionation of δ¹⁷O and δ¹⁸O

结 皮: Δ^{17} O=0.3‰; ③ 干 湖 底 沉 积 物: Δ^{17} O= 0.2‰~1.0‰; ④盐池表层以下土壤: Δ^{17} O=0.4‰~ 0.6‰。额济纳盆地地表沉积物中硫酸盐 δ^{17} O 异常 的发现再次证实了地球矿物中 δ^{17} O 异常的存在。

目前发现硫酸盐 δ^{17} O 异常的地球矿物普遍存 在于干旱的沙漠环境中,如纳米比沙漠、南极干谷、 美国死谷和阿塔卡马沙漠。纳米比沙漠中部石膏硫 酸盐的 Δ^{17} O 值为 0.20‰~0.51‰(Bao et al., 2000b), 而随后在深入研究采集的 72 个土壤和石膏硫酸盐 样品的分析结果显示 Δ^{17} O 值介于 0.06‰和1.11‰间, 均值为 0.39‰±0.21‰(Bao et al., 2001b)。美国西北 死谷的沙漠中 Δ^{17} O 平均值为 0.70‰±0.22‰(n=20), 最大达 1.38‰(Bao et al., 2001a)。而在南极干谷和阿 塔卡马沙漠中部的土壤硫酸盐中发现的 Δ^{17} O 值更 为偏正,分别为 0.6‰~3.4‰(Bao et al., 2000a)和 0.4‰~4.6‰(Bao et al., 2004)。

与此相比,额济纳盆地地表硫酸盐沉积物中的 Δ¹⁷O 值与纳米比沙漠中部土壤和石膏硫酸盐的 Δ¹⁷O 值范围相近,但都远小于南极干谷和阿塔卡马 沙漠硫酸盐中的 Δ¹⁷O 值。南极干谷和阿塔卡马沙 漠硫酸盐存在着较大的正 Δ¹⁷O 值,可能是由于这 两个地区的气候极为干旱,而且都是地球上最为古 老的地表环境。额济纳盆地气候干旱,地表土壤盐 渍化程度高、沙化严重,黑河水系的萎缩和人为活 动的影响使天鹅湖大面积干涸,所采集的样品正是 天鹅湖和居延海干涸后暴露在空气中的湖底沉积 物。

2.2 地表沉积物中硫酸盐 δ^{17} O 异常的起源

已有研究表明海水硫酸盐、蒸发硫酸盐、微生物硫酸盐以及还原过程中生成的硫酸盐等原生硫酸盐均无 δ^{17} O 异常(Bao et al., 2000b),这表明热力学和动力学过程中(如蒸发、硫化物被三价铁离子或空气中的 O₂氧化及硫酸盐还原等)氧同位素的分馏均

遵循质量相关分馏规律。目前唯一发现存在氧同位 素异常的地球储库是大气。大气中的痕量气体如 O3、H2O2、二氧化碳(CO2)、一氧化碳(CO)和一氧 化二氮(N₂O)均具有 δ^{17} O 异常(Brenninkmeijer et al., 2003), 呈现出正的 Δ^{17} O值, 如对流层中的O₃, Δ^{17} O 值范围为 20‰~35‰(Johnston et al., 1997), 而平流 层中的 O₃具有更大的 Δ¹⁷O 值(Johnson et al., 2000); 雨水中 H₂O₂ 的值为 1.2‰~2.4‰(Savarino et al., 1999)。大气中的 O3 和 H2O2 的氧同位素异常特征 (Δ¹⁷O>0)是大气层中紫外线引起的光化学反应的产 物,其产生是一个动力学非平衡过程(Anderson et al., 1997; Janssen et al., 2001; Mauersberger et al., 2003; Babikov et al., 2003)。因此, O3 和 H2O2 具有正 的 Δ^{17} O 值是其内在的特性, 它在伴随着 O₃和 H₂O₂ 生成的光化学反应过程中产生,并在大气交换过程 中将 δ^{17} O 异常转移到其它痕量气体上(Lyons, 2001)。而干旱地区地表沉积物中可溶性硫酸盐的 δ^{17} O异常, 是硫酸盐在氧化形成过程中大气氧化物 (如 O_3 或 H_2O_2)的 $\delta^{17}O$ 异常向其氧化产物转移的结 果。实验表明,还原态硫完全被 O3 氧化时, Δ¹⁷O=0.9%;如果完全被 H₂O₂ 氧化, Δ¹⁷O 值可达 8.8‰(McCabe et al., 2006)_°

硫酸盐的氧化过程可能有两种方式: (1)还原态 含硫矿物(如硫化物)在地表直接被原位氧化形成硫 酸盐;(2)还原态硫化物在大气中被氧化形成硫酸盐, 而后随大气干/湿沉降到地表环境中。降落到地表的 雨水中含有痕量具有 δ^{17} O异常的O₃和H₂O₂等气体, 可能会使地表的还原态含硫矿物被氧化,并在此过 程中将氧化物中的 δ^{17} O 异常信号转移到氧化产物 硫酸盐中。然而, 黄铁矿等地表氧化产物的硫酸盐 中未发现显著的 δ^{17} O 异常(即 Δ^{17} O≈0)(Bao et al., 2000a)。因此, 地表硫酸盐中的 δ^{17} O 异常信号更有 可能是还原态含硫气体在大气中氧化形成, 而后随 大气干/湿沉降到地表并保存下来。大气中的硫源于 火山喷发、生物活动以及化石燃料燃烧释放的二氧 化硫(SO₂)、硫化氢(H₂S)和二甲基硫(Dimethyl Sulfide, DMS)等含硫气体。这些还原态的含硫气体最 终在大气中被 O₃和 H₂O₂氧化生成硫酸盐, 尽管氧 化过程均为符合质量相关分馏的同位素交换过程, 但产物硫酸盐在交换过程中获得了氧化剂(O; 或 H_2O_2)中的 $\delta^{17}O$ 异常特征而具有正的 $\Delta^{17}O$ 值(Lee et al., 2001).

硫酸盐的稳定性使其不与大气中的气体发生 同位素交换,使得 O₃和 H₂O₂中的δ¹⁷O 异常特征能 够被继承并保存在硫酸盐中。硫酸盐属于少数稳定 含氧离子之一,当大气硫酸盐以沉降的形式从大气 中分离出来并到达地表之后,在大多数的地表环境 中特别是干旱环境中很难与周围的含氧物质发生同 位素交换,此特性有利于将 Δ¹⁷O 信号保留在硫酸 盐矿物中。

额济纳盆地地表硫酸盐沉积物中正 Δ¹⁷O 值的 发现,为大气同位素异常能够转移到陆壳矿物中提 供了新的证据,说明大气沉降是该地区地表硫酸盐 的重要来源。具有 δ¹⁷O 异常的硫酸盐从大气圈直接 沉降到地表环境中,并在特定的地表环境中累积起 来,其量化研究可以为古环境和古气候研究以及大 气化学过程提供线索,也可以为研究大气圈和地球 其他圈层的相互作用提供新的示踪工具。

2.3 硫酸盐沉积后在土壤剖面上的分离效应

在额济纳盆地西戈壁的吉格德查盐池采集了 两个土壤剖面的样品。从表1中可看出, 剖面 A 上 可溶性硫酸盐的 Δ¹⁷O 值变化范围为 0‰~0.6‰, 而 土壤剖面 B 上 Δ¹⁷O 值均为 0.1‰±0.1‰,并无明显 的 δ^{17} O 异常。剖面上硫酸盐 δ^{17} O 异常是否随深度 变化的决定因素主要有两点:来源和保留条件。从 来源上分析, 硫酸盐 δ^{17} O 异常来自于大气沉降, 剖 面 A 和 B 位于同一区域, 故二者差异性来自大气沉 降的可能性很小。从保留条件方面分析, 剖面 A 和 B 可能受到了不同程度的淋滤作用,因此,淋滤作 用可能是导致剖面 A 和 B 存在差异的主要原因。硫 酸盐 Δ¹⁷O 值在土壤剖面 A 上的变化特征表现出与 南极干谷土壤硫酸盐和阿塔卡马沙漠中部的土壤硫 酸盐相同的变化趋势(Bao et al., 2000a, 2004), 即硫 酸盐 Δ¹⁷O 值随着剖面深度的增加而增大(如图 3 所 示)。但这种剖面变化特征并不具有普遍性, 纳米比 沙漠中部地区土壤剖面上的硫酸盐 Δ¹⁷Ο 值与深度 并无明显关系(Bao et al., 2000b)。

南极干谷土壤硫酸盐中正 Δ^{17} O 在土壤剖面上 的变化特征,可能是海洋生物硫成因的硫酸盐优先 淋滤并在土壤剖面上累积的结果(Bao et al., 2000a)。 然而纳米比沙漠中部地区土壤剖面上的硫酸盐 Δ^{17} O 值与深度无明显相关变化,可能是因为该地区



图 3 吉格德查盐池土壤剖面上硫酸盐 Δ¹⁷O 值演化趋势 Fig. 3 Δ¹⁷O values evolution trend along the vertical section of soil in the Jigedechagan salt pond

周期性的洪水事件、土壤淋滤作用较为强烈或是海 洋生物硫成因的硫酸盐份额较小(Bao et al., 2001b)。这种差异表明硫酸盐Δ¹⁷O值在土壤剖面上 随深度变化的趋势在干旱地区比湿润地区明显。

Bao 等(2004)对阿塔卡马沙漠土壤中可溶性硫酸盐进行了连续提取实验,发现随着提取次数的增加,可溶性硫酸盐的 Δ^{17} O值逐渐减小,表明具有较高 Δ^{17} O值的次生硫酸盐矿物更易溶于水,这为沉积后的硫酸盐在土壤剖面上的迁移研究提供了线索。但是,这种同位素的分离效应是伴有少量降水的干旱环境所特有的,强烈的淋滤作用或是原生硫酸盐占绝对优势都可能减弱氧同位素的分离效应,使其剖面变化不明显甚至消失。然而,目前尚未明确具有 δ^{17} O异常的硫酸盐的矿物组成,进一步的研究将确定其是否为(NH₄)₂SO₄、NH₄HSO₄等易溶性成分,这将对具有 δ^{17} O异常的硫酸盐优先向下运动提供新的认识。

由于大气是硫酸盐中δ¹⁷O异常的唯一来源,如 果硫酸盐δ¹⁷O异常在土壤剖面或某一特定地层、成 层矿物中的分离效应在区域范围内普遍存在,则可 能是沉积物中积累某些具有δ¹⁷O异常物质的结果, 它反映的是大气圈和地球其他圈层的相互作用,可 以为古气候、古环境等相关领域的研究提供有价值 的信息。

3 结论

在我国西北干旱区额济纳盆地硫酸盐沉积物 中发现δ¹⁷O异常,是继纳米比沙漠、南极干谷和阿 塔卡马沙漠土壤中发现地表沉积环境中可溶性硫酸 盐的δ¹⁷O异常之后的又一发现,为δ¹⁷O异常从大气 圈向地表矿物的迁移提供了新的证据,潜在地示踪 了古大气圈中臭氧行为和干旱区硫生物地球化学循 环过程,对地球科学领域的相关研究具有重要的指 示意义。

硫酸盐 Δ^{17} O 值在土壤剖面上的分离效应揭示 的是一种特殊的物理—化学过程,即在极其干旱的 气候条件下不同硫酸盐成分在土壤剖面上被分离开 的过程,这种过程可能正在或已经在火星的风化层 中发生,因此深入探讨其分布特征和机理的研究有 待于进一步展开。而在世界范围内调查地表环境中 硫酸盐 δ^{17} O 异常存在的规律性,如是否存在纬度效 应、大陆效应等,将为研究大气圈和地球圈层的相 互作用及其地球科学领域中的前沿问题提供必要的 科学理论依据。

参考文献:

甘义群,周爱国,刘存富.2005. 硫酸盐¹⁷O和¹⁸O同时测试新技

术: CO₂-激光氟化法[J]. 地球学报, 26(S1): 48-50.

- 蒋少涌,杨涛,葛璐,凌洪飞,杨競红,吴能友,陈道华,刘坚. 2005. 海洋沉积物孔隙水硫酸盐浓度和碳同位素对天然气 水合物的指示[J].地球学报,26(S1):190-191.
- 卢耀如,张凤娥,阎葆瑞,郭秀红. 2002. 硫酸盐岩岩溶发育机 理与有关地质环境效应[J]. 地球学报, 23(1): 1-6.
- 杨郧城, 沈照理, 文冬光, 侯光才, 赵振宏, 王冬. 2008. 鄂尔多 斯白垩系地下水盆地硫酸盐的水文地球化学特征及来源[J]. 地球学报, 29(5): 553-562.
- 张应华,仵彦卿,苏建平,温小虎.2006.额济纳盆地地下水补 给机理研究[J].中国沙漠,26(1):96-102.
- 周爱国,刘存富,蔡鹤生,甘义群,李小倩,余婷婷,刘运德. 2008. 硫酸盐中三氧同位素测试制样新技术——Ag₂SO₄ 热 解法[J]. 地球学报, 29(6): 673-676.

References:

- ANDERSON S M, HULSEBUSCH D, MAUERSBERGER K. 1997. Surprising rate coefficients for four isotopic variants of O+O₂+M[J]. The Journal of Chemical Physics, 107(14): 5385-5392.
- BABIKOV D, KENDRICK B K, WALKER R B, SCHINKE R, PACK R T. 2003. Quantum origin of an anomalous isotope effect in ozone formation[J]. Chemical Physics Letters, 372: 686-691.
- BAO H M, CAMPBELL D A, BOCKHELM J G, THIEMENS M H. 2000a. Origins of sulphate in Antarctic dry-valley soils as deduced from anomalous ¹⁷O compositions[J]. Nature, 407(6803): 499-502.
- BAO H M, LYONS J R, ZHOU C M. 2008. Triple oxygen isotope evidence for elevated CO₂ levels after a Neoproterozoic glaciations[J]. Nature, 453(7194): 504-506.
- BAO H M, JENKINS K A, KHACHATURYAN M, DIAZ G C. 2004. Different sulfate sources and their post-depositional migration in Atacama soils[J]. Earth and Planetary Science Letters, 224(3-4): 577-587.
- BAO H M, MICHALSKI G M, THIEMENS M H. 2001a. Sulfate oxygen-17 anomalies in desert vanishes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(13): 2029-2036.
- BAO H M, THIEMENS M H, FARQUHAR J, CAMPBELL D A, LEE C C W, HEINE K, LOOPE D B. 2000b. Anomalous ¹⁷O compositions in massive sulphate deposits on the earth[J]. Nature, 406(6792): 176-178.
- BAO H M, THIEMENS M H, HEINE K. 2001b. Oxygen-17 excesses of the central Namib gypcretes: spatial distribution[J]. Earth and Planetary Science Letters, 192(2): 125-135.
- BIGELEISEN J, MAYER M G. 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions[J]. Journal of Chemical Physical, 15: 261-267.
- BRENNINKMEIJER C A M, JANSSEN C, KAISER J, ROCKMANN T, RHEE T S, ASSONOV S S. 2003. Isotope effects in the chemistry of atmospheric trace compounds[J]. Chemical Reviews, 103(12): 5125-5161.
- CLAYTON R N, GROSSMAN L, MAYEDA T K. 1973. A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites[J]. Science, 182(4111): 485-488.
- COOPER L W, OLSEN C R, SOLOMON D K, SOLOMON D K,

LARSEN I L, COOK R B, GREBMEIER J M. 1991. Stable isotopes of oxygen and natural and fallout radionuclides used for tracing runoff during snowmelt in an arctic watershed[J]. Water Resource Research, 27(9): 2171-2179.

- GAN Yi-qun, ZHOU Ai-guo, LIU Cun-fu. 2005. The CO₂-laser fluorination method: a new technique for simultaneous determination of ¹⁷O and ¹⁸O in sulfates[J]. Acta Geoscientica Sinica, 26(S1): 48-50(in Chinese with English abstract).
- JANSSEN C, GUENTHER J, MAUERSBERGER K, KRANKOWSKY D. 2001. Kinetic origin of the ozone isotope effect: A critical analysis of enrichments and rate coefficients[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 3(21): 4718-4721.
- JOHNSON D G, JUCKS K W, TRAUB W A, CHANCE K V. 2000. Isotopic composition of stratospheric ozone[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 105 (D7): 9025-9031.
- JOHNSON C A, MAST M A, KESTER C L. 2001. Use of ¹⁷O/¹⁶O to trace atmospherically deposited sulfate in surface waters: a case study in alphine watersheds in the Rocky Mountains[J]. Geophysical Research Letters, 28(23):4483-4486.
- JOHNSTON J C, THIEMENS M H. 1997. The isotopic composition of tropospheric ozone in three environments[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 102(D21): 25395-25404.
- JIANG Shao-yong, YANG Tao, GE Lu, LING Hong-fei, YANG Jing-hong, WU Neng-you, CHEN Dao-hua, LIU Jian. 2005. Sulfate concentrations and carbon isotopic compositions as indicators of marine gas hydrates[J]. Acta Geoscientica Sinica, 26(S1): 190-191(in Chinese with English abstract).
- KROUSE H R, GRINENKO V A. 1991. Stable isotopes: natural and anthropogenic sulphur in the environment, SCOPE 43[M]. Chichester, England: John Wiley and Sons.
- KUNASEK S A, ALEXANDER B, STEIG E J, SOFEN E D, JACKSON T L, THIEMENS M H, MCCONNELL J R, GLEASON D J, AMOS H M. 2010. Sulfate sources and oxidation chemistry over the past 230 years from sulfur and oxygen isotopes of sulfate in a West Antarctic ice core[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 115: D18313.
- LEE C C W. 1997. Multiple stable oxygen isotopic studies of atmospheric sulfate aerosols[C]//Anon. AGU Fall Meeting. Washington D C: American Geophysical Union, 78(46): F111.
- LEE C C W, SAVARINO J, THIEMENS M H. 1998. Multiple stable oxygen isotopic studies of sulfate and hydrogen peroxide collected from rain water: a new way to investigate in-situ S(IV) oxidation chemistry by dissolved H₂O₂ in aqueous solution[C]. Anon. AGU Fall Meeting. Washington D.C: American Geophysical Union, 79(45): F91.
- LEE C C W, SAVARINO J, THIEMENS M H. 2001. Mass independent oxygen isotopic composition of atmospheric sulfate: origin and implications for the present and past atmospheres of Earth ad Mars[J]. Geophysical Research Letters, 28(9): 1783-1786.
- LU Yao-ru, ZHANG Feng-e, YAN Bao-rui, GUO Xiu-hong. 2002. Mechanism of Karst Development in Sulphate Rocks and Its Main Geo-environmental Impacts[J]. Acta Geoscientica Sinica, 23(1): 1-6(in Chinese with English abstract).
- LYONS J R. 2001. Transfer of mass-independent fractionation in

ozone to other oxygen-containing radicals in the atmosphere[J]. Geophysical Research Letters, 28(17): 3231-3234.

- MARTIN E, BINDEMAN I. 2009. Mass-independent isotopic signatures of volcanic sulfate from three supereruption ash deposits in Lake Tecopa, California[J]. Earth and Planetary Science Letters, 282(1-4): 102-114.
- MATSUHISA Y, GOLDSMITH J R, CLAYTON R N. 1978. Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250°C and 15 kbar[J]. Geochim Cosmochim Acta, 42: 173-182.
- MAUERSBERGER K, KRANKOWSKY D, JANSSEN C. 2003. Oxygen isotope processes and transfer reactions[J]. Space Science Reviews, 106(1-4): 265-279.
- MCCABE J R, SAVARINO J, ALEXANDER B, GONG S L, THIEMENS M H. 2006 Isotopic constraints on non-photochemical sulfate production in the Arctic winter[J]. Geophysical Research Letters, 33(L05810).
- MICHEL R L, CAMPBELL D, CLOW D, TURK J T. 2000. Timescales for migration of atmospherically derived sulphate through an alpine/subalpine watershed, Loch Vale, Colorado[J]. Water Resource Research, 36(1): 27-36.
- MITCHELL M J, KROUSE H R, MAYER B, ALAN C. 1998. Use of stable isotopes in evaluating sulfur biogeochemistry of forest ecosystems[M]. Amsterdam: Elsevier: 489-518.
- ROBERT F, REJOU-MICHEL A, JAVOY M. 1992. Oxygen isotopic homogeneity of the Earth: new evidence[J]. Earth and

Planetary Science Letters, 108: 1-9.

- SAVARINO J, THIEMENS M H. 1999. Analytical procedure to determine both δ^{18} O and δ^{17} O of H₂O₂ in natural water and first measurements[J]. Atmospheric Environment, 33(22): 3683-3690.
- UREY H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. Journal of the Chemical Society, 47: 562-581.
- VAN STEMPVOORT D R, KROUSE H R. 1994. Controls of δ^{18} O in sulfate, review of experimental data and application to specific environments[M]. Washington DC: ACS Publications: 446-480.
- YANG Yun-cheng, SHEN Zhao-li, WEN Dong-guang, HOU Guang-cai, ZHAO Zhen-hong, WANG Dong. 2008.
 Hydrochemical characteristics and sources of sulfate in groundwater of the ordos cretaceous groundwater basin[J].
 Acta Geoscientica Sinica, 29(5): 553-562(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Ying-hua, WU Yan-qing, SU Jian-ping, WEN Xiao-hu. 2006. Mechanism of groundwater replenishment in Ejina Basin[J]. Journal of Desert Research, 26(1): 96-102(in Chinese with English abstract).
- ZHOU Ai-guo, LIU Cun-fu, CAI He-sheng, GAN Yi-qun, LI Xiao-qian, YU Ting-ting, LIU Yun-de. 2008. A new sample preparation technology for determining tri-oxygen isotope in sulfate by Ag₂SO₄ pyrolysis[J]. Acta Geoscientica Sinica, 29(6): 673-676(in Chinese with English abstract).

中国地质科学院"大陆构造与动力学国家重点实验室" 通过建设期验收

"State Key Laboratory of Continental Tectonics and Dynamics" of Chinese Academy of Geological Sciences Passes Construction Acceptance

2014年4月8至9日在中国地质科学院院内,由科技部组织的专家对依托中国地质科学院地质研究所 建设的"大陆构造与动力学国家重点实验室"组织了验收。验收组首先听取了实验室主任许志琴院士的验 收报告,之后对实验室进行实地考察,认为圆满完成了建设期规定的任务,通过验收。

"大陆构造与动力学国家重点实验室"获国家科技部批准,2011年10月13日开始为期两年的建设期, 并于2013年9月26日在国土资源部科技司的主持下,召开大陆构造与动力学国家重点实验室建设专家预 验收会议。两年建设期间,实验室在国土资源部相关部门的支持下,按照科技部基础司组织的论证专家组 意见,在实验室建设、引进人才,扩大空间等方面取得显著进展。专家组认为,实验室以大陆组成、结构、 行为、动态演化及深部驱动机制的多学科综合研究为主题,取得在青藏高原大陆动力学、大陆造山带复合 造山作用、地幔新矿物和地幔动力学等方面的重要创新成果,并在中国大陆科学钻探整合计划和深部探测 的实施中取得显著进展。

本次验收会是实验室建设和发展的一个里程碑式事件。它标志着实验室跻身国家重点实验室行列的 "建设期"结束,顺利"转正"。