

氧同位素质量依赖与非质量 依赖分馏: 原理及应用

曹晓斌

国际同位素效应研究中心
南京大学, 地球科学与工程学院

引言

从研究历史看，氧同位素属于稳定同位素地球化学领域

最传统的同位素： $\delta^{18}\text{O} = ({}^{18}\text{R}_{\text{sample}}/{}^{18}\text{R}_{\text{std}} - 1)$; ${}^{18}\text{R} = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$

从研究手法看，氧同位素应属于稳定同位素地球化学领域

最非传统的同位素之一： $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 * \delta^{18}\text{O}$

报告提纲

- 氧同位素的研究历史
- 质量依赖分馏与非质量依赖分馏的基本原理
- 质量依赖分馏与非质量依赖分馏的地质应用
- 氧同位素的分析测试
- 未来发展方向

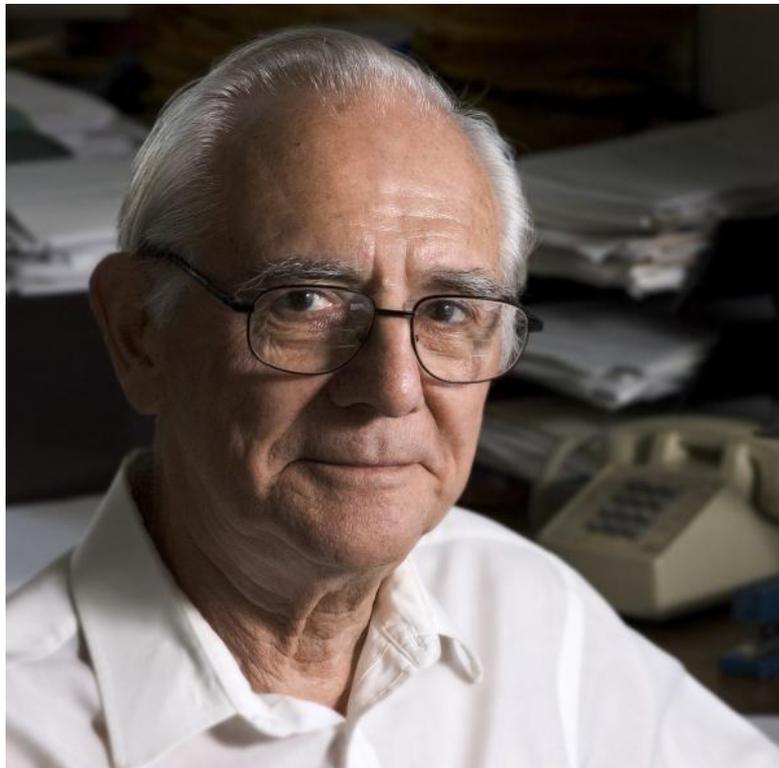
氧同位素的研究历史：同位素地球化学的开端



(Harold Urey, 1893-1981)

- 1931年发现氘同位素，并因此获得1934年诺贝尔化学奖
- 二战中负责铀同位素的分离
- 1947年开启了稳定同位素地球化学，而第一个项目便是利用氧同位素确定古温度
- 在NASA成立之初，成功说服NASA优先探测月球

氧同位素的研究历史： ^{17}O 异常地发现

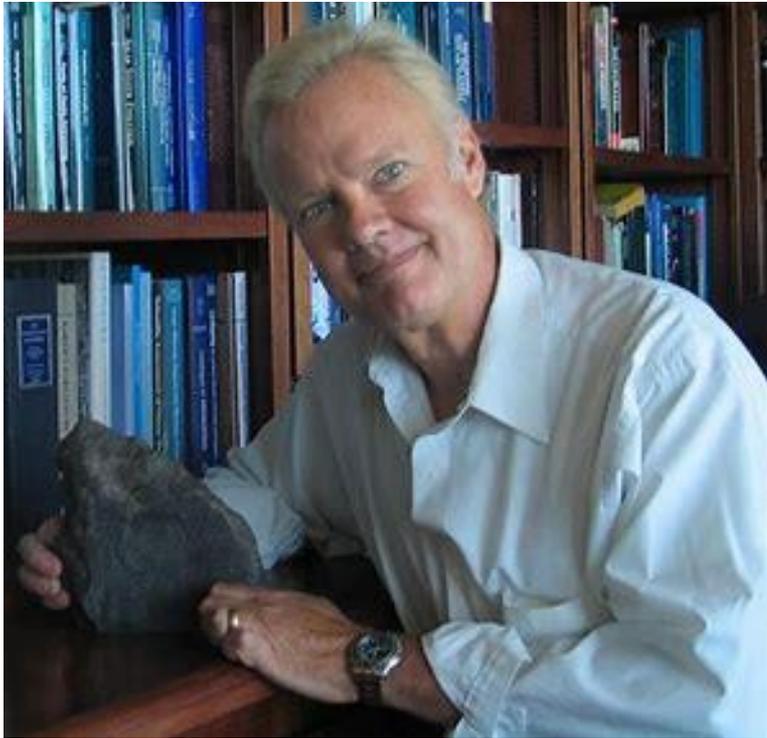


(Robert Clayton, 1930-2017)

1969年，Allende陨石降落地球

1973年，无意中发现了Allende陨石中 ^{17}O 的异常，开启了氧同位素的非质量依赖分馏的研究。

氧同位素的研究历史： ^{17}O 异常的化学起源



(Mark Thiemens)

1983年，在实验室合成臭氧时发现了化学过程的非质量依赖分馏，开启了氧同位素非质量依赖分馏的地球科学应用。

氧同位素的研究历史： ^{17}O 异常的地质学应用



(鲍惠铭)

2000年开始，将氧同位素非质量
依赖分馏应用于地球历史的研究。

氧同位素的研究历史：微小¹⁷O异常



(Boaz Luz)



(Ed Young)

2007年，开启了水循环中微小氧-17异常的研究，把三氧同位素的研究终于从天上彻底带到了地上。

现如今，世界上有十几个课题组在开展这方面的研究，新应用在不断涌现。

小结

稳定同位素地球化学的开启是偶然中的必然；而氧17异常
的发现则属于情理之中、意料之外；臭氧的实验是有目的
的设计；将 ^{17}O 异常应用于地球历史研究应该算大气化学
与地质学的一次交叉；微小氧17异常研究的开始应该得益
于学术间的争论。

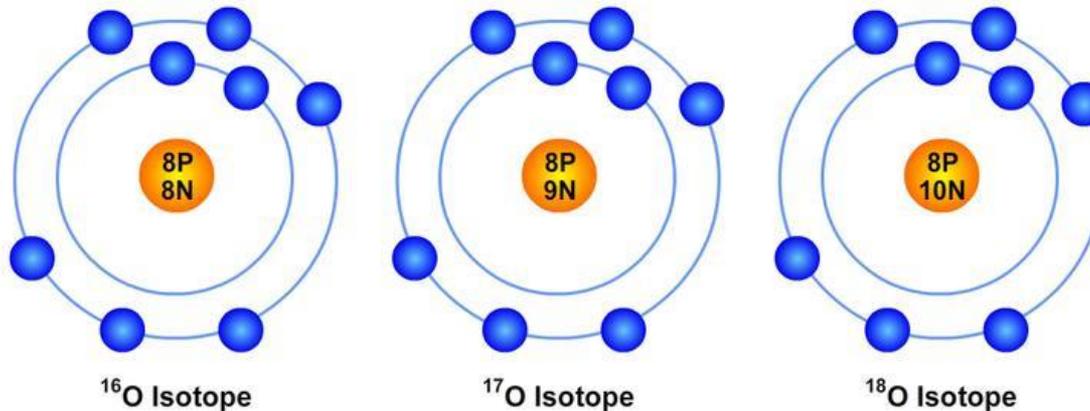
质量依赖分馏与非质量依赖分馏的基本原理

Table 1 The three stable isotopes of the element oxygen

Isotope	Symbol	Protons	Neutrons	Mass (u)	Spin	Solar System abundance (%)
Oxygen-16	^{16}O	8	8	15.9949146	0+	99.762
Oxygen-17	^{17}O	8	9	16.9991315	5/2+	0.038
Oxygen-18	^{18}O	8	10	17.9991604	0+	0.200

(Bao et al. AREPS, 2016)

Oxygen Isotopes

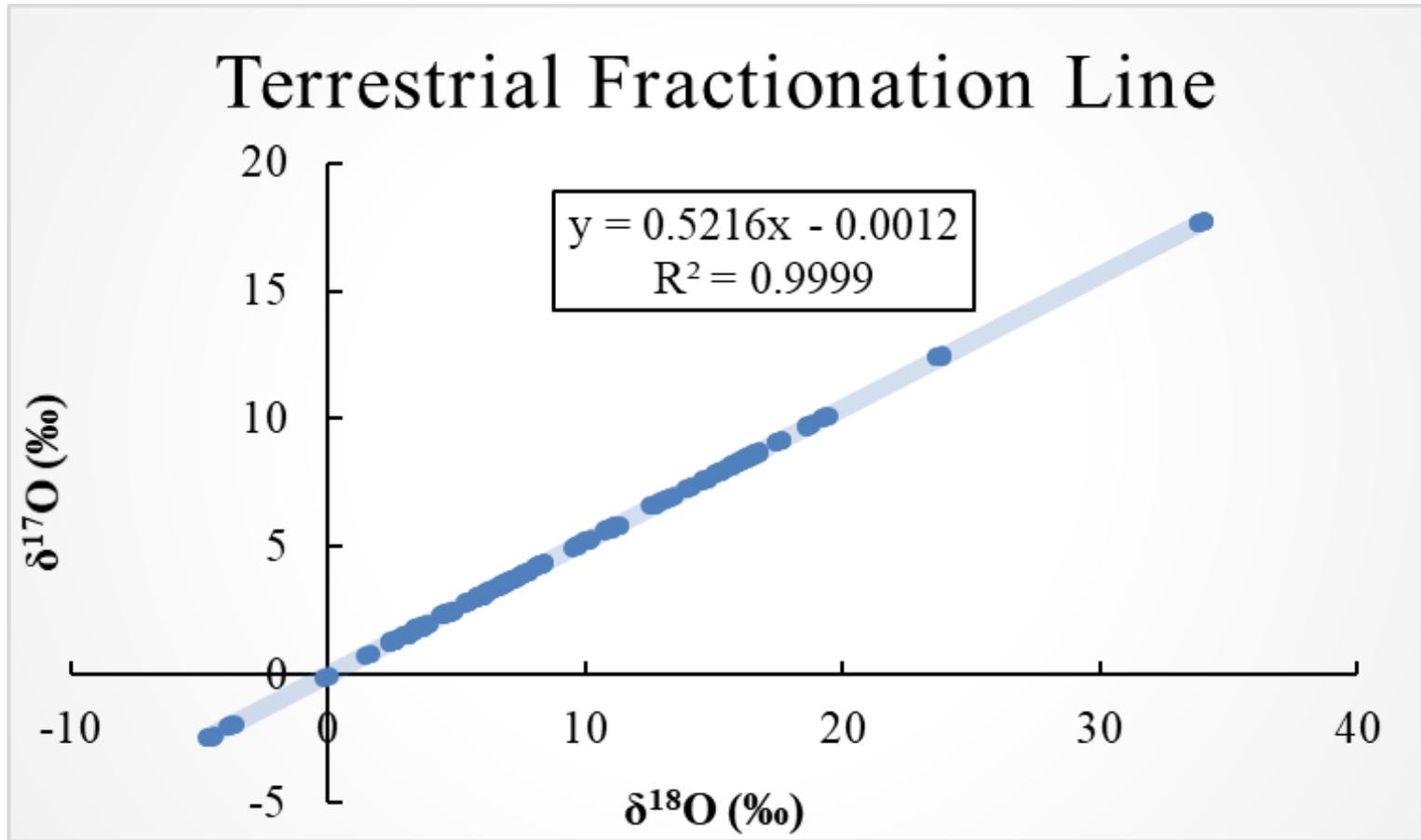


基本原理：质量依赖分馏



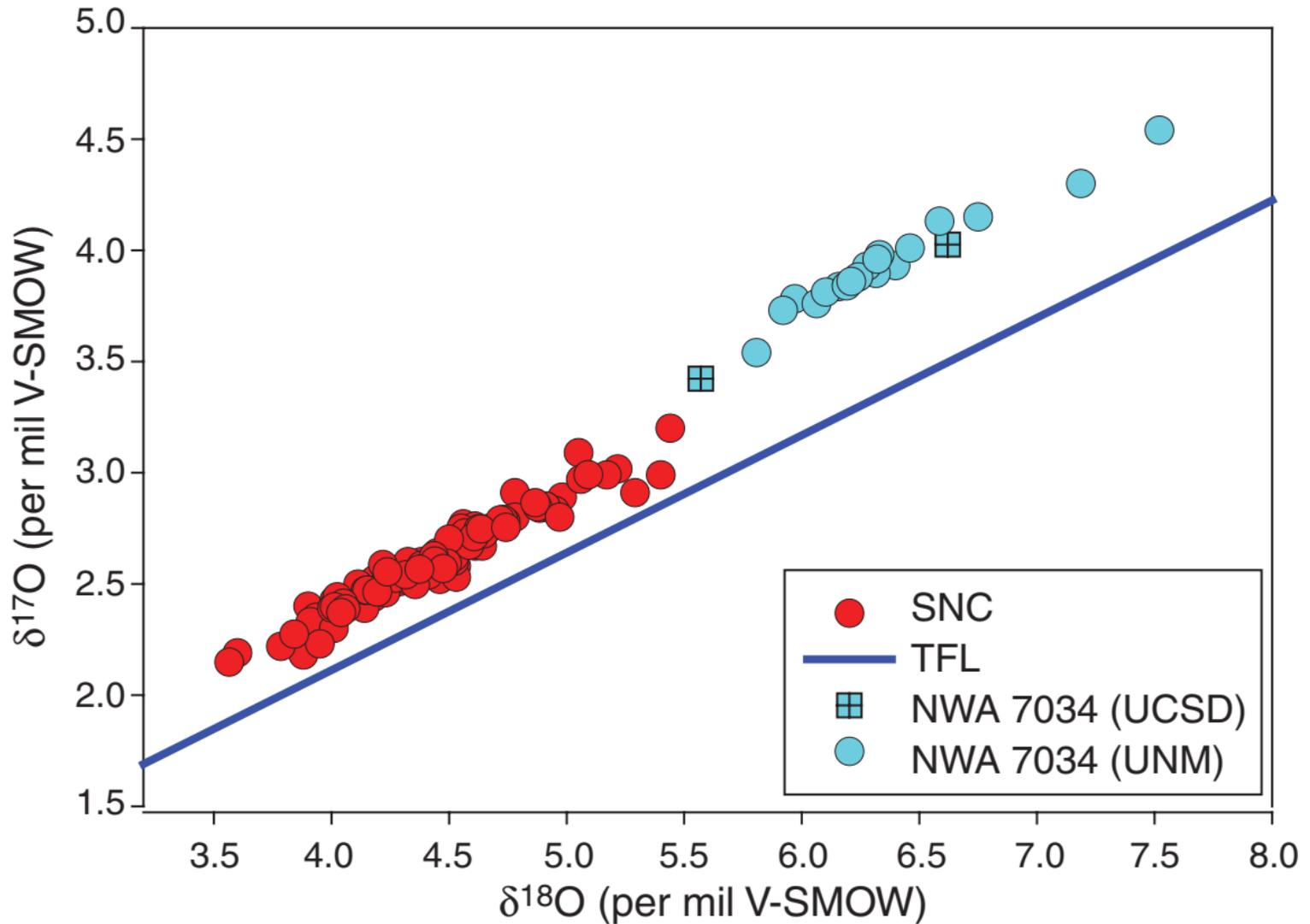
(Credit: Public domain)

基本原理：质量依赖分馏



(数据来自Miller et al., EPSL, 2015)

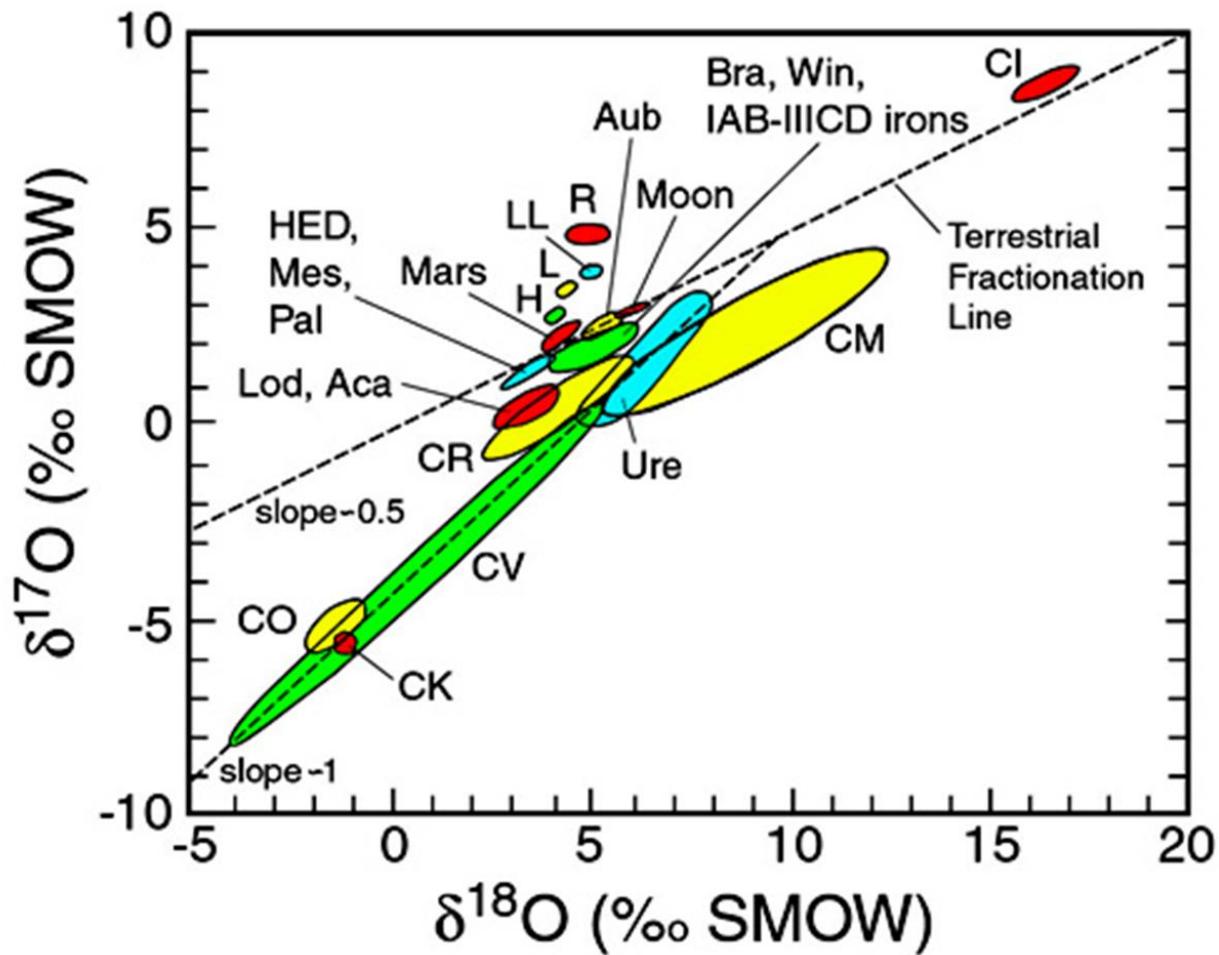
基本原理：质量依赖分馏



基本原理：非质量依赖分馏

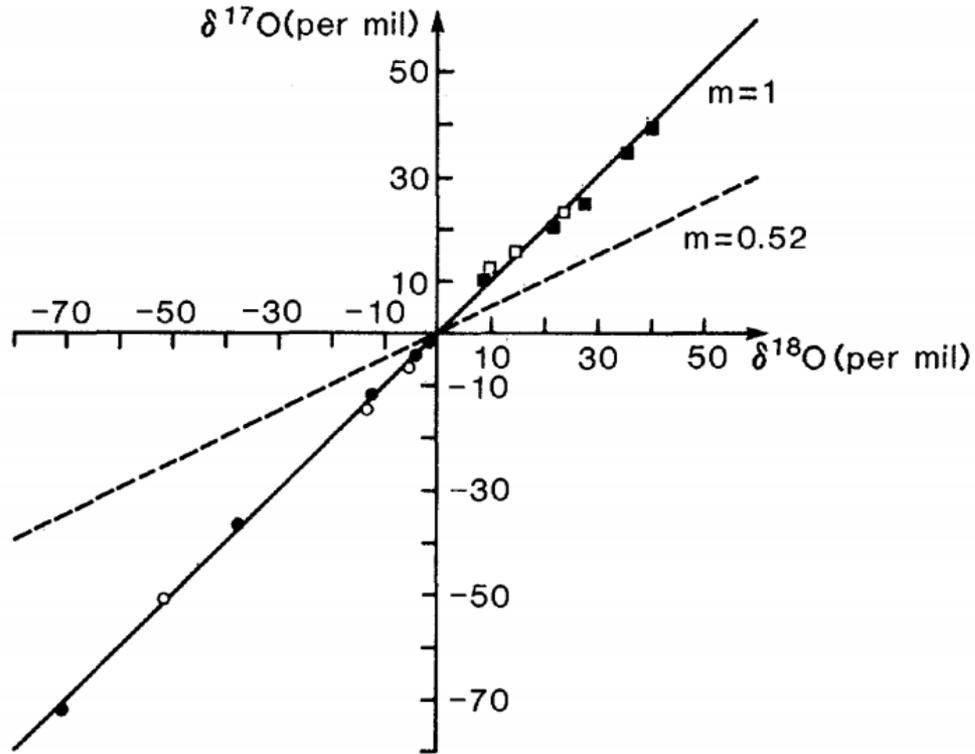


基本原理：非质量依赖分馏



太阳系氧同位素分布

基本原理：非质量依赖分馏



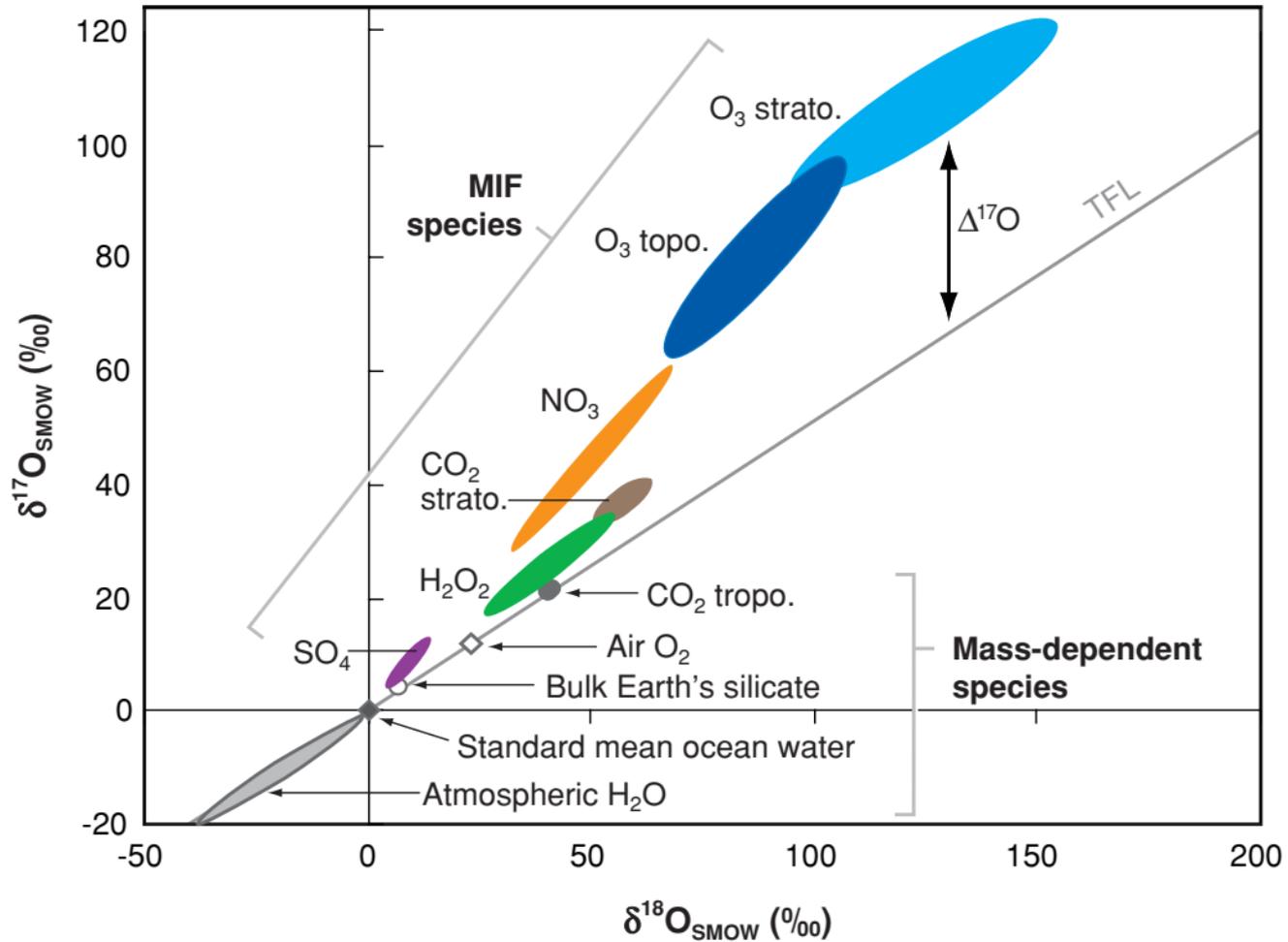
(Thiemens and Heidenreich, Science, 1983)

化学过程非质量依赖分馏

基本原理：非质量依赖分馏

- 超新星爆发时氧-16注入太阳系
- 自屏蔽效应
- 对称性
- 转动激发态
- 但是，目前所有的解释都还存在或大或小的缺陷

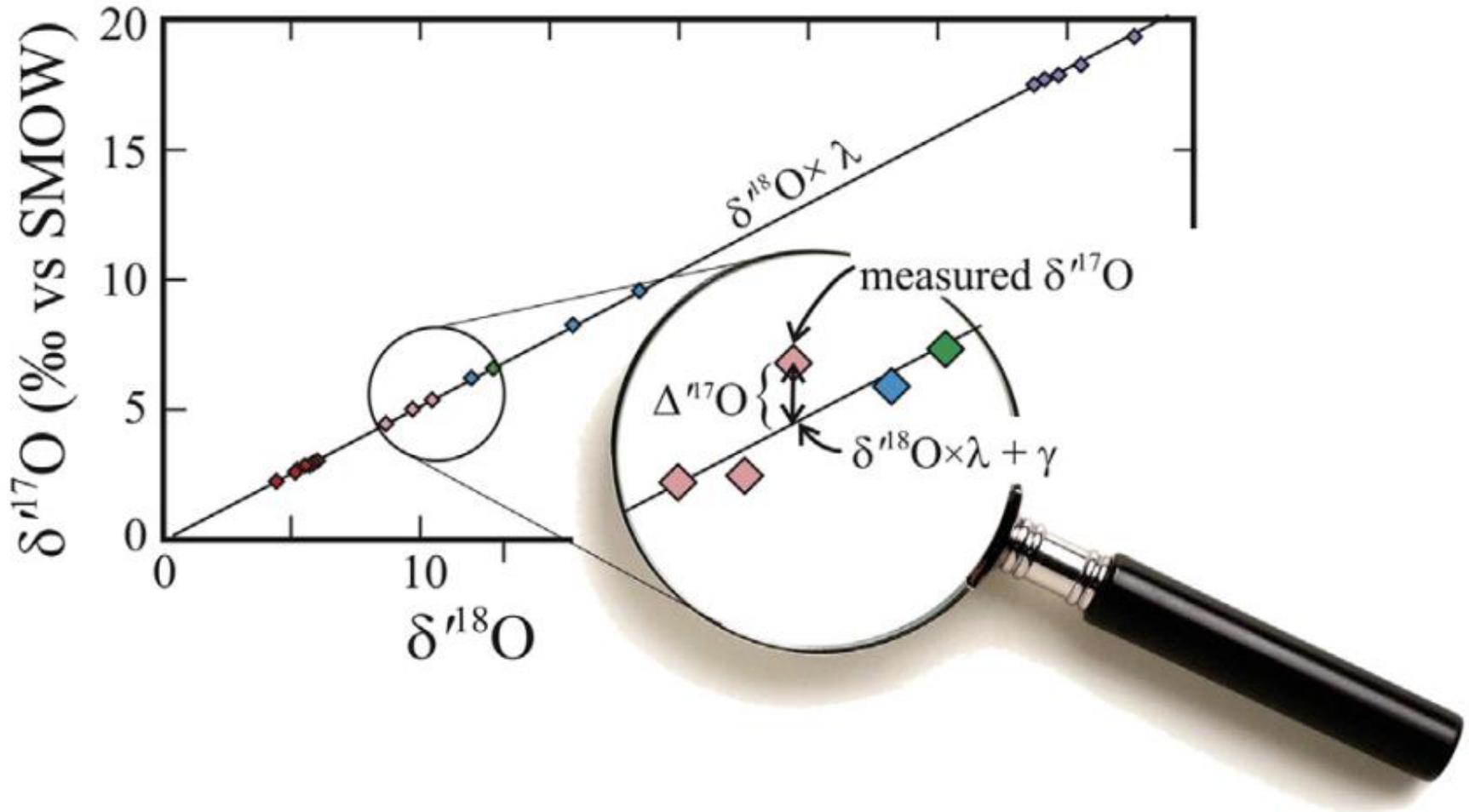
基本原理：非质量依赖分馏



(Thiemens, AREPS, 2006)

非质量依赖分馏

基本原理：微小氧-17异常



基本原理：微小氧-17异常

平衡三氧同位素关系（高温近似）

$$\theta_{\text{eq}} \equiv \frac{\ln {}^{17}\alpha_{\text{eq}}}{\ln {}^{18}\alpha_{\text{eq}}} \approx \frac{1/m_{16} - 1/m_{17}}{1/m_{16} - 1/m_{18}} = 0.5305$$

动力学三氧同位素关系（纯动力学近似）

$$\theta_{\text{KIE}} \equiv \frac{\ln {}^{17}\text{KIE}}{\ln {}^{18}\text{KIE}} \approx \frac{\ln (m_{16}/m_{17})}{\ln (m_{16}/m_{18})} = 0.5158$$

基本原理：微小氧-17异常

平衡体系三氧同位素关系（即 θ 值）：不同物质对

Table 3

$\theta_{X\text{-water}}^E$ values of several equilibrium processes at given temperatures, calculated by Eq. (15).*

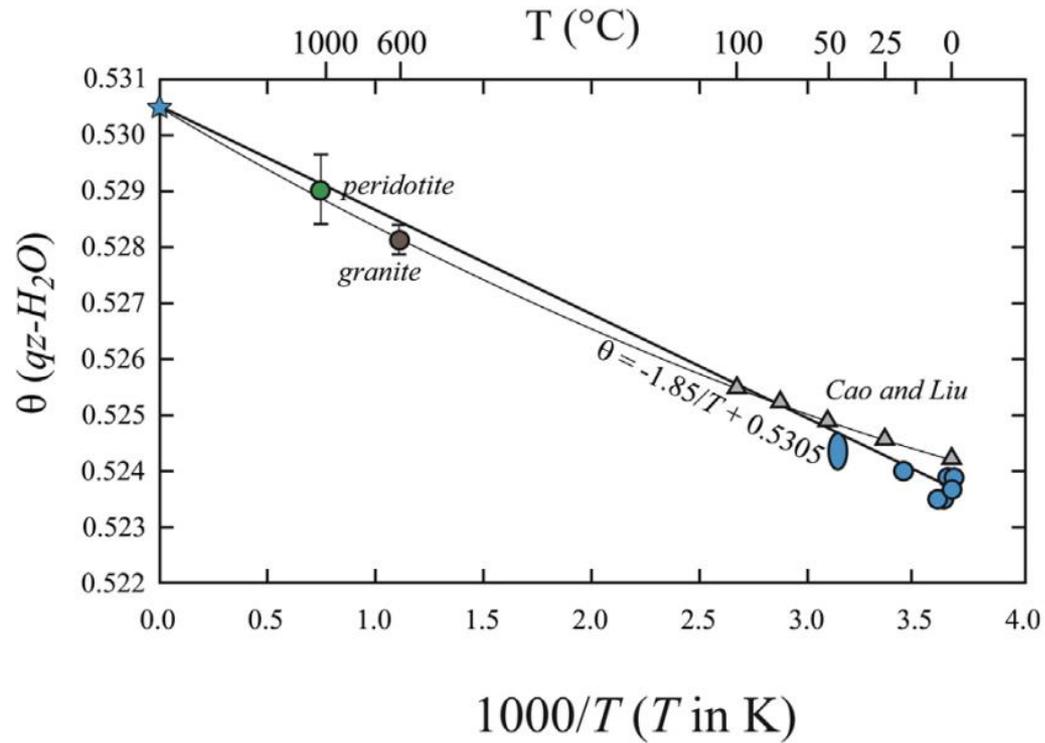
	0 °C	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
$\theta_{\text{CO}_2\text{-water}}^E$	0.5242	0.5246	0.5250	0.5253	0.5255
$\theta_{\text{Quartz-water}}^E$	0.5242	0.5246	0.5249	0.5252	0.5255
$\theta_{\text{Calcite-water}}^E$	0.5233	0.5235	0.5237	0.5238	0.5239

(Cao and Liu, GCA, 2011)

这一工作微小氧-17异常的研究推到了更广的领域。

基本原理：微小氧-17异常

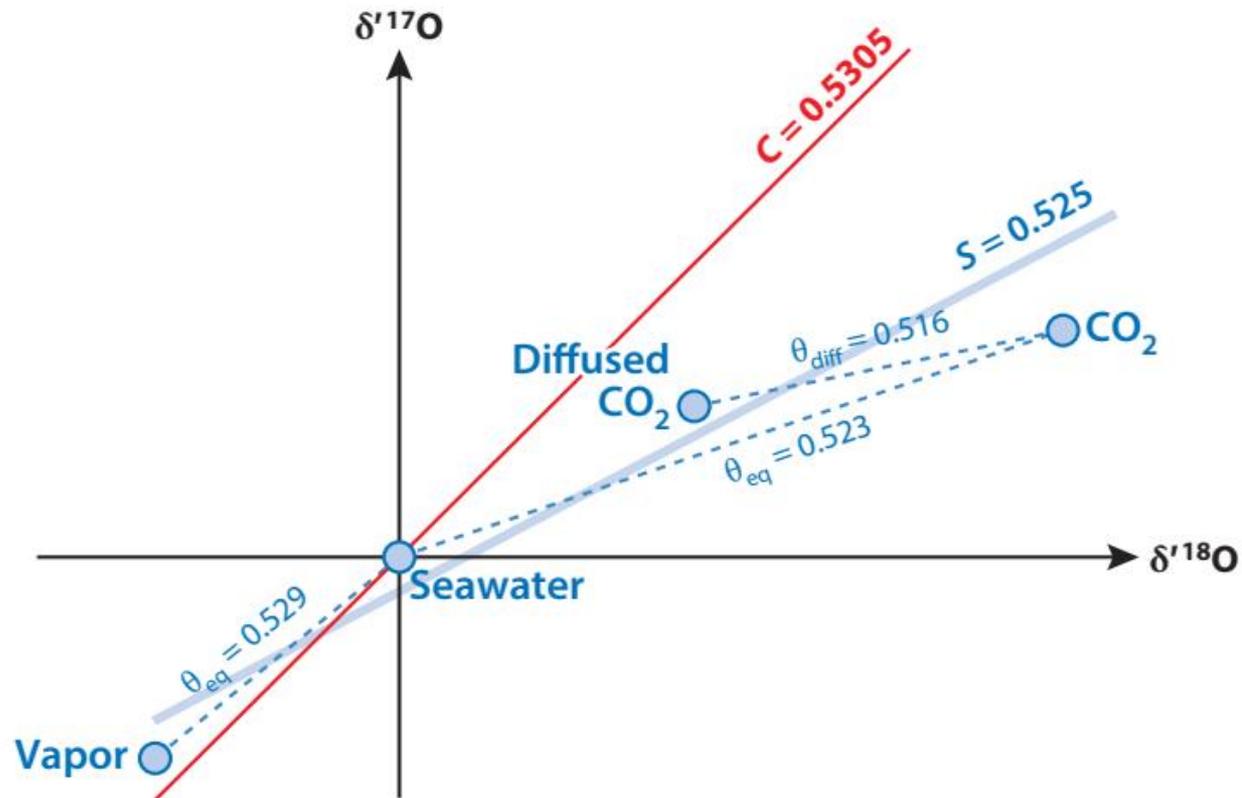
平衡体系：不同温度



(Sharp et al., GCA, 2016)

基本原理：微小氧-17异常

定义： $\Delta^{17}\text{O} \equiv \delta^{17}\text{O} - C \times \delta^{18}\text{O}$



(Bao et al., AREPS, 2016)

小结

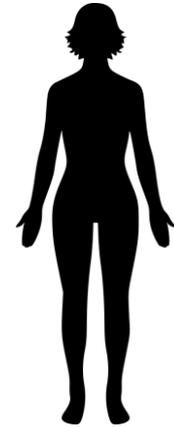
- 三氧同位素类似的物理化学性质导致绝大多数同位素分馏过程是质量依赖的
- 非质量依赖分馏的机理目前还存在争议，但不耽误它的应用
- 微小 ^{17}O 异常的研究属于质量依赖分馏的范畴，其产生机理清楚，其应用更具普遍性

质量依赖分馏与非质量依赖分馏的地质应用

太阳系第三丰度元素

硅酸盐地球的最丰元素

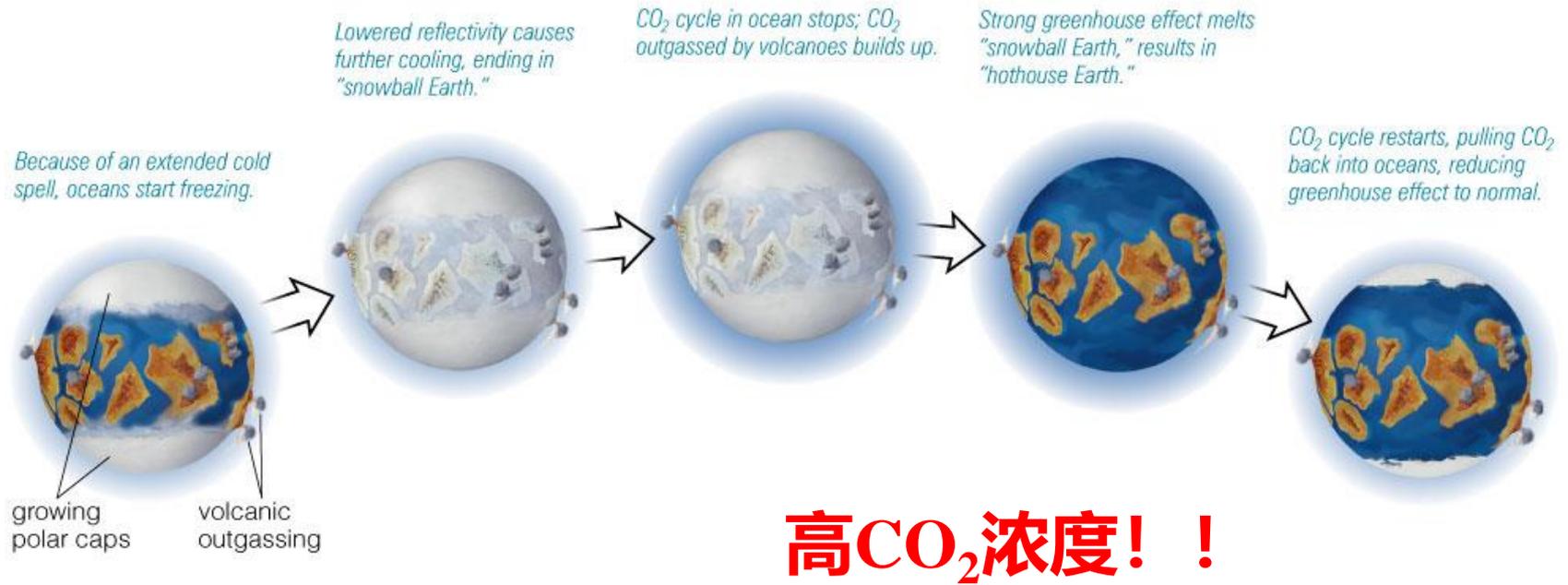
人体组成最丰元素



质量依赖分馏与非质量依赖分馏的地质应用

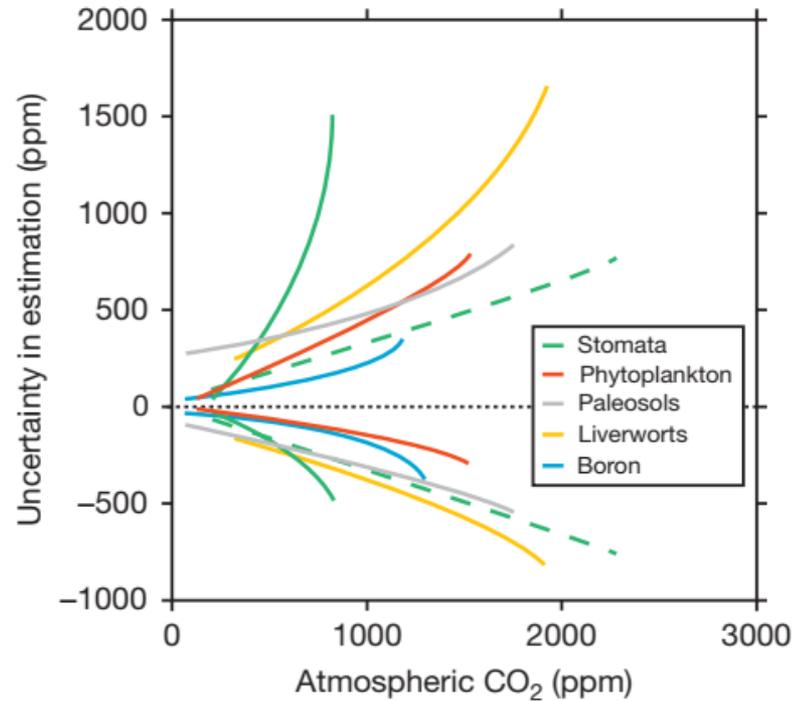
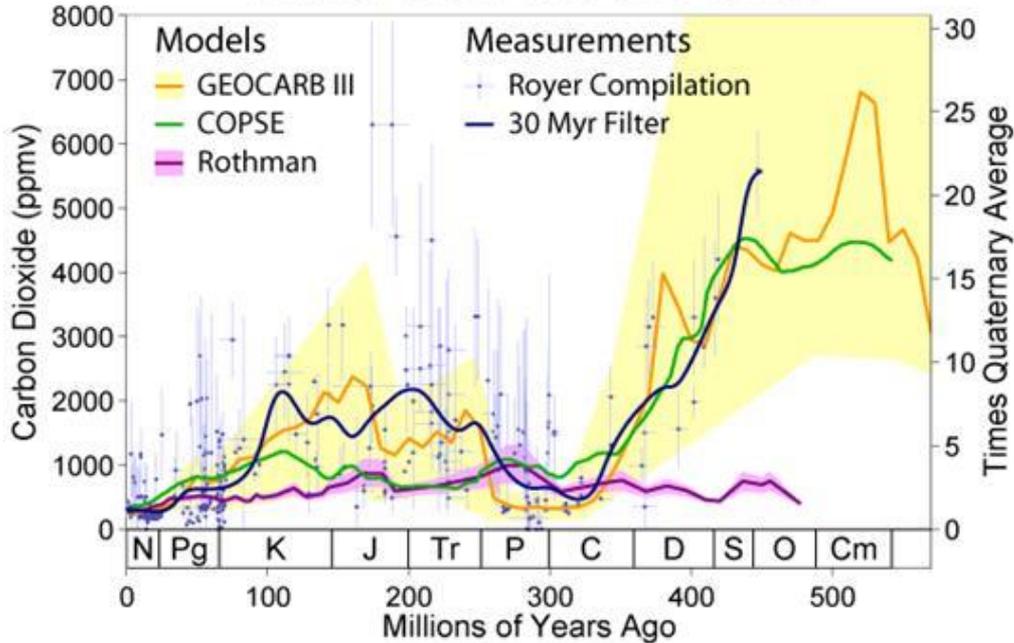
- 大气圈
- 生物圈
- 水圈
- 岩石圈
- 壳幔物质循环
- 行星科学

地质应用：大气圈之雪球地球



地质应用：大气圈之雪球地球

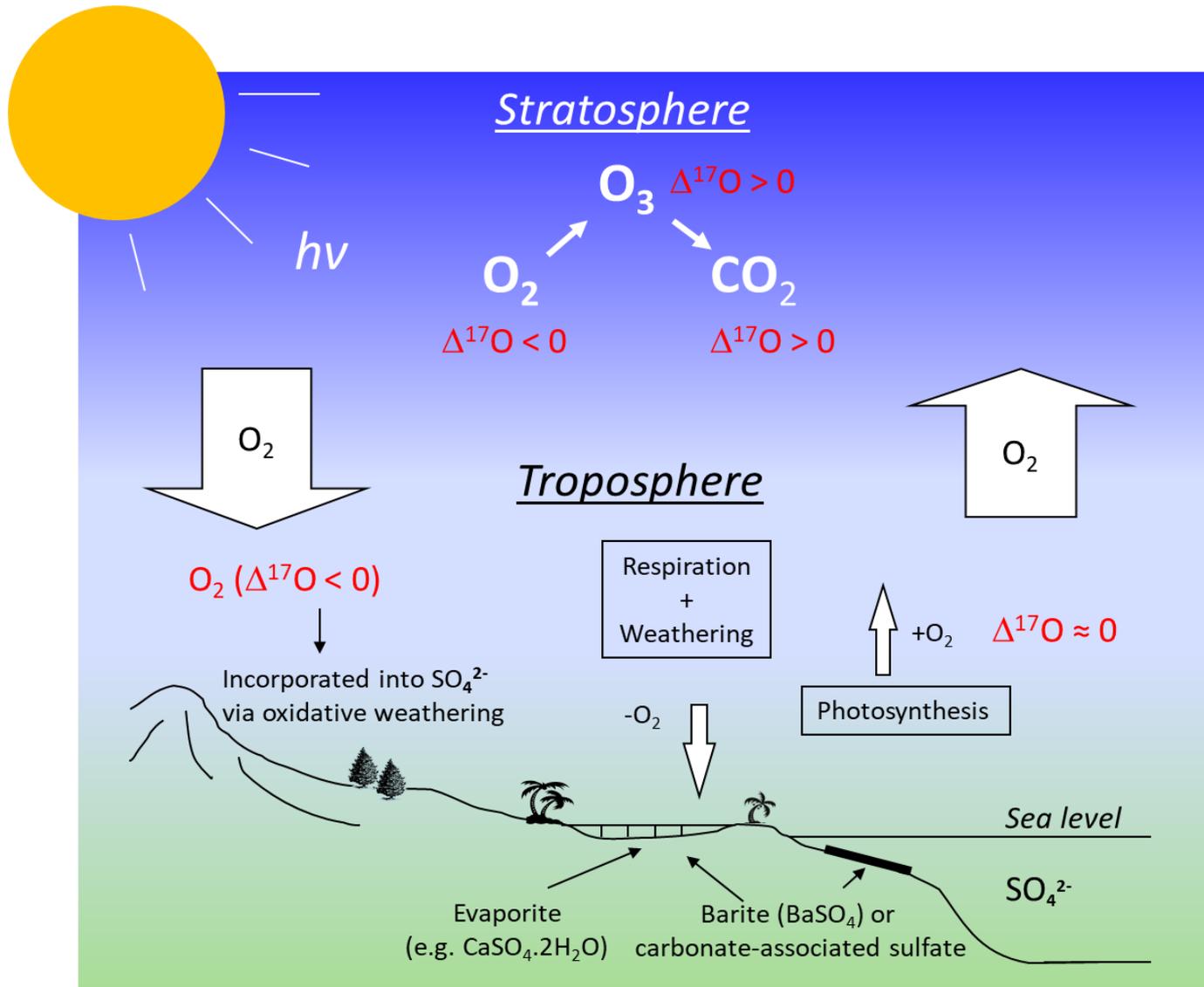
Phanerozoic Carbon Dioxide



(Royer, 2014)

大气二氧化碳浓度

地质应用：大气圈之雪球地球



(Bao et al., Nature, 2008)

地质应用：大气圈之雪球地球

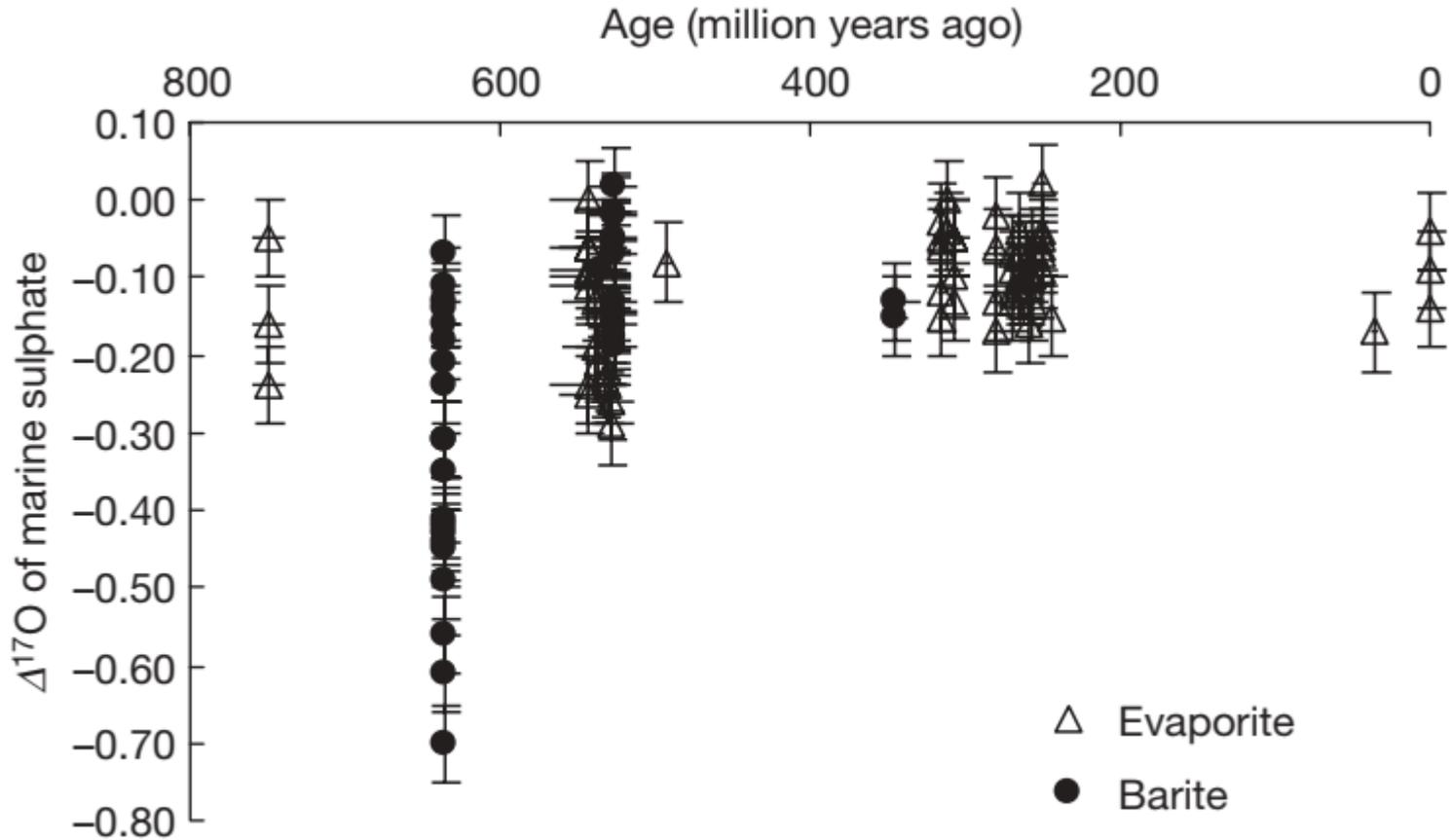
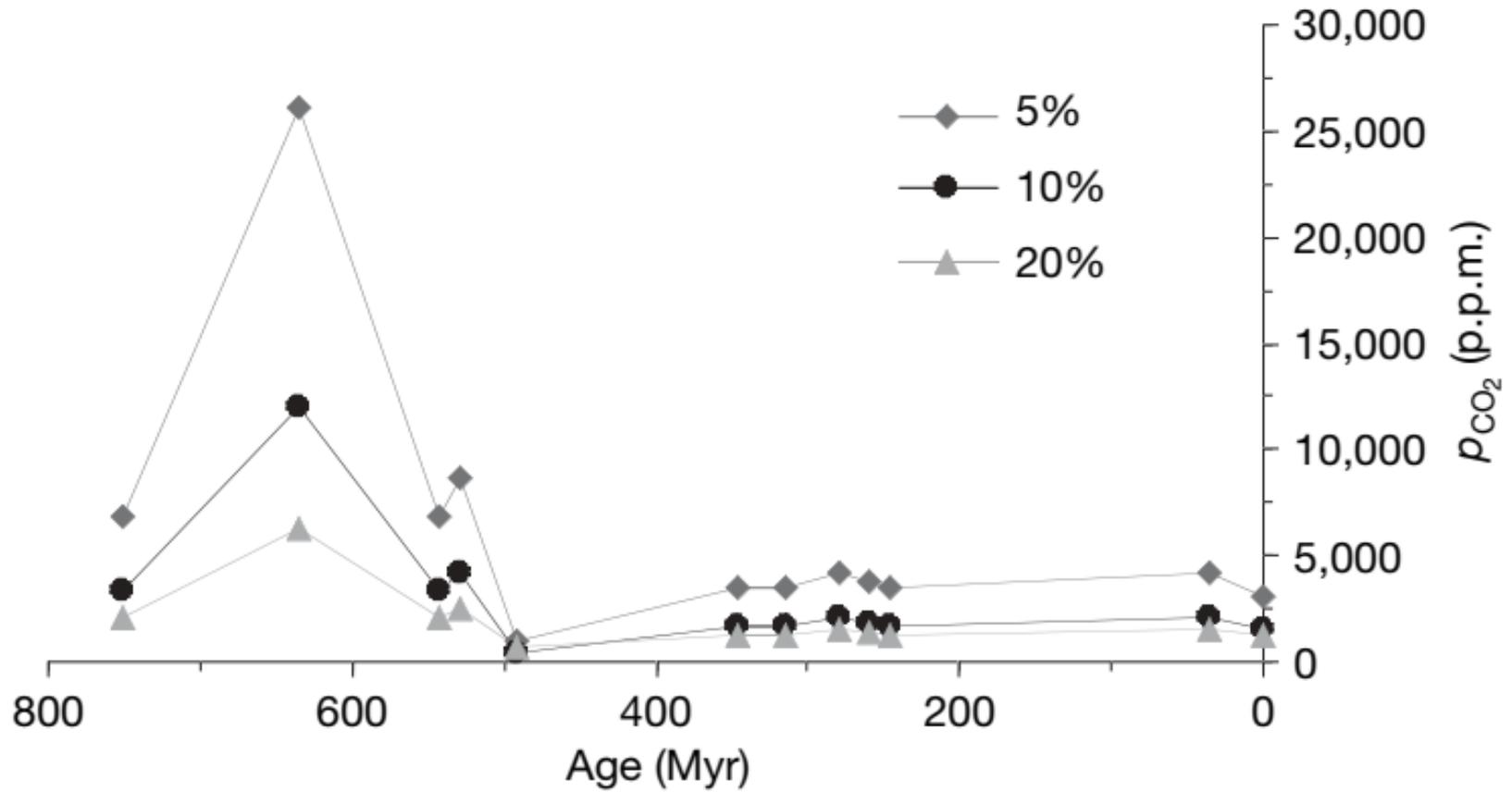


Figure 1 | The $\Delta^{17}\text{O}$ of evaporite and barite sulphate over the past 750 million years.

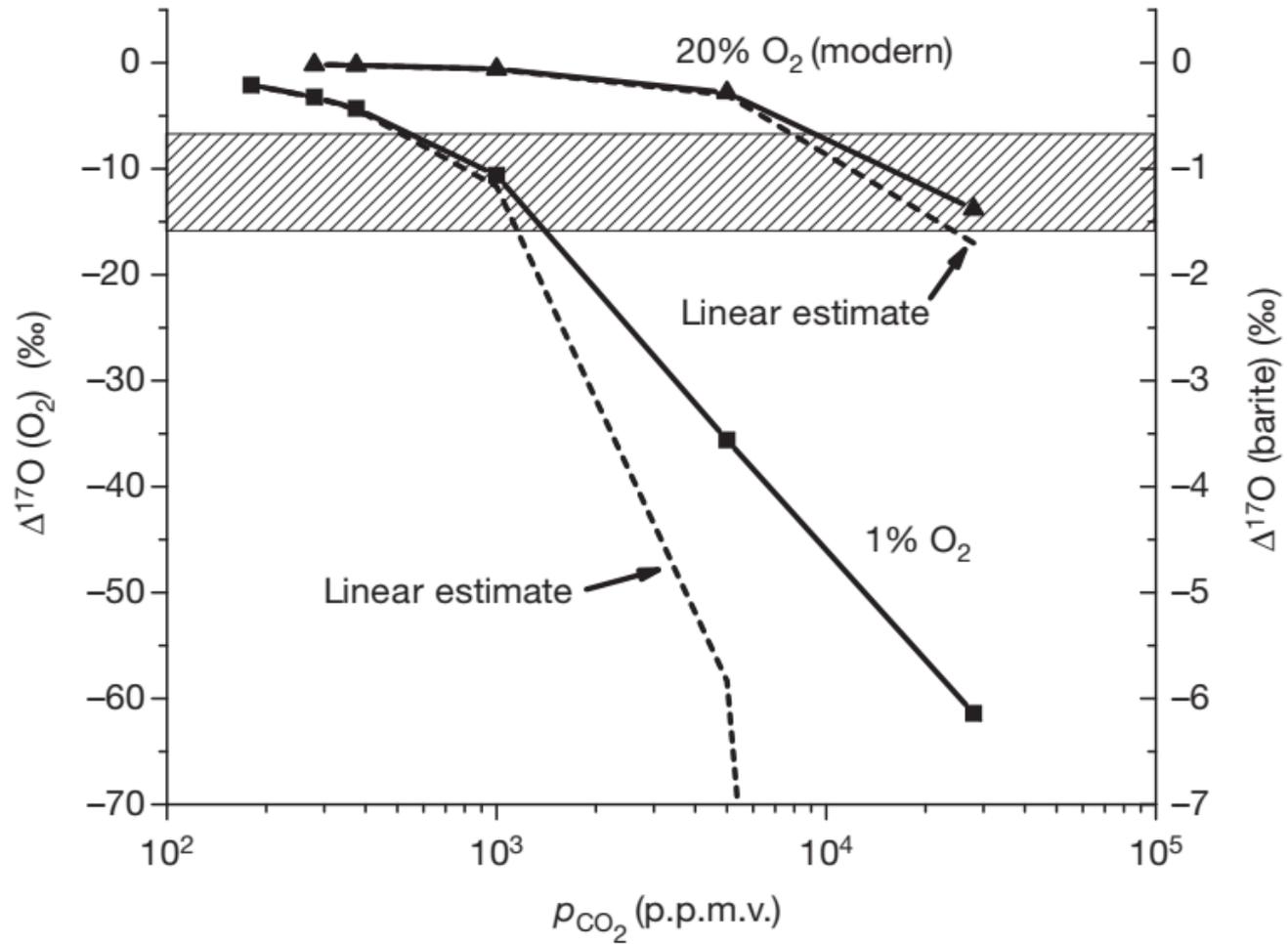
(Bao et al., Nature, 2008)

地质应用：大气圈之雪球地球



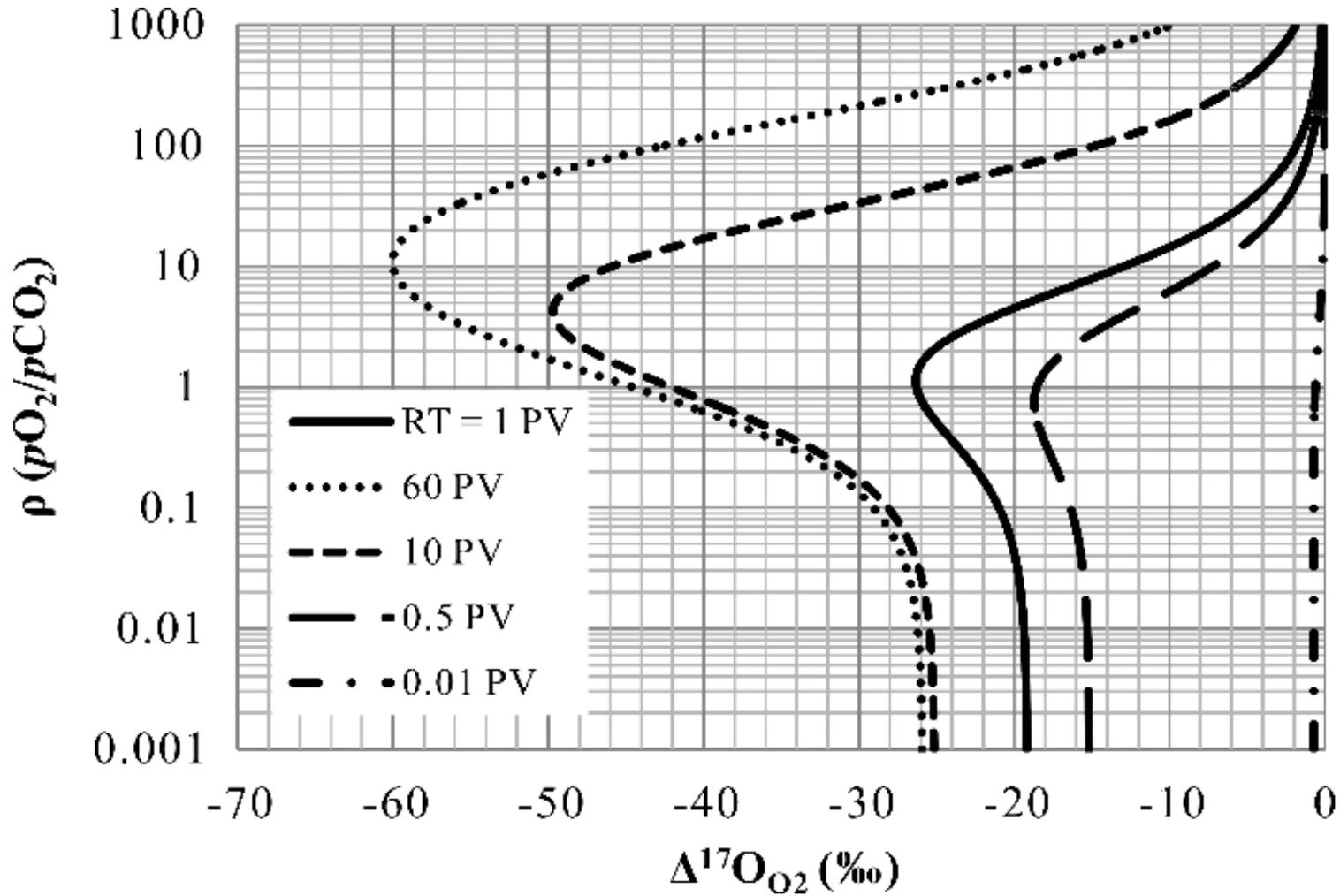
(Bao et al., Nature, 2008)

地质应用：生物圈之生物生产力



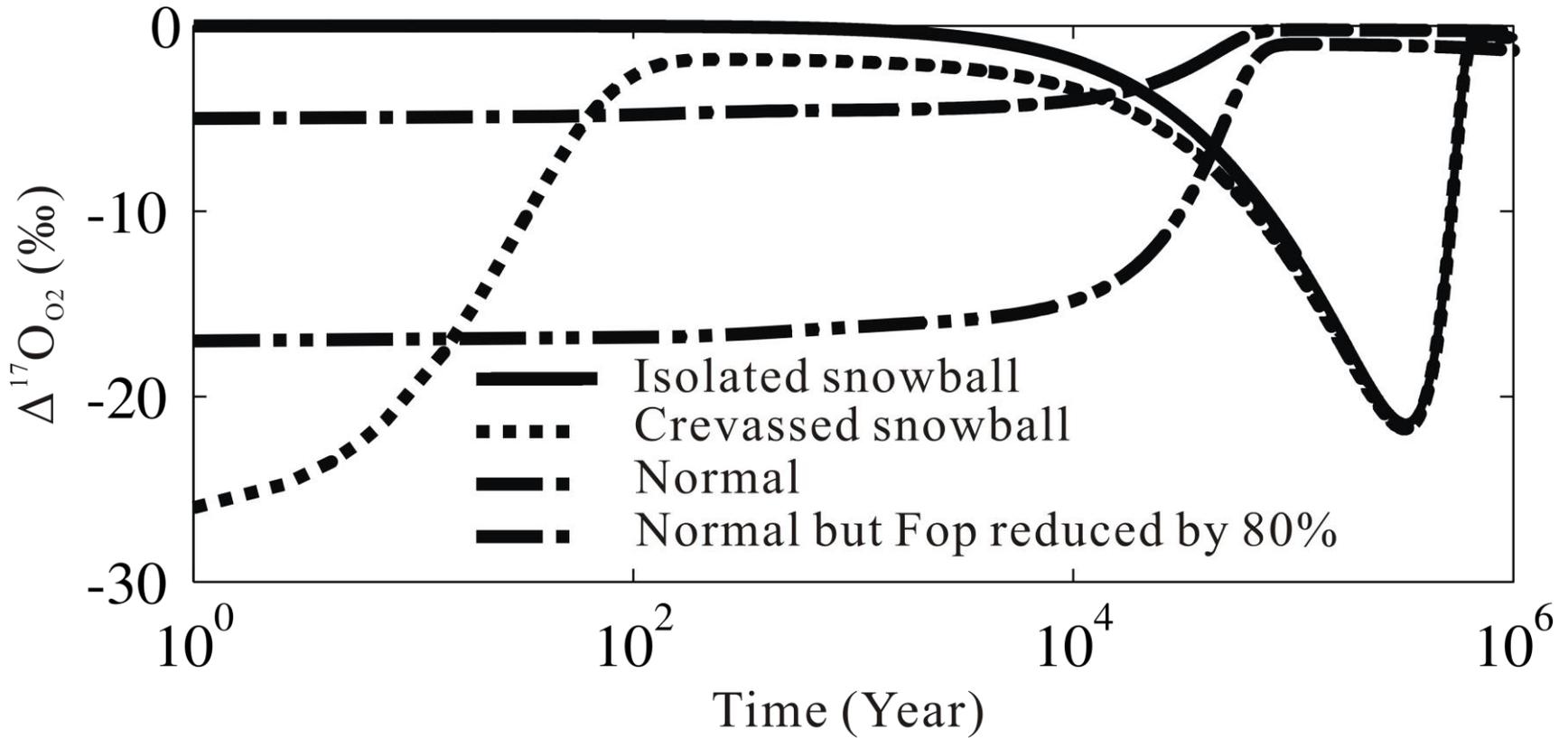
(Sansjofre et al., Nature, 2011)

地质应用：生物圈之生物生产力

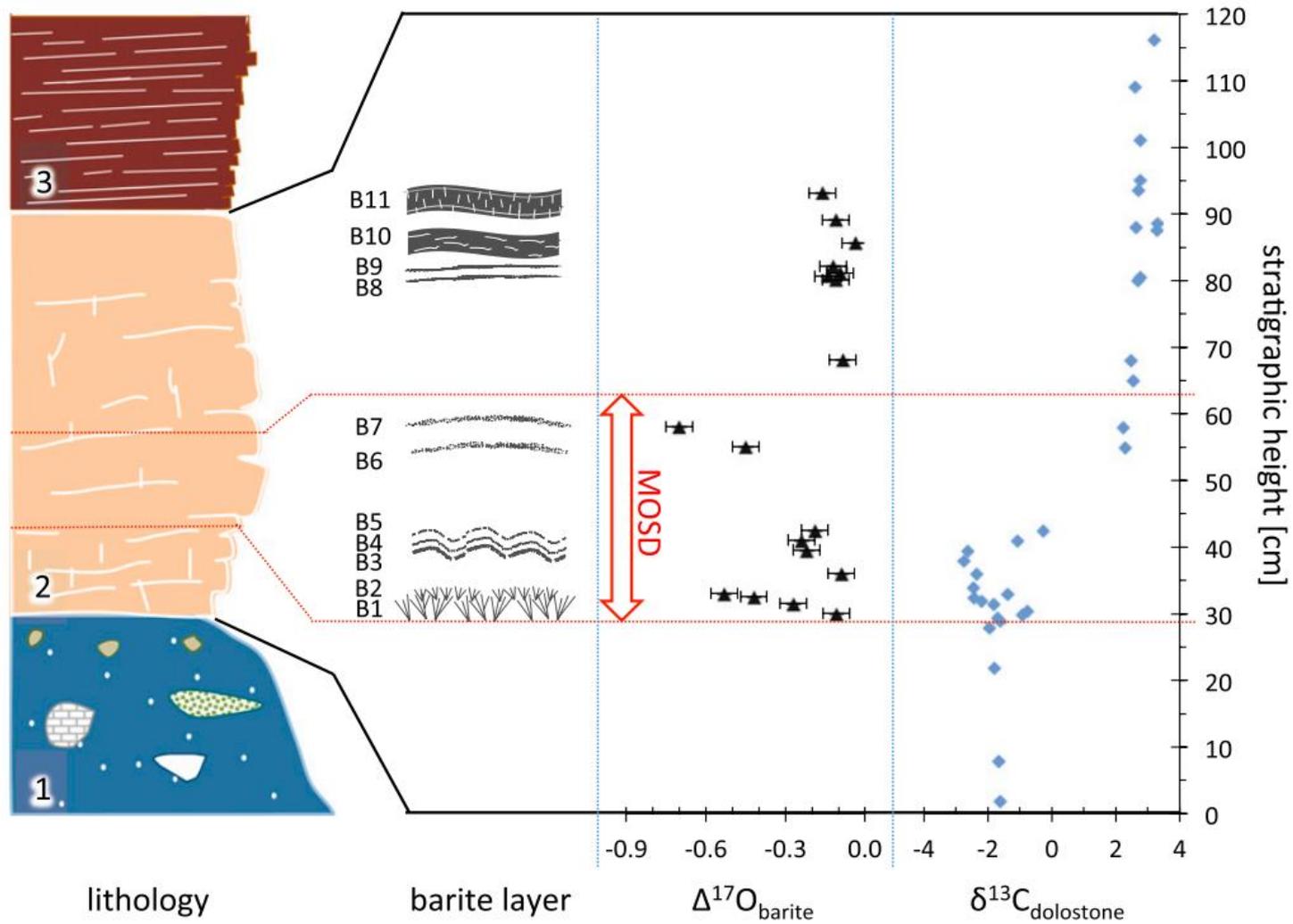


(Cao and Bao, PNAS, 2013)

地质应用：生物圈之生物生产力



地质应用：生物圈之生物生产力



地质应用：生物圈之生物生产力

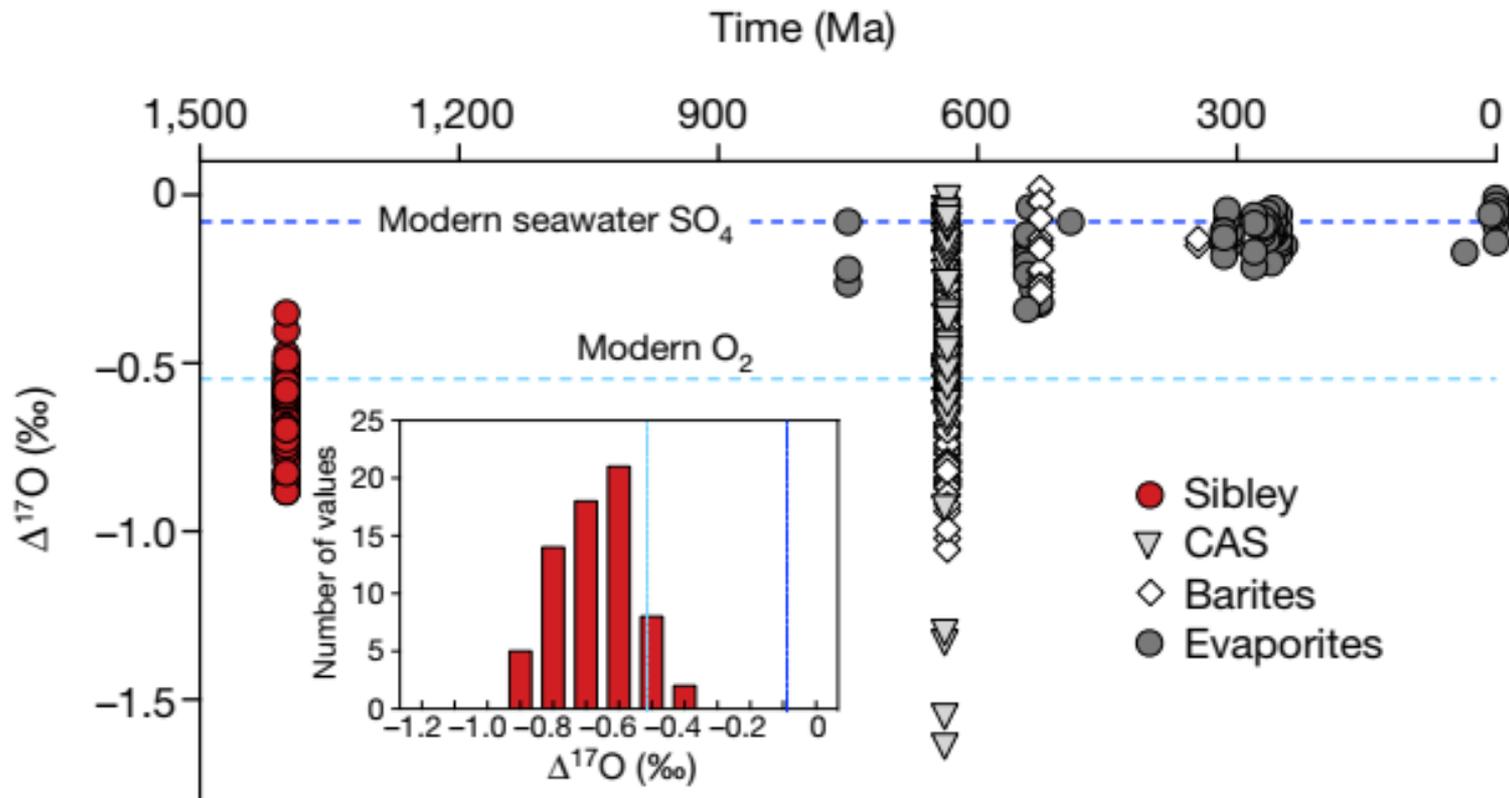
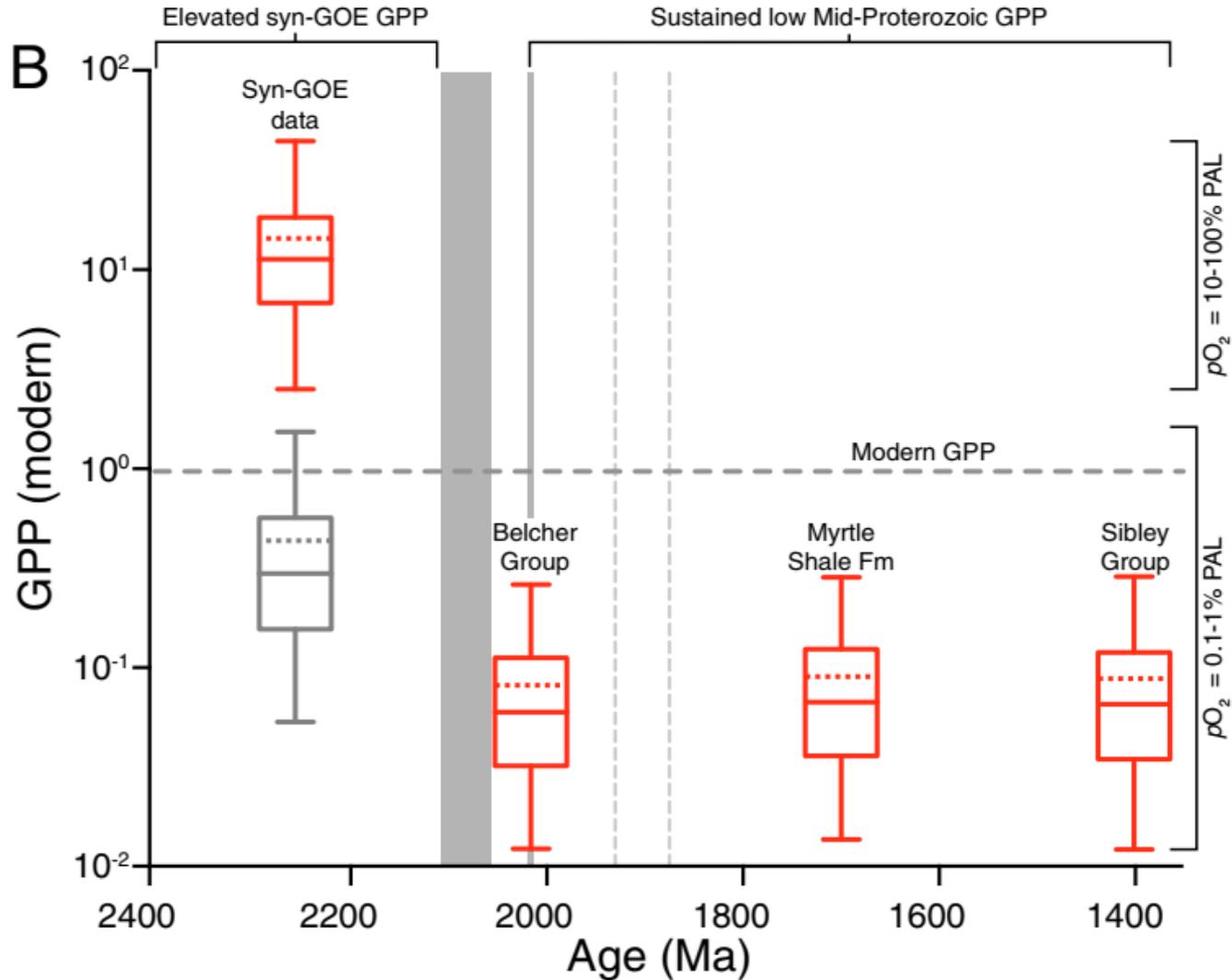
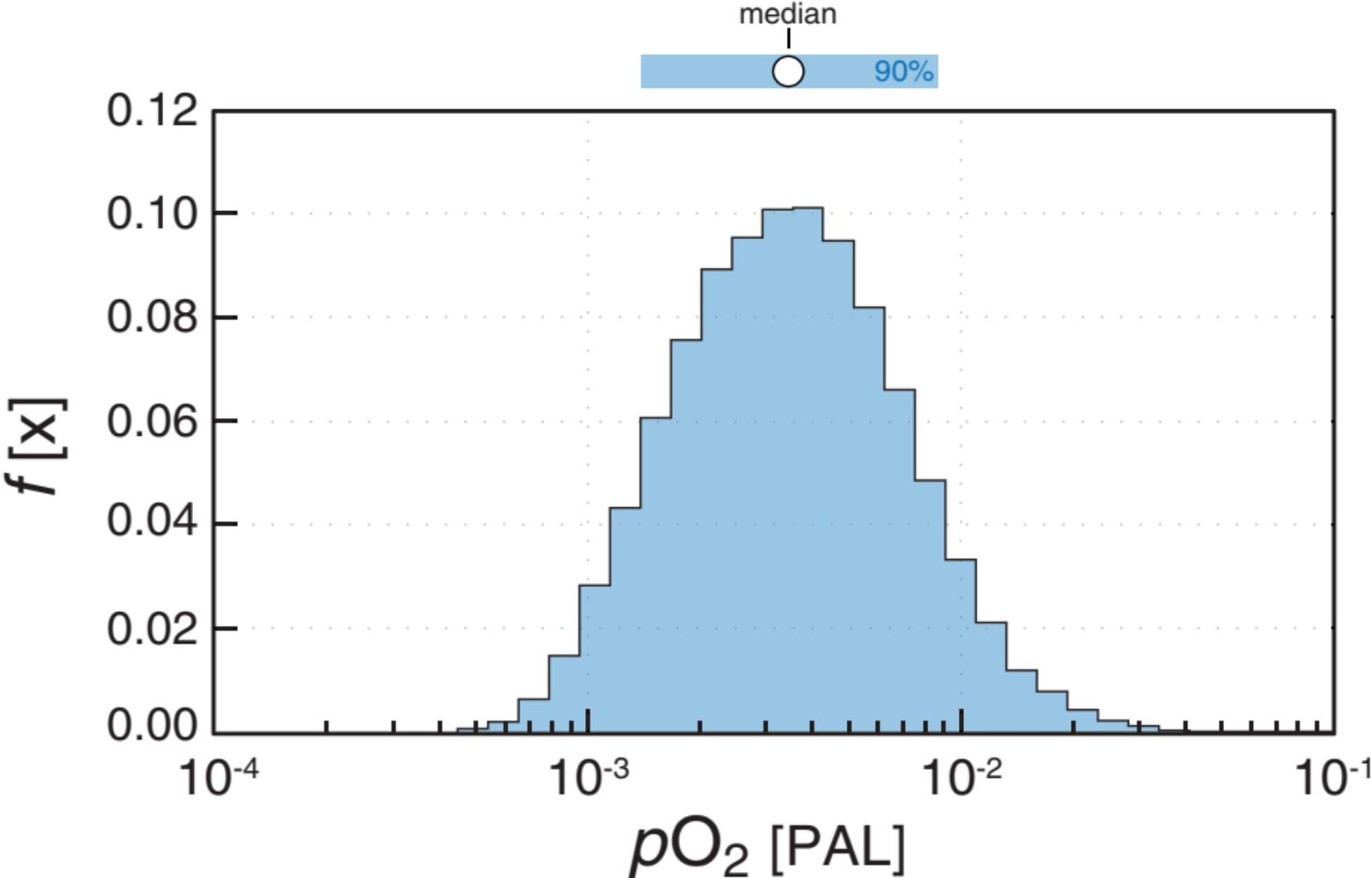


Fig. 1 | Triple oxygen isotope data over the past 1.5 billion years.

地质应用：生物圈之生物生产力



地质应用：大气圈之pO2



(Planavsky et al., ASTROBIOLOGY, 2020)

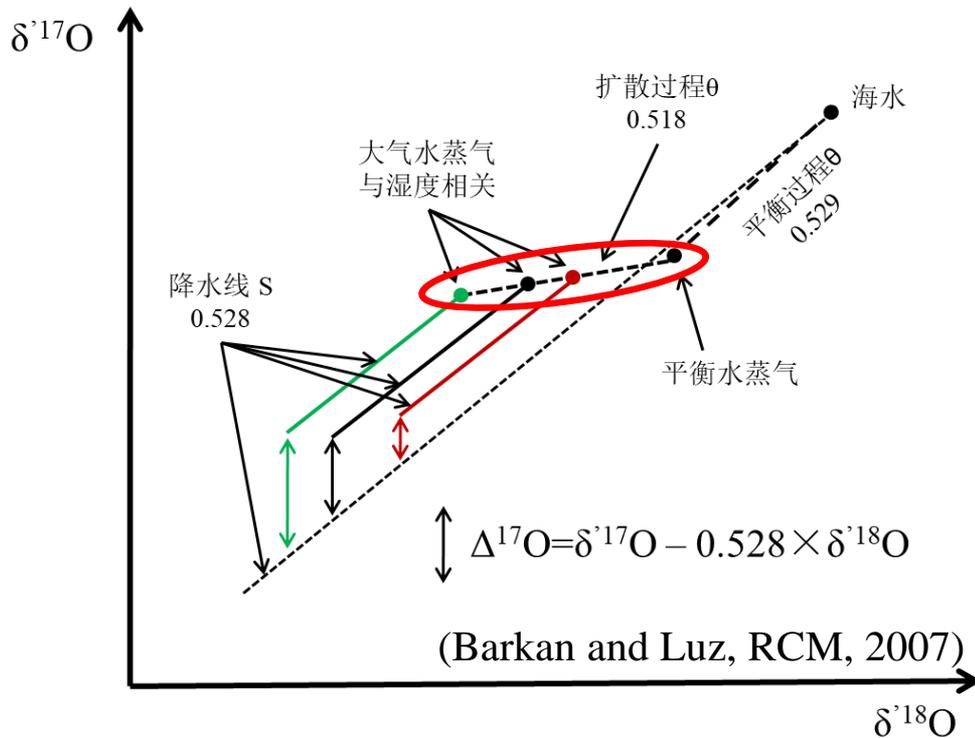
地质应用：水圈之古湿度

古湿度是重要的气候指标，它决定着生物的分布、动物的迁徙、文明及朝代的更迭；人类的起源也与之密切相关。



地质应用：水圈之古湿度

古湿度研究的利器：微小氧-17异常

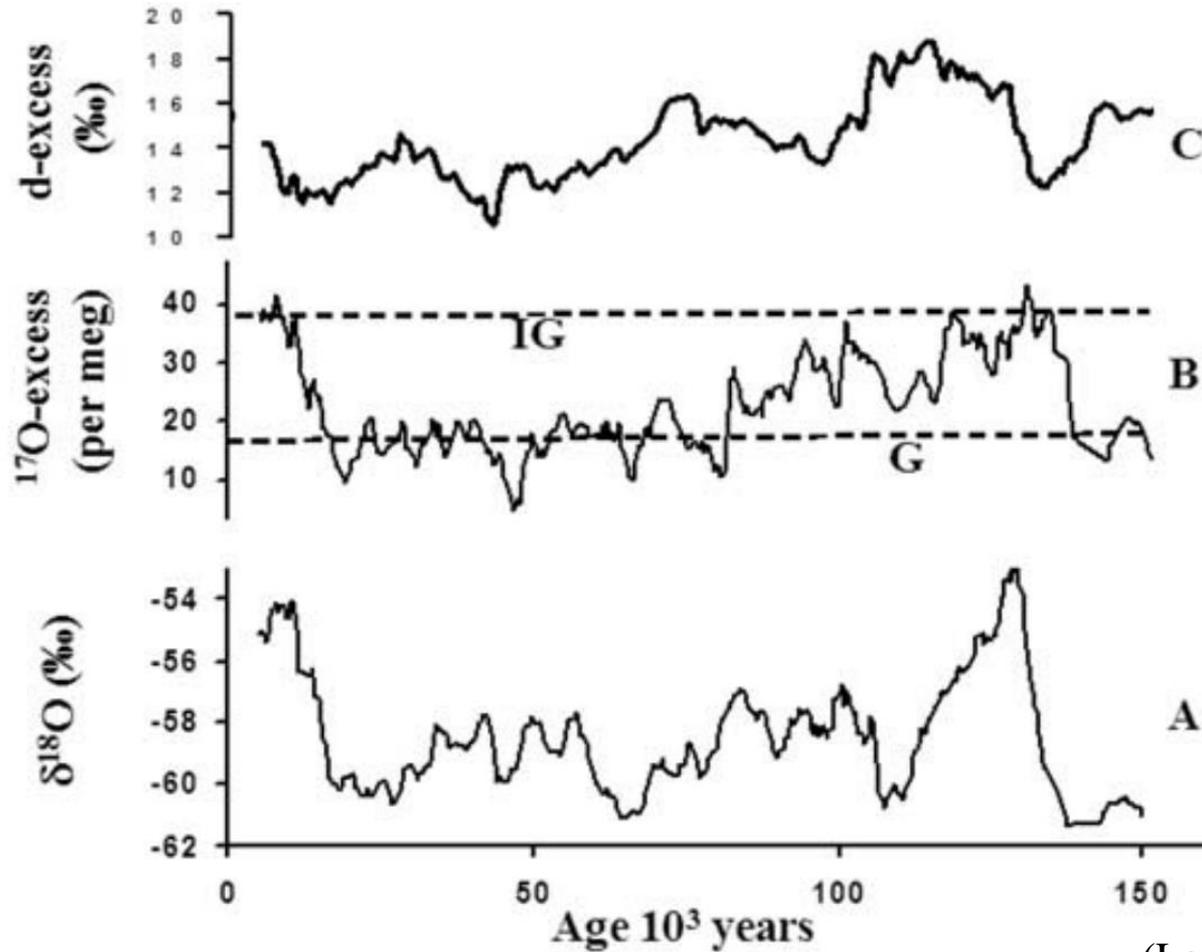


原理：大气湿度的不同，导致蒸发产生的水蒸气的 ^{17}O 值也不同。

优点：对温度变化不敏感。

大气降水微小 ^{17}O 异常产生示意图

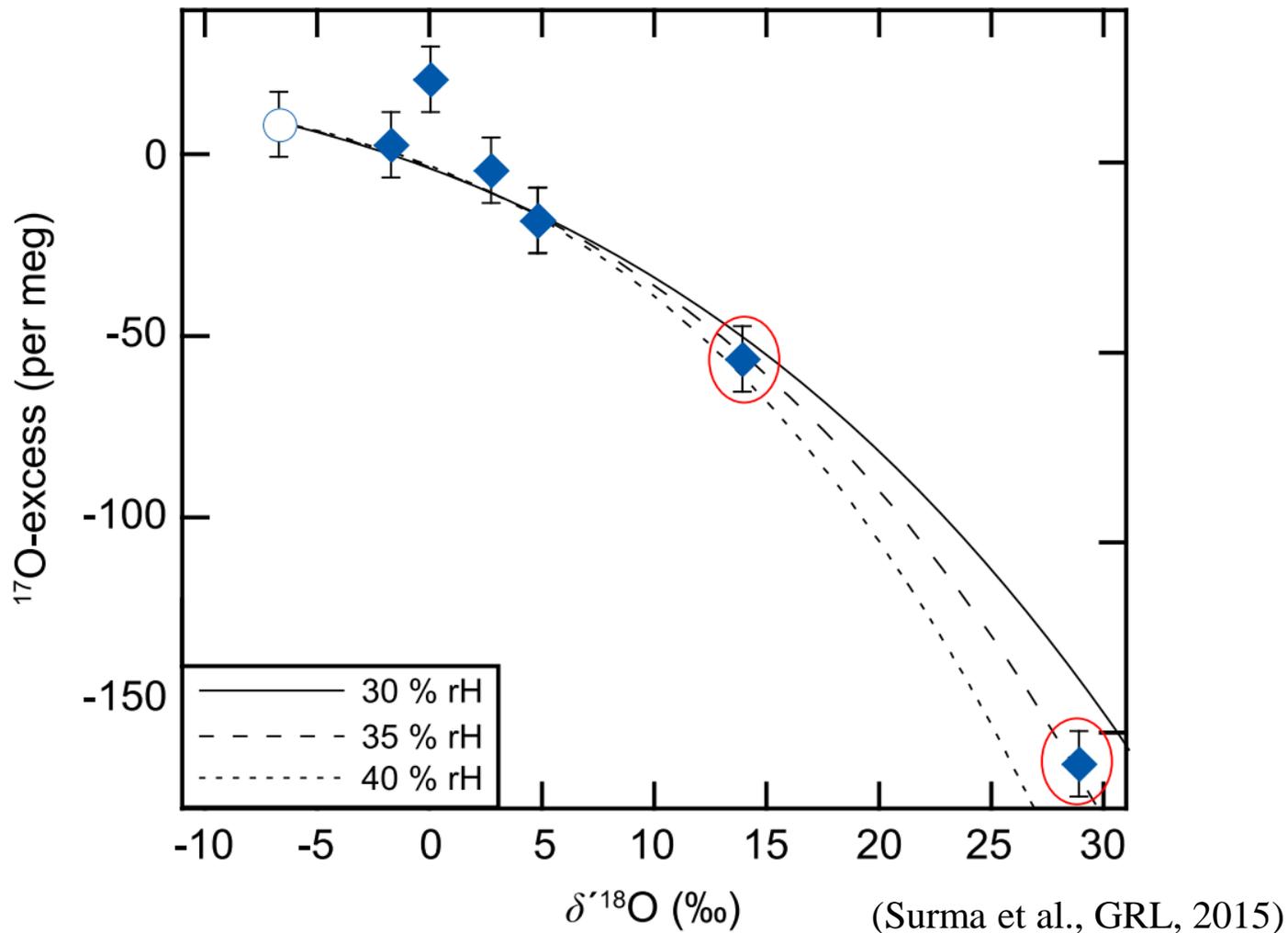
地质应用：水圈之古湿度



(Landais et al., GRL, 2008)

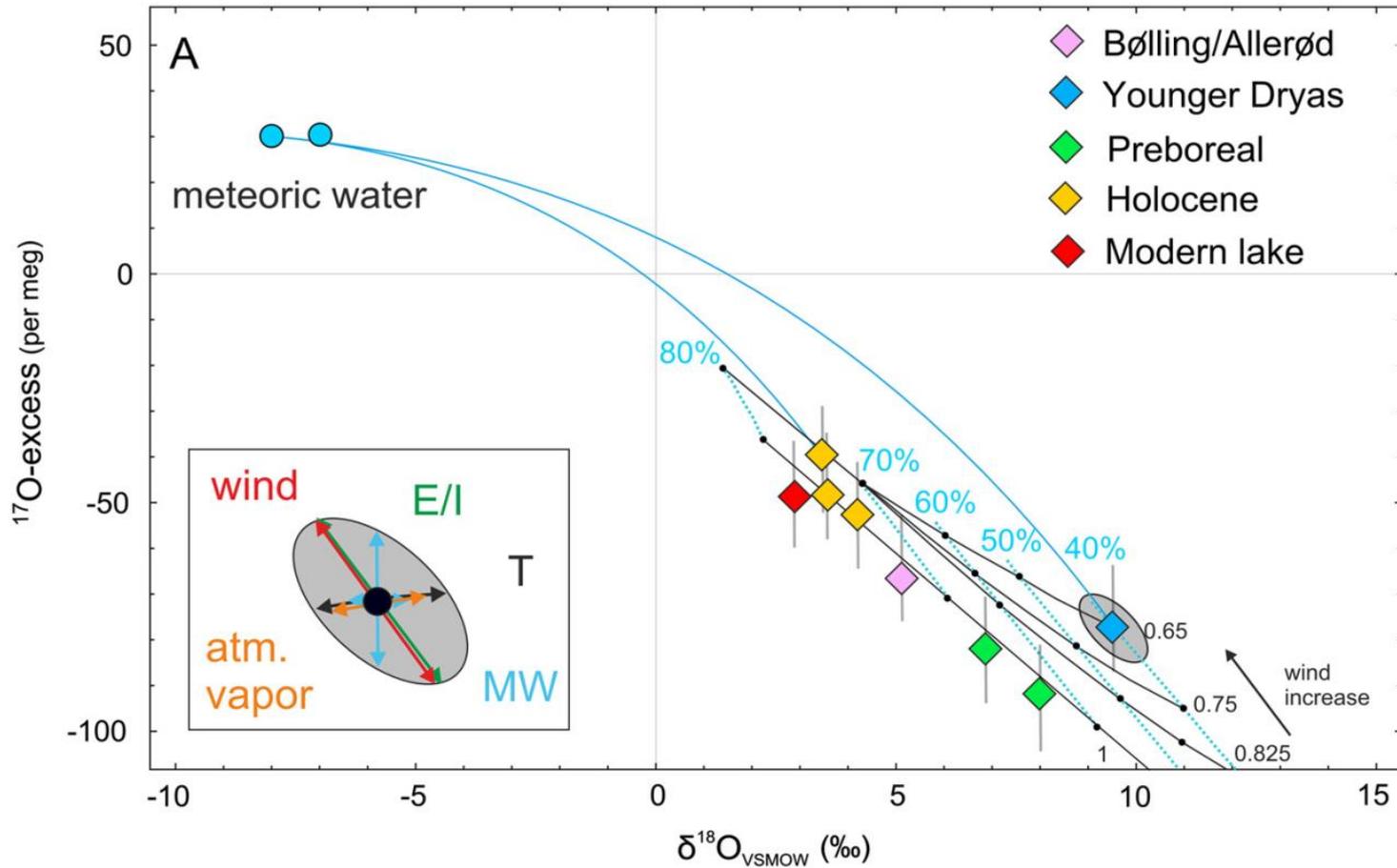
南极冰川的微小¹⁷O异常在冰期-间冰期的变化

地质应用：水圈之古湿度



干旱地区水体微小 ^{17}O 异常

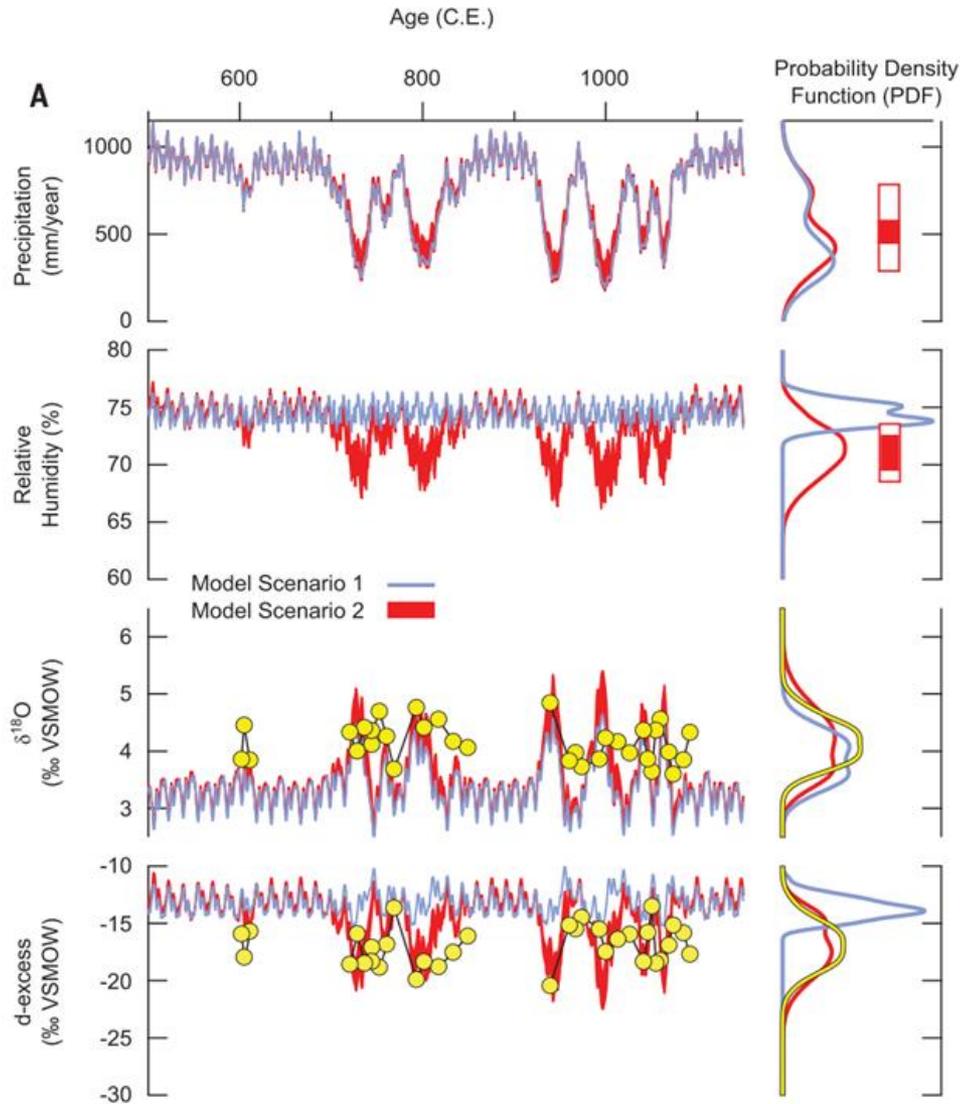
地质应用：水圈之古湿度



(Gazquez et al., EPSL, 2018)

含水石膏中水的微小 ^{17}O 异常

地质应用：水圈之古湿度

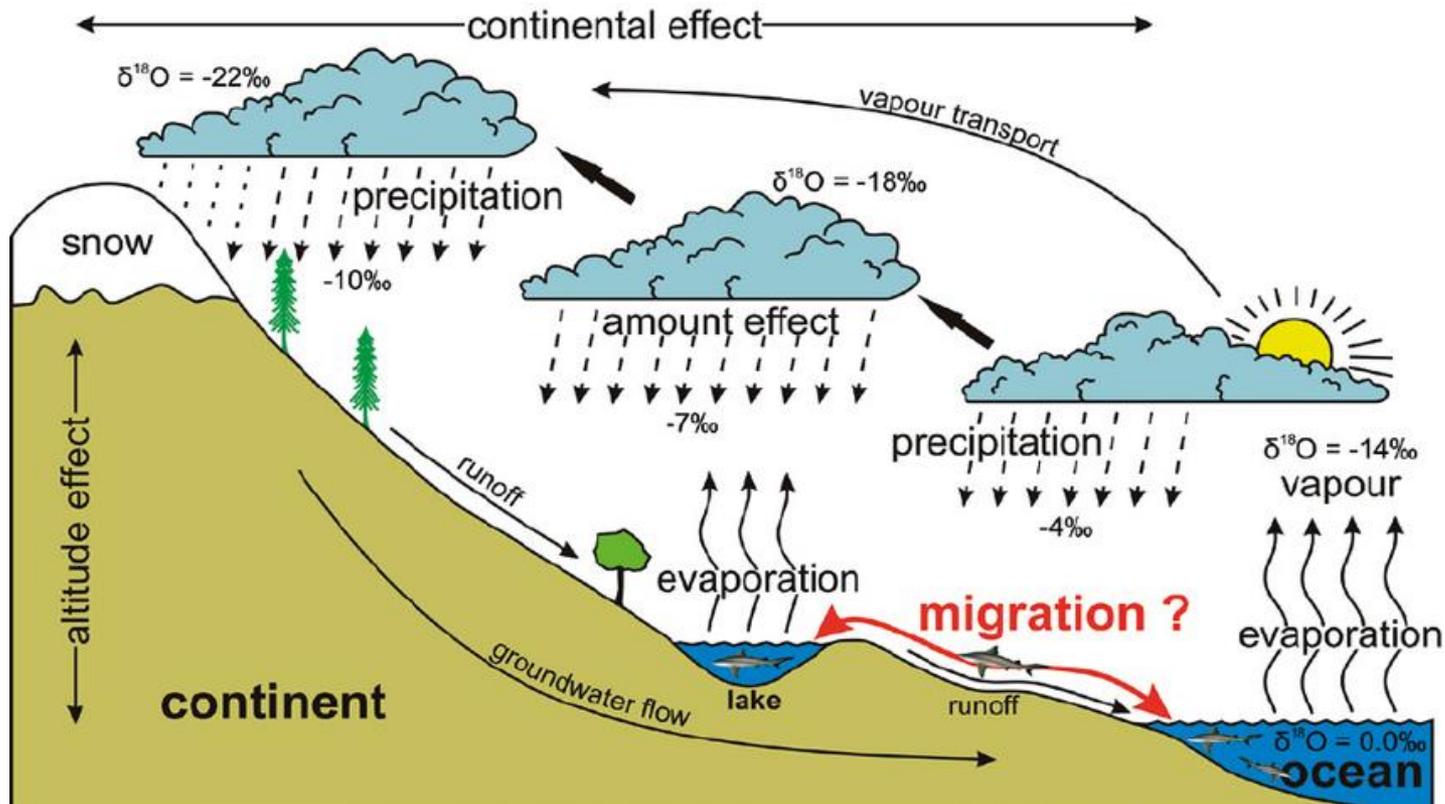


利用微小氧-17异常
定量恢复玛雅文明
衰败时的干旱程度

(Evans et al., Science, 2018)

地质应用：水圈之古降水

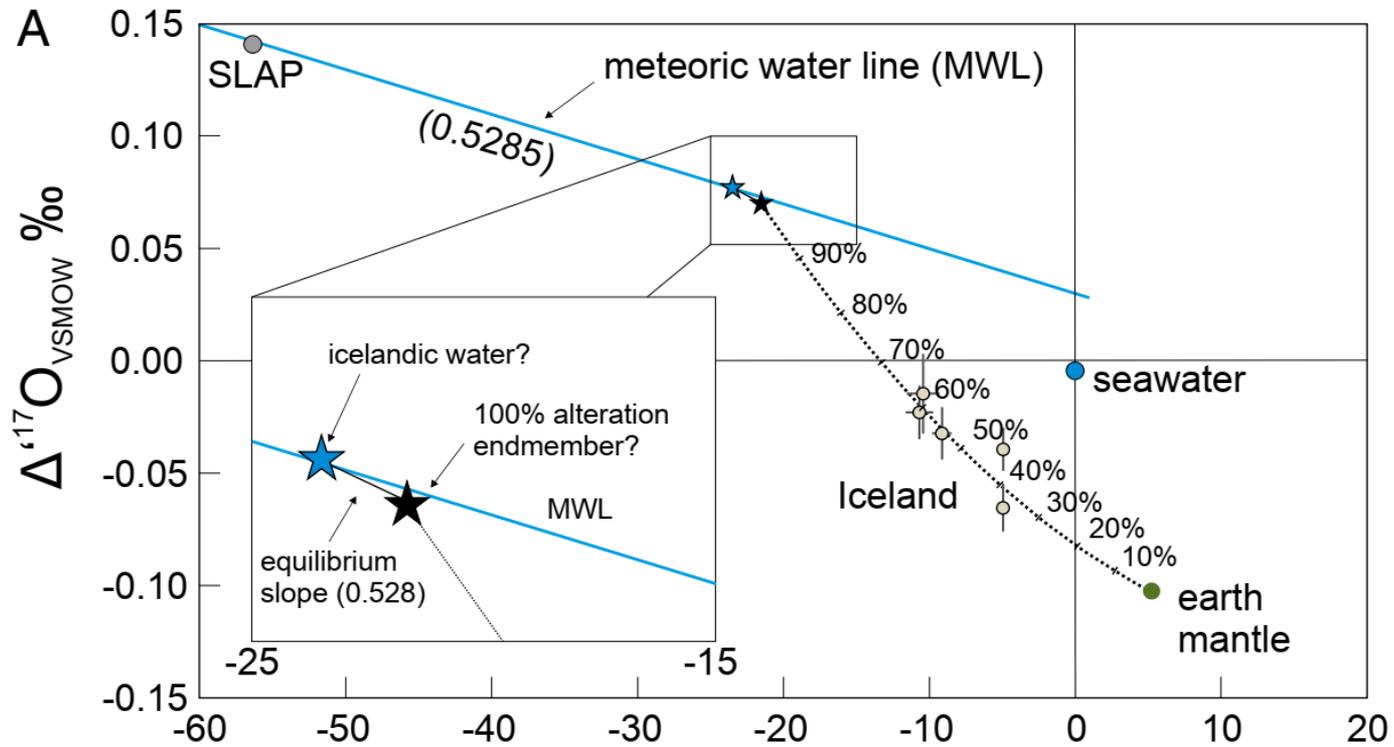
古降水的氧同位素被广泛用于研究古海拔、古气候、及古大陆分布等；但水很难保存在地质记录中，需要借助矿物记录。



地质应用：水圈之古降水

原理：两线相交

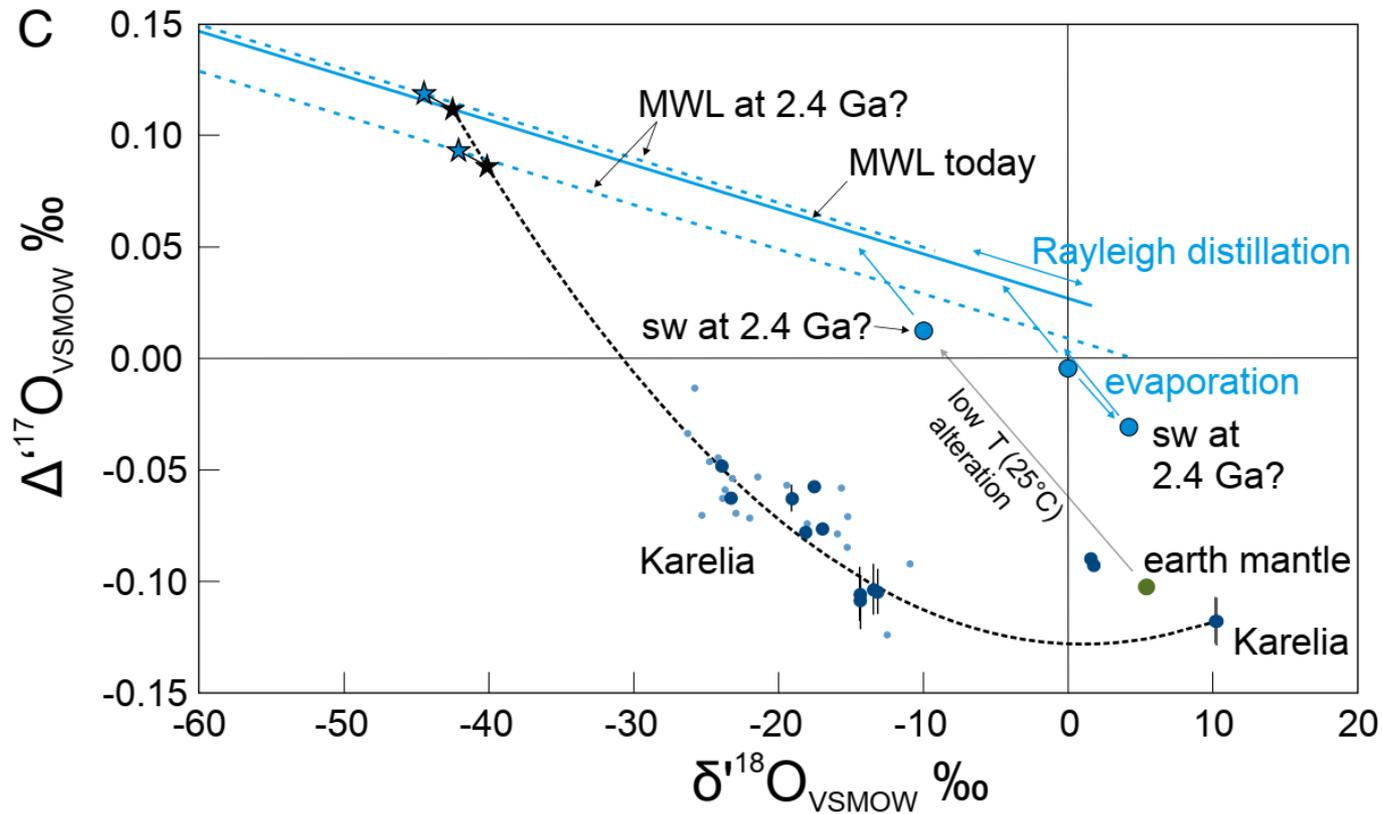
优点：显著减少不确定性



(Herwartz et al., PNAS, 2015)

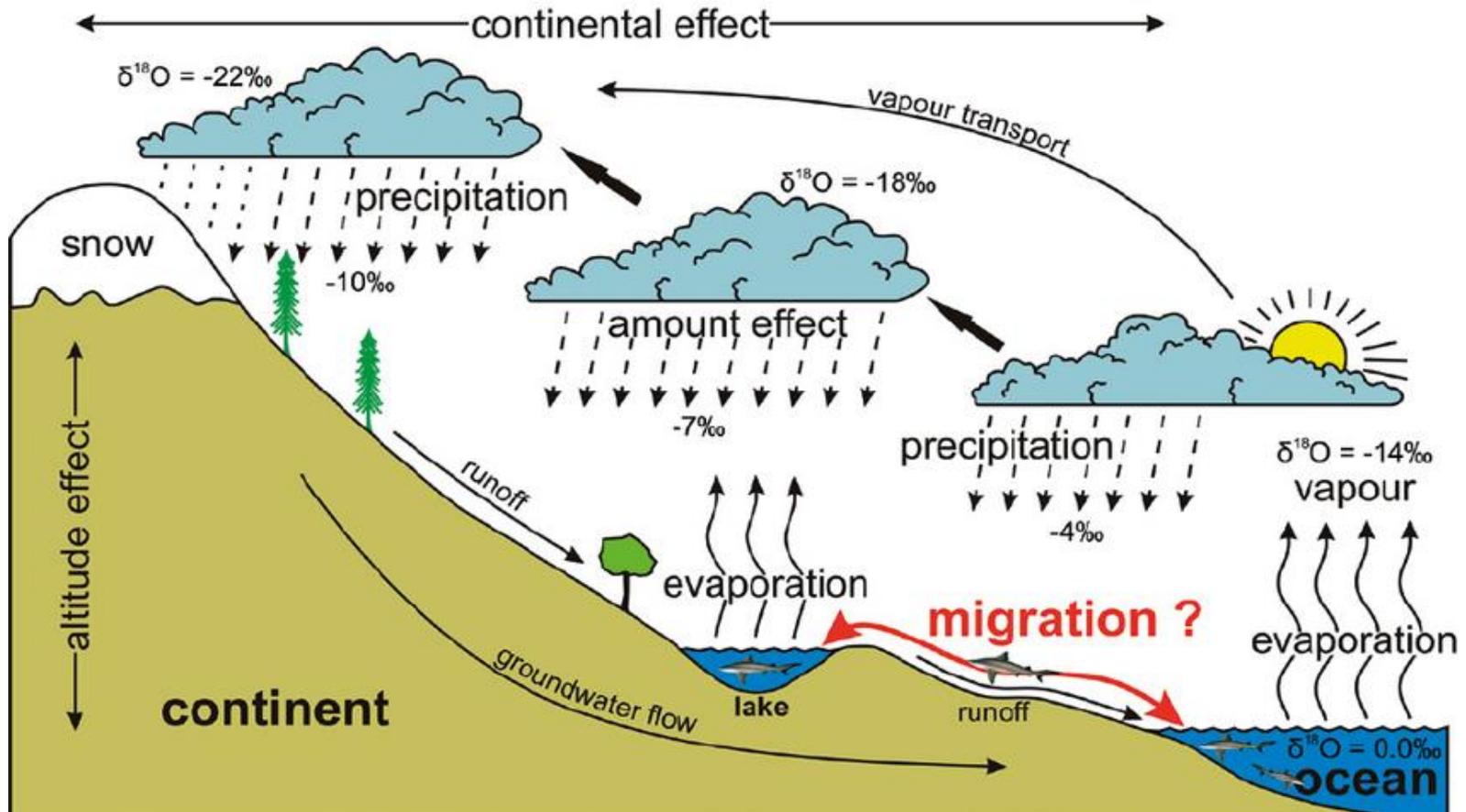
地质应用：水圈之古降水

确定24亿年前古降水氧同位素，极负的 $\delta'^{18}\text{O}$ 值代表了可能的雪球地球。



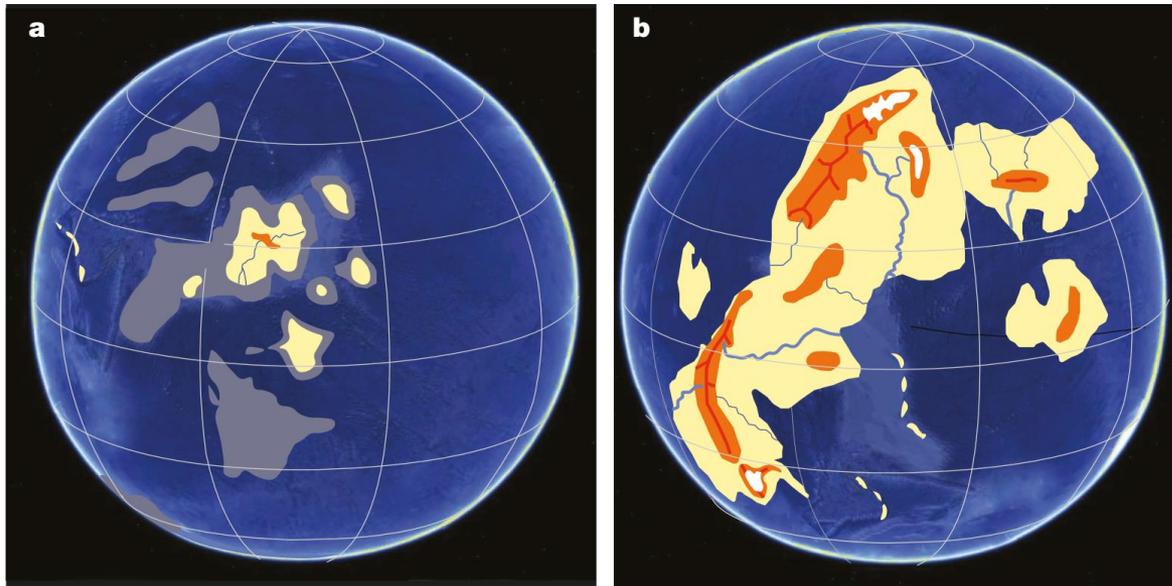
地质应用：岩石圈之古大陆面积

陆壳的增生与演化影响着地球表面的气候及水循环



地质应用：岩石圈之古大陆面积

原理：陆地面积增加，降水 $\delta'^{18}\text{O}$ 总体偏负；利用叁氧限制古降雨 $\delta'^{18}\text{O}$ 。

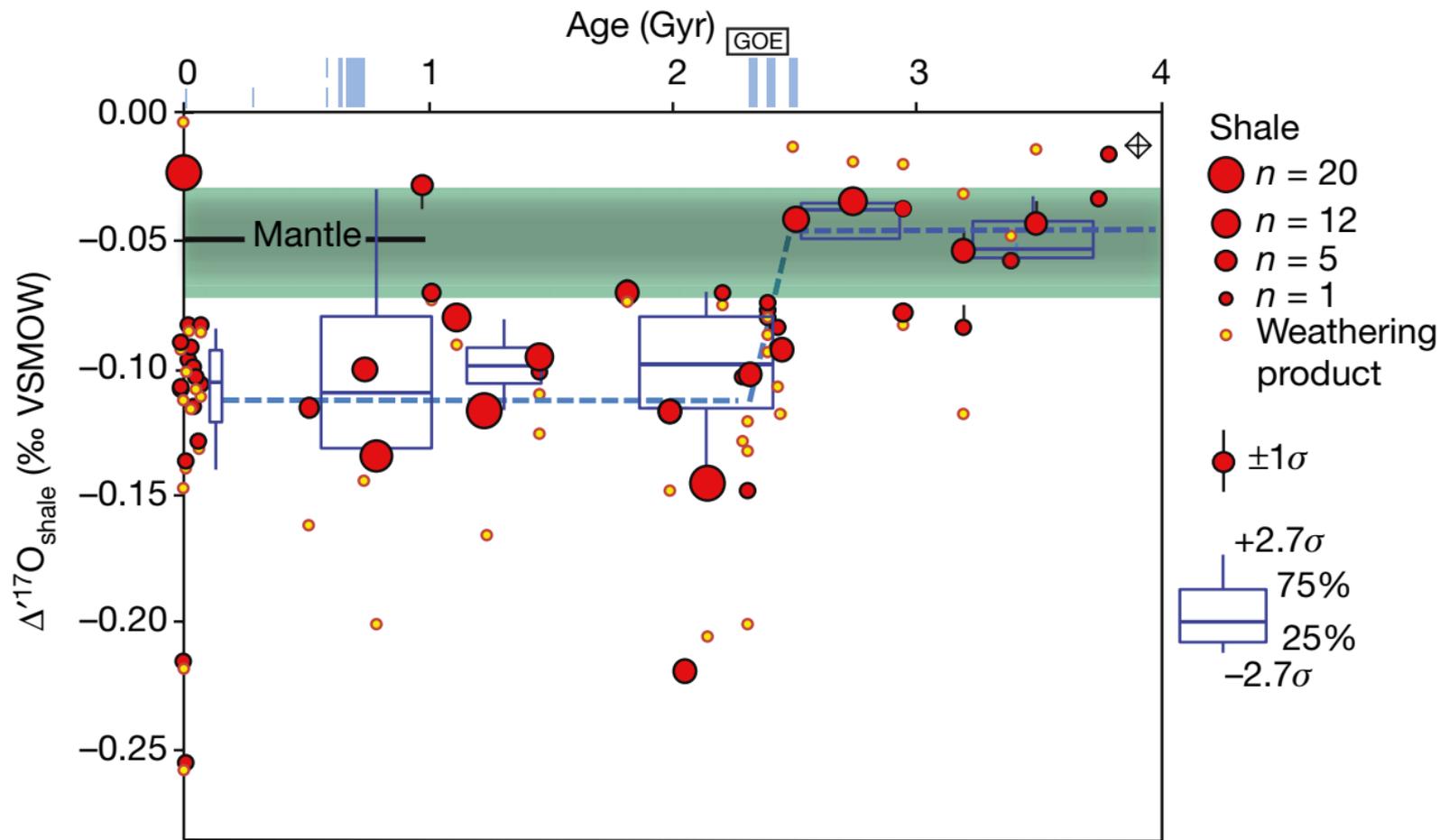


(Bindeman et al., Nature, 2018)

25亿年前后陆壳面积的变化

地质应用：岩石圈之古大陆面积

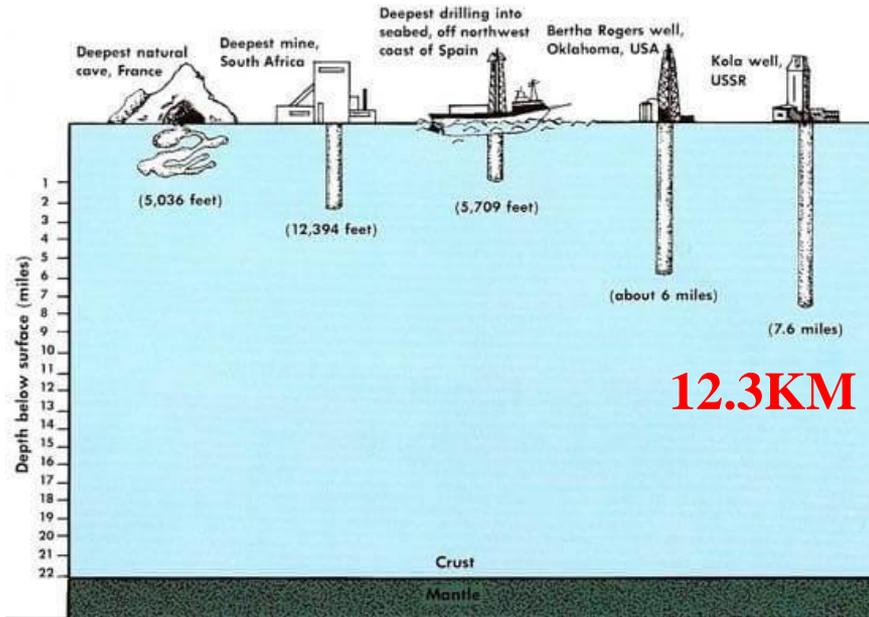
22到25亿年的陆地增生



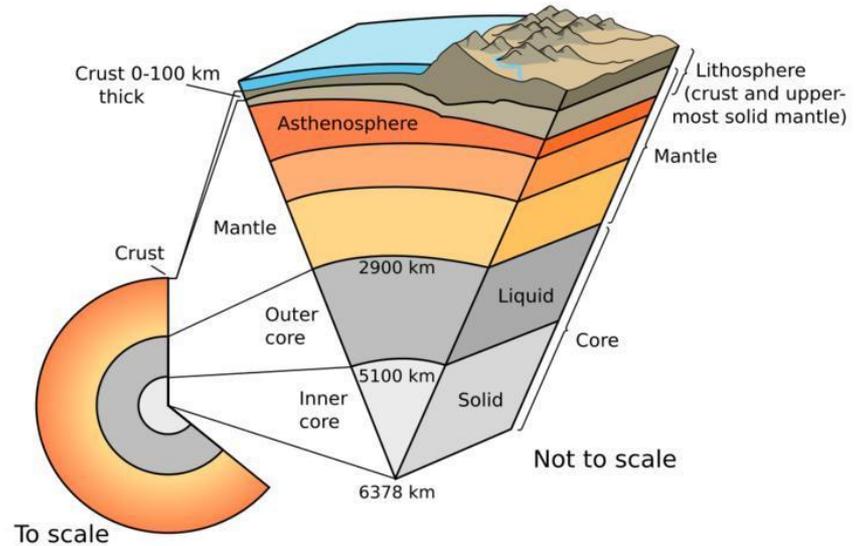
页岩中 $\Delta^{17}\text{O}$ 随时间的变化

(Bindeman et al., Nature, 2018)

地质应用：壳幔物质循环



(Credit: Rosie Research)

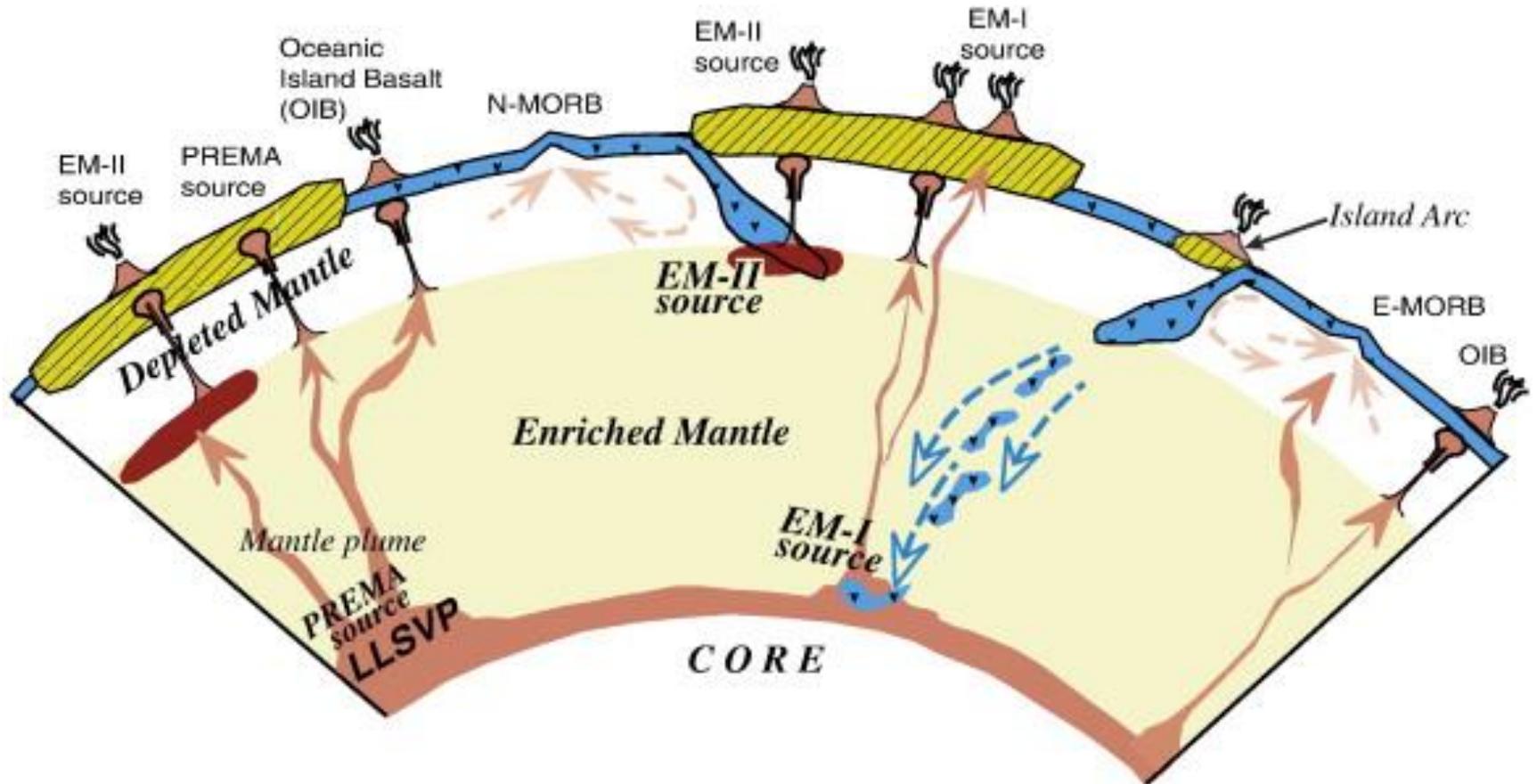


(Credit: Public domain)

世界上最深的钻井约为12.3Km，而陆壳的厚度可达50Km。地球的分层让我们很难直接获得地球深部的物质样品。

地质应用：壳幔物质循环

OIB提供了研究地球内部物质的直接样品

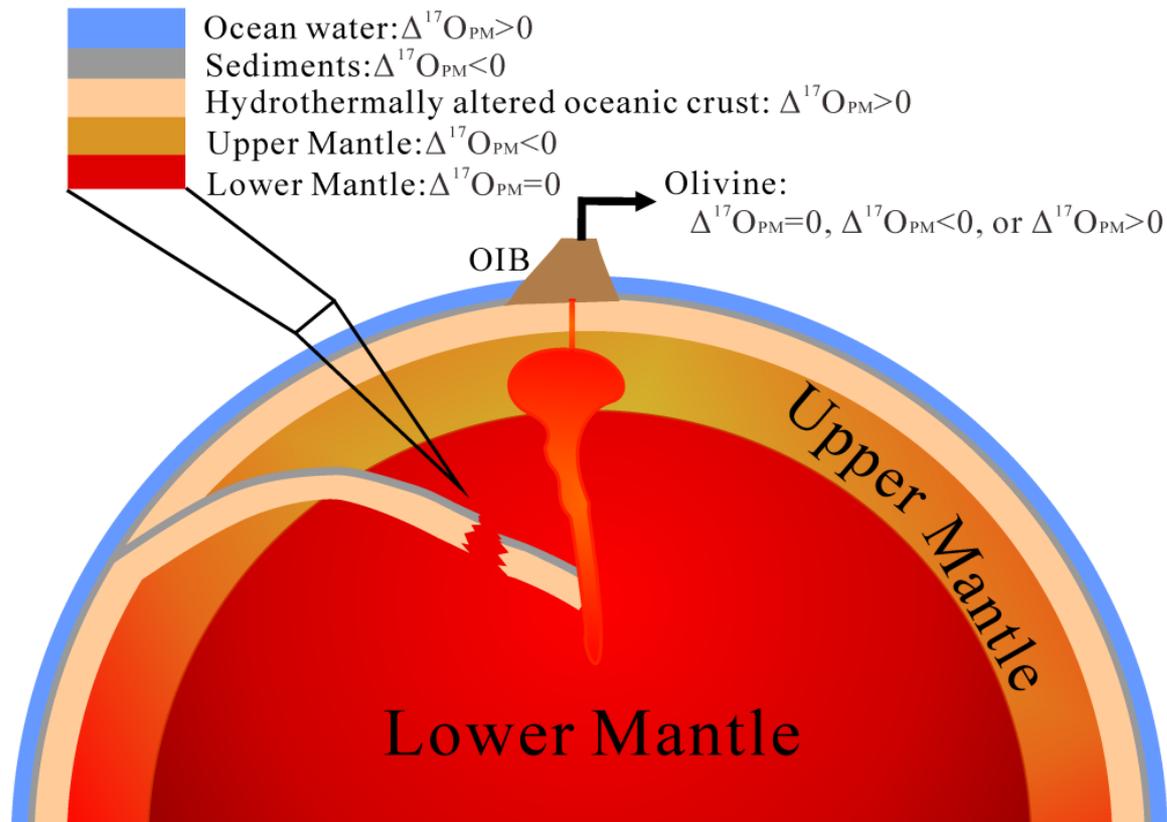


(Kuzmin et al., ESR, 2010)

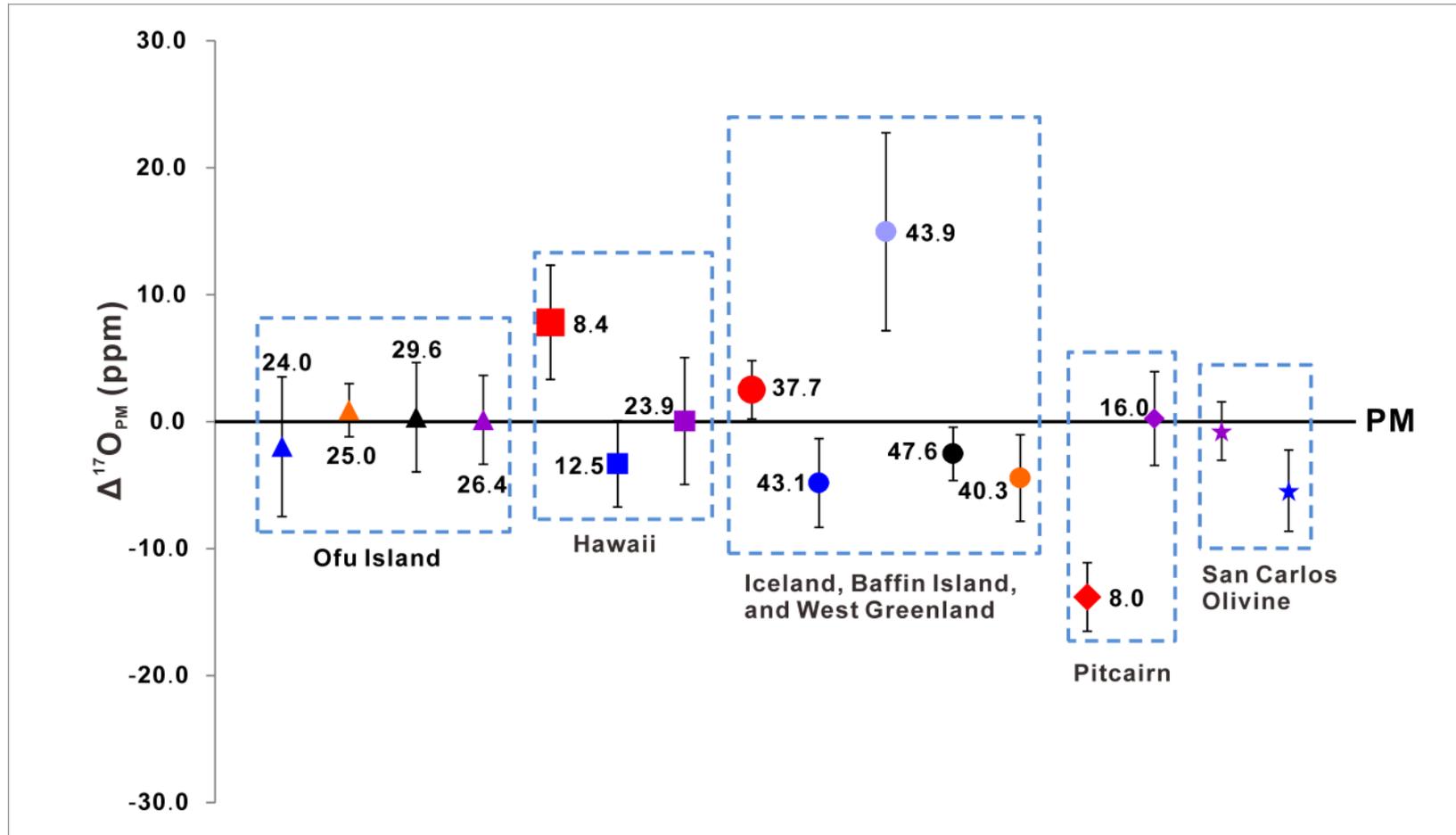
地质应用：壳幔物质循环

原理：循环洋壳可改变OIB地幔源区 $\Delta^{17}\text{O}$ 值。

优点：岩浆过程如部分熔融、分离结晶等不改变OIB的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值。

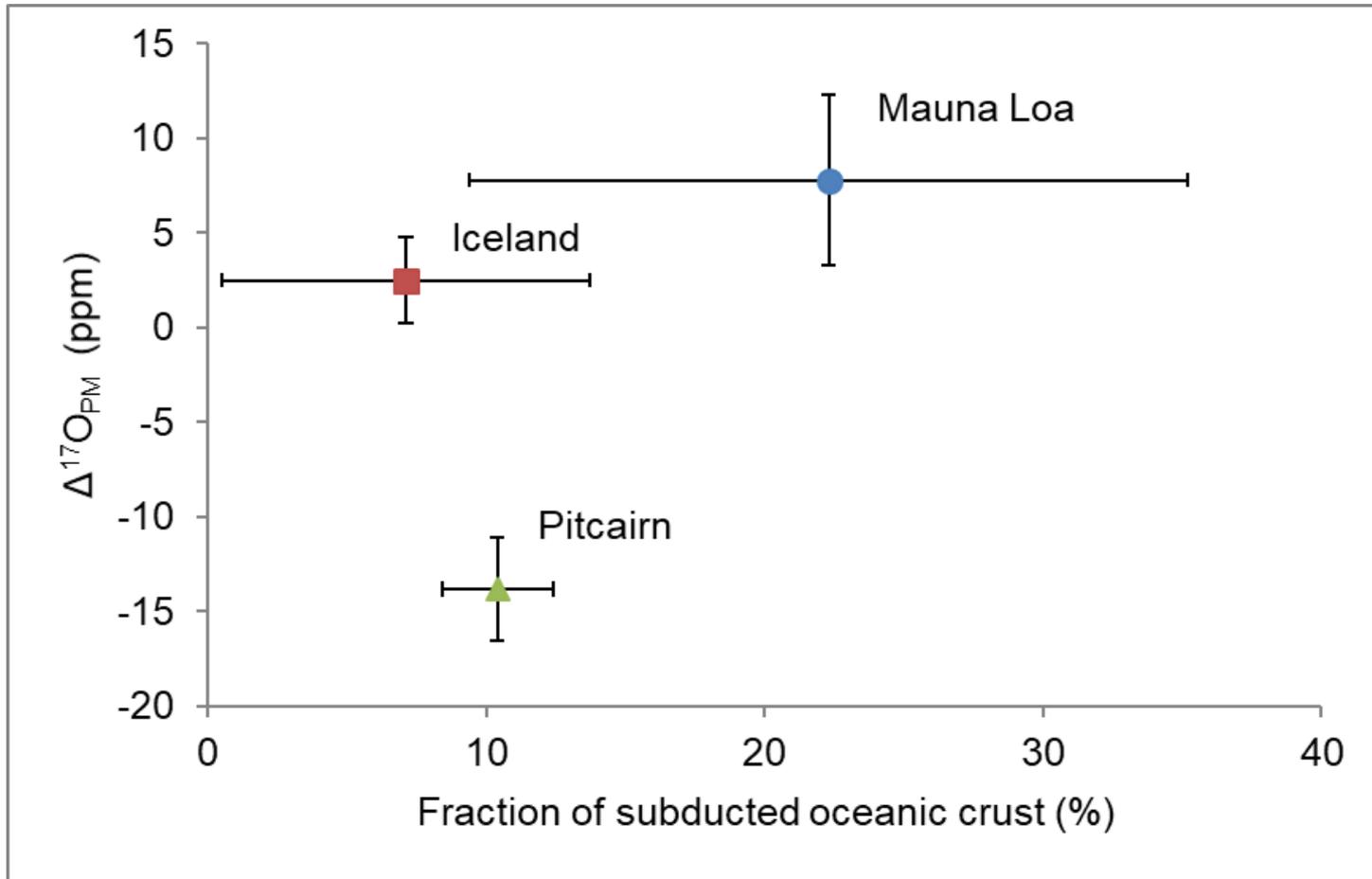


地质应用：壳幔物质循环



橄榄石中 $\Delta^{17}\text{O}$ 与 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值

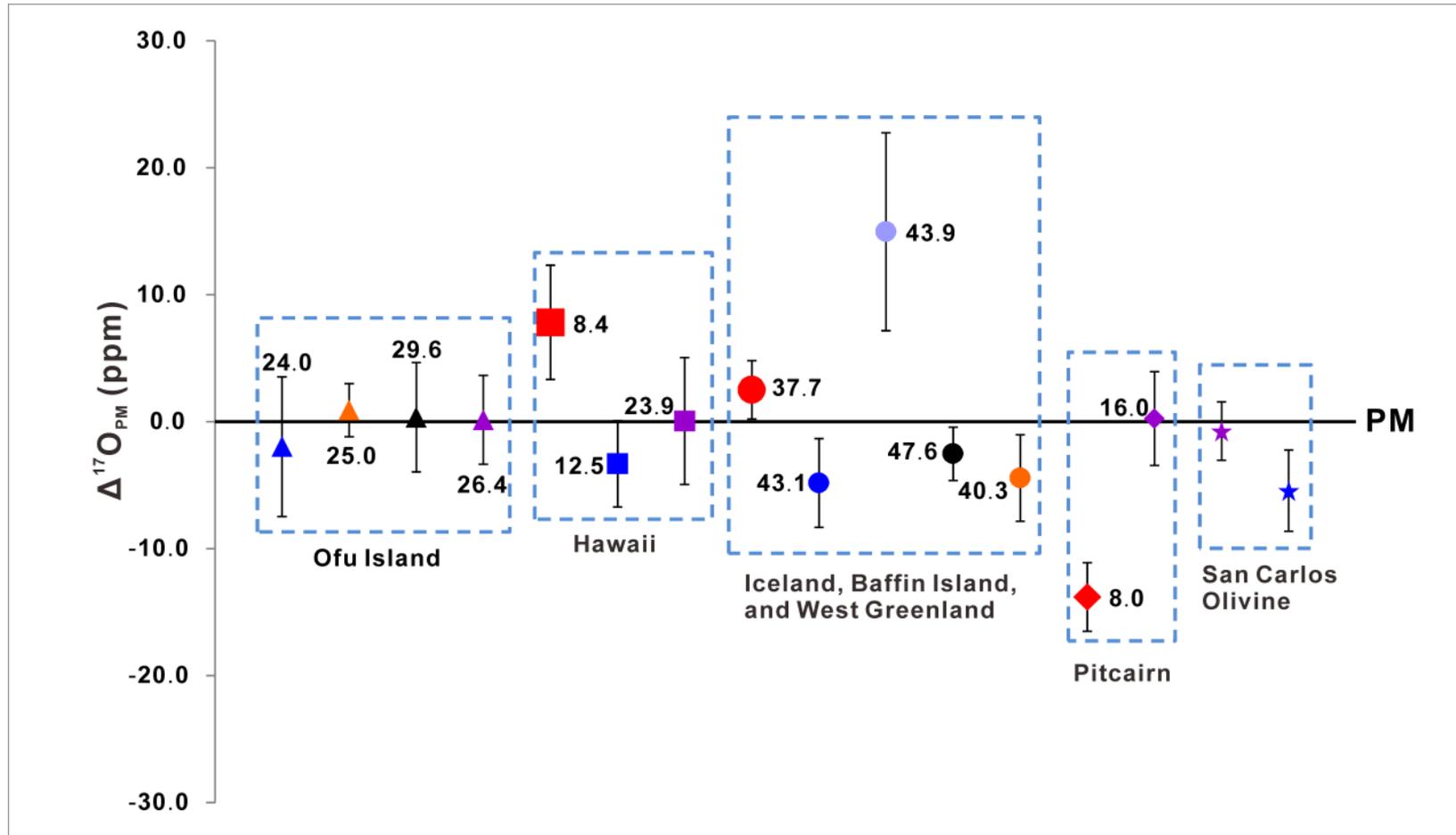
地质应用：壳幔物质循环



(Cao et al., AG, 2019)

橄榄石中 $\Delta^{17}O$ 值可用于估计OIB源区循环地壳加入的量

地质应用：壳幔物质循环



橄榄石中 $\Delta^{17}\text{O}$ 与 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值

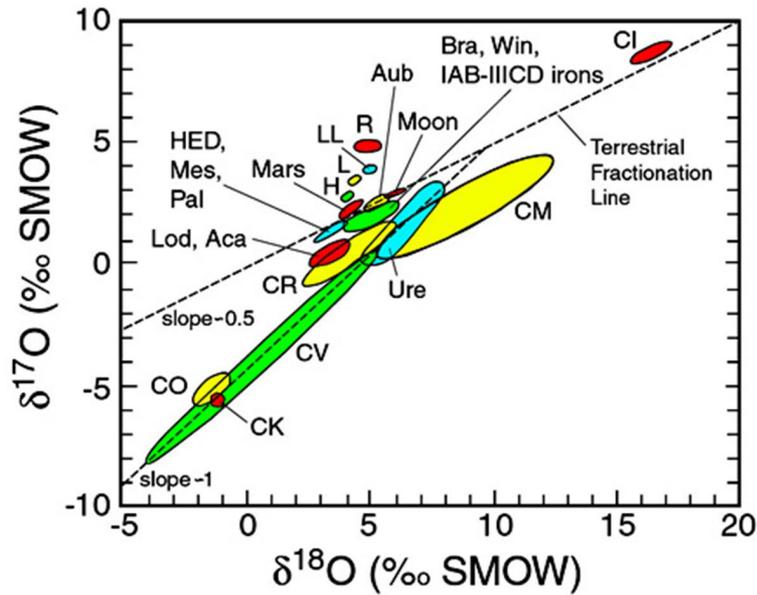
(Cao et al., AG, 2019)

地质应用：行星科学之地月系统

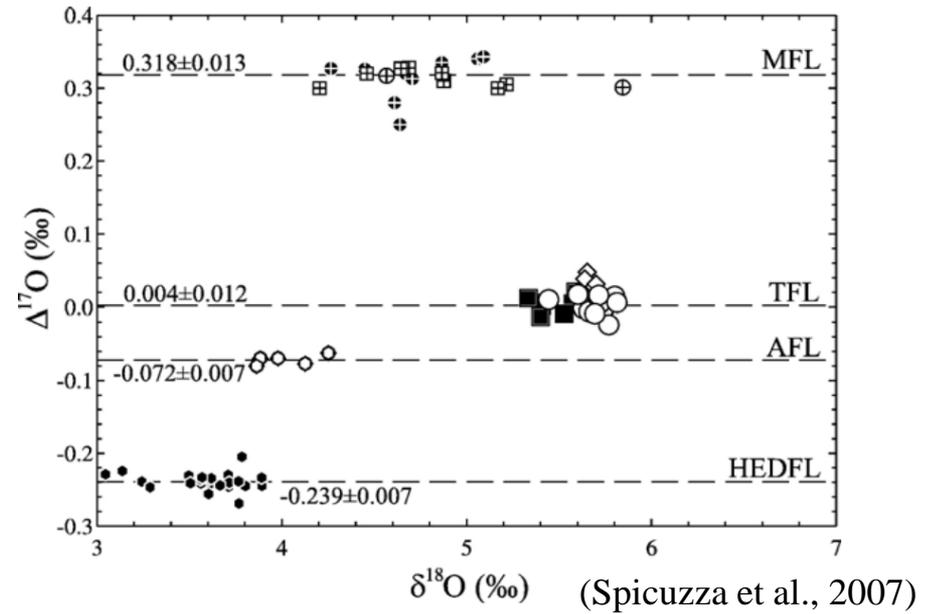
流行观点：大碰撞假说



地质应用：行星科学之地月系统



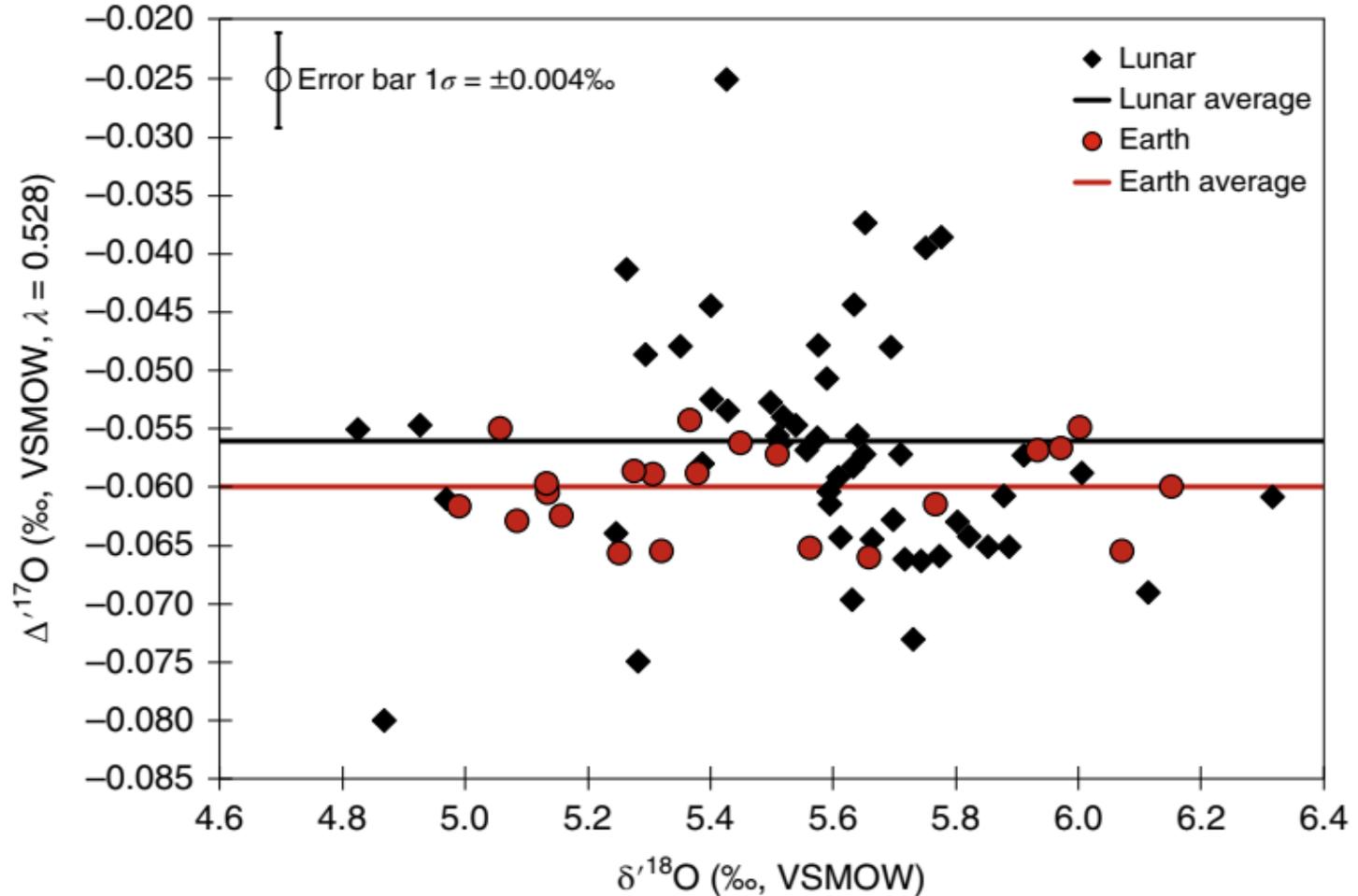
太阳系氧同位素分布



不同行星的氧同位素

地质应用：行星科学之地月系统

氧-17不同：后期加积、初始物质、或后期演化？



(Cano et al., 2020)

国内研究现状

与非质量依赖分馏分馏有关的氧-17异常:

李延河: 地科院矿产资源研究所:

耿 雷: 中国科学技术大学

林 莽: 中科院广州地化所

鲍惠铭团队: 南京大学

◦ ◦ ◦ ◦ ◦ ◦ ◦

与具体物理化学过程有关的微小氧-17异常:

程 海: 西安交通大学

庞洪喜: 南京大学

李姝宁: 北京大学

胡焕婷: 上海交通大学

刘耘团队: 中科院地化所

鲍惠铭团队: 南京大学

小结

- 由于地球绝大多数过程是质量依赖分馏，氧-17异常信号是一个很好的示踪剂。
- 水循环及水的氧同位素组成在很多应用中都非常关键。
- 精确的平衡及动力学的参氧同位素关系是以上应用的基石。
- 高精度的 ^{17}O 异常测试是以上应用的关键技术，技术的突破还可为微小 ^{17}O 异常的应用提供更广阔的空间。

氧同位素的分析测试

Table 4 Current status of analytical methods for triple oxygen isotope analysis of different compounds

Oxygen-bearing compound(s)	Analytical method(s)	Reference(s)
Solid		
Silicate, oxide, sulfate, phosphate	Fluorination using BrF ₅ or F ₂	Clayton & Mayeda 1963
Nitrate, perchlorate	Thermal decomposition	Bao & Gu 2004, Michalski et al. 2002
Carbonate	Acid digestion, direct CO ₂ + BrF ₅ fluorination	Clayton et al. 1984
	Acid digestion, CO ₂ -H ₂ O equilibrium + H ₂ O fluorination	Barkan & Luz 2012
	Acid digestion + methanation + H ₂ O fluorination	Passey et al. 2014
	Acid digestion + CO ₂ -O ₂ exchange over catalysts	Mahata et al. 2013
Organic matter	Not developed	Not available
Liquid		
H ₂ O	Fluorination by BrF ₅ in an Ni metal tube	Tanaka & Nakamura 2013
	Fluorination by CoF ₃ powder	Barkan & Luz 2005
Organic matter	Not developed	Not available
Gas		
O ₃	Decomposition to O ₂	Heidenreich & Thiemens 1983
CO ₂	See methods listed above for carbonate after acid digestion	
CO	Oxidization to CO ₂ , followed by BrF ₅ fluorination	Bhattacharya & Thiemens 1989
N ₂ O	Thermal decomposition with Au surface	Cliff & Thiemens 1994
H ₂ O	Condensation to liquid, followed by fluorination	See H ₂ O above
	Direct laser spectroscopy measurement	Berman et al. 2013, Steig et al. 2014
Organic volatiles	Not developed	Not available

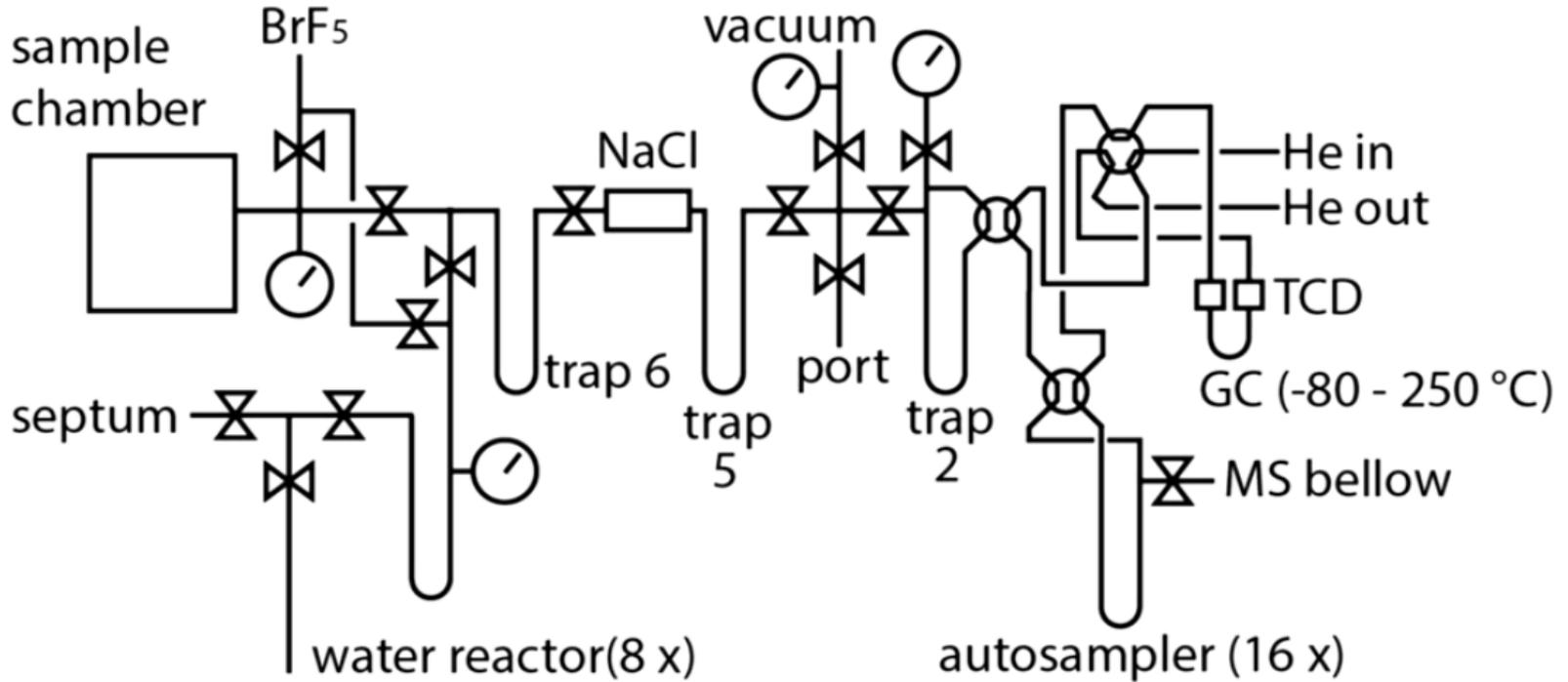
O₂ or H₂O
0.005‰

氧同位素的分析测试

Table 2
Results of oxygen isotope analyses.

Sample	Type	$\delta^{17}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (‰)	SD	SE	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (‰)	SD	SE	$\Delta^{17}\text{O}$ (ppm)	SD	SE	N
<i>Mantle xenoliths</i>											
SC	ol	2.69	0.08	0.01	5.28	0.16	0.03	-103	8	1	35
SC	opx	3.09	0.11	0.06	6.03	0.22	0.12	-103	20	10	3
SC	cpx	2.93	0.07	0.05	5.72	0.13	0.01	-95	7	5	2
SC	spl	2.23	0.11	0.06	4.39	0.22	0.11	-96	12	6	4
AA	gt	2.86	0.10	-	5.59	0.20	-	-97	6	-	1
MMa	ol	2.63	0.05	0.02	5.16	0.10	0.05	-100	14	7	4
Ava	ol	3.01	0.10	-	5.86	0.20	-	-98	4	-	1
MMe	ol	2.81	0.11	0.05	5.49	0.06	0.03	-98	6	3	4
Åh	ol	2.88	0.10	-	5.61	0.20	-	-98	9	-	1
Weighted average								-101	3		55
<i>Oceanic crust</i>											
MORB	glass	2.86	0.10	0.04	5.60	0.18	0.07	-100	14	6	6
Alt-OC	bulk	6.62	0.10	-	12.78	0.20	-	-140	10	-	1
<i>Continental crust</i>											
NBS-28	qz	5.06	0.11	0.03	9.75	0.20	0.06	-104	8	2	13
Dör	qz	6.19	0.08	0.03	11.96	0.17	0.06	-134	6	2	9
Chert	qz	17.54	0.10	0.06	33.75	0.21	0.10	-227	8	5	2
BIF	qz	9.58	0.08	0.04	18.47	0.15	0.08	-176	10	6	3
BIF	hed	8.26	0.10	-	15.97	0.20	-	-175	4	-	1
BIF	mt	5.40	0.10	-	10.49	0.10	-	-156	6	-	1
UWG-2	gt	3.06	0.07	0.03	5.99	0.13	0.06	-102	7	3	5
GT	plag	4.48	0.05	0.03	8.68	0.10	0.06	-110	5	3	2
GT	qz	5.43	0.05	0.03	10.47	0.10	0.06	-115	5	3	2
<i>Sponge spicules</i>											
Hex-Ros	SiO ₂	18.3	0.5	-	35.6	0.9	-	-400	70	-	1
Demo	SiO ₂	19.4	0.5	0.3	37.6	0.9	0.5	-310	70	40	2
Homo-Plak	SiO ₂	17.9	0.5	0.3	34.7	0.9	0.5	-370	70	40	2
Hex-Eup	SiO ₂	17.7	0.5	0.3	34.1	0.9	0.5	-230	70	40	2

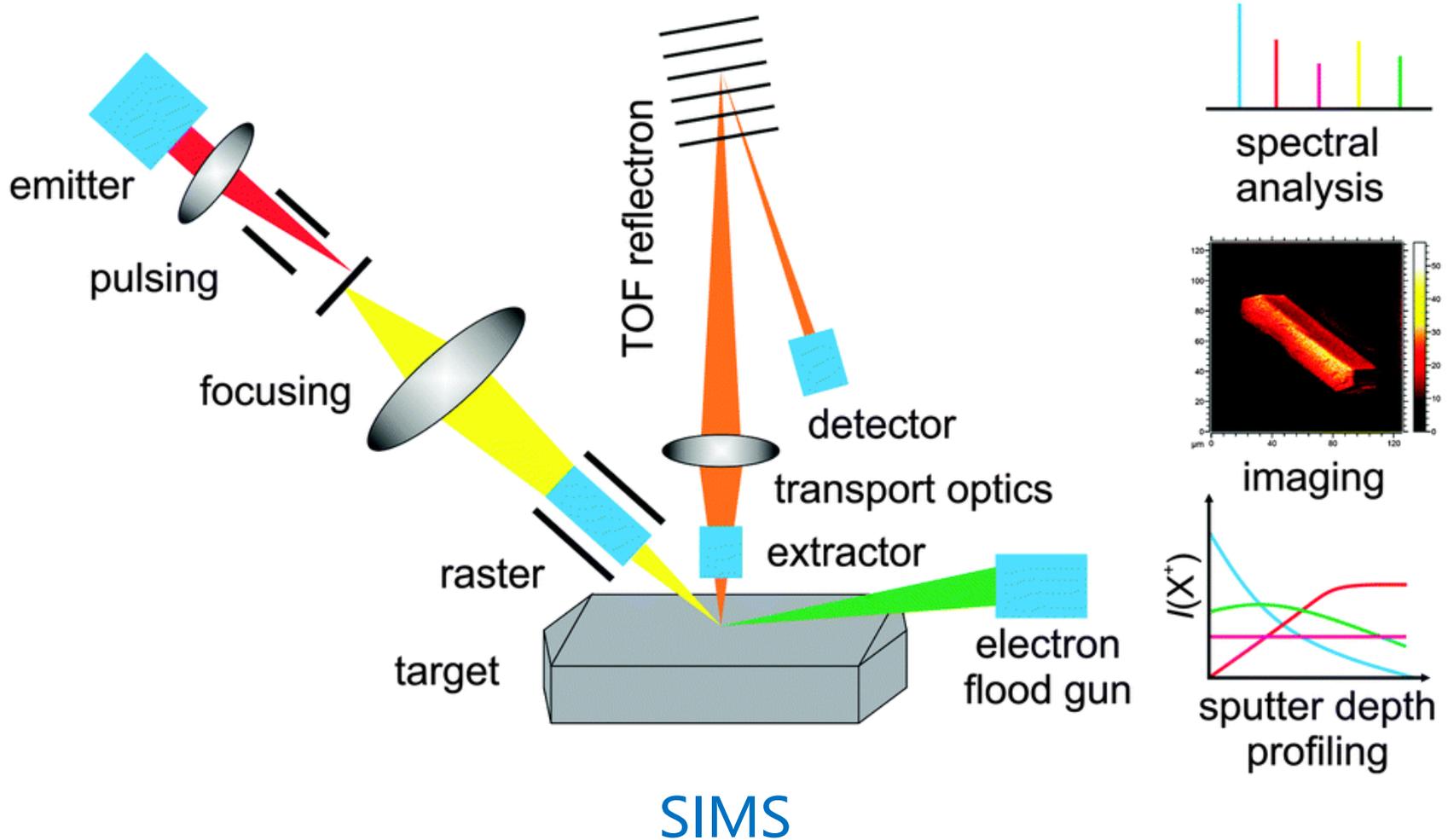
氧同位素的分析测试



(Pack et al., RCMS, 2016)

激光氟化真空线

氧同位素的分析测试



未来发展方向

➤ 太阳系¹⁷O异常的形成机制

氧-17是研究太阳系起源与演化的重要工具，但太阳系氧-17异常的形成机制还有很大争议。随着近年来行星科学的大热，其形成机制未来还会是一个研究热点。

➤ 非质量依赖分馏的起源

如果稳定同位素地球化学是一顶王冠的话，非质量依赖分馏的起源无疑是这顶王冠上的明珠。尽管一直有研究，但仍未有定论。

未来发展方向

➤ 微小¹⁷O异常的定义在业界还没有统一

水循环的研究者喜欢将参考线的斜率选为0.528，也有很多研究者采用0.5305。尽管对数据的最终解释不存在影响，但这会为不同体系的对比带来不便。

➤ 标准物质微小¹⁷O异常的标定

与其他稳定同位素领域相同，标准物质微小¹⁷O异常的测定非常关键。目前，除了VSMOW这一主标准物值微小¹⁷O异常定义为零外，其他副标准物质还没有通过不同实验室之间的相互标定。

➤ 对于古代海水氧同位素的组成及雨水线的假设

目前绝大多数应用都假设古代海水的组成及雨水线都与现今的类似或相同。这是一个未被证实的假设。如果这个假设被证明不合理的话，目前得到的很多结论都要重写。

未来发展方向

➤ 精确测定平衡及动力学的三氧同位素关系

微小 ^{17}O 异常的应用是基于精确的三氧同位素关系的。尽管有一些三氧同位素关系得到了很好的确定，但总体来说还是很缺乏的。尤其是动力学过程的三氧同位素关系。

➤ 对于非平衡过程分子机理的研究

如果某一非平衡过程分子机理不清楚的话，微小 ^{17}O 异常的测试结果是无法解释的。因为微小 ^{17}O 异常依赖于分子机理，如黄铁矿氧化成硫酸根的过程。这个方向上的研究是非常欠缺的。

➤ 复杂过程三氧同位素关系的研究

自然界的過程往往不是简单的平衡过程，数值模拟在研究这些复杂过程时非常关键。即使如有非常多研究的蒸发过程、降雨过程、及降雪过程，其三氧同位素关系的研究也还存在缺陷。

总结

相比于传统的 $\delta^{18}\text{O}$ 的方法，氧-17异常多了一个研究维度。因此，可以解决一些传统方法所不能解决的问题。目前它仍处于蓬勃发展阶段，新的应用正在层出不穷。在这一领域，还有很多未知、不足、与缺陷，但这也正是未来研究的方向。希望越来越多的青年才俊加入到这一领域中来。

谢谢大家