

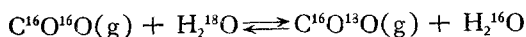
## 海水中的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值及其应用

李培泉 康兴伦  
(中国科学院海洋研究所)

氧是地球上最丰富的元素,自然界中的氧元素实际上是多个稳定同位素( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ )的混合物,它们的丰度相差很大, $^{18}\text{O}$ 占0.1995%, $^{16}\text{O}$ 占99.763%, $^{17}\text{O}$ 只占0.0375%。由于氧同位素丰度大,质量差也大,因此,可以测定 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的比值,并且通过比值的变了解水团的变化、来源、海水与河水的混合、古海水温度、冰川运动等问题。由于高精度质谱仪的出现,以氧同位素作示踪体的研究方法得到了广泛的发展,在地质勘探、煤矿和地下水开发等方面都有着广泛的用途。本文主要简述海水中氧同位素的分析方法、比值及其应用等有关问题。

### 一、海水氧同位素样品的采集和分析

将用于氧同位素分析的海水样品直接装在50—100ml磨口玻璃瓶中或安培瓶中,前者可用石蜡密封,后者可用喷灯密封,这时需注意样品不要被污染和蒸发,瓶中的空气一定要全部排除掉。目前氧同位素的通用分析方法主要是 $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 平衡法,它是以同位素的交换反应为基础而完成的,其反应式为:



通过 $\text{CO}_2$ 将水中的 $^{18}\text{O}$ 置换出来,然后用质谱仪测定交换前后的 $\text{CO}_2$ 的氧同位素比值,再通过参与反应的二组分( $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}_2$ )中的氧摩尔比 $\rho$ 和分馏系数 $\alpha$ (上述反应在 $25^\circ\text{C}$ 时分馏系数 $\alpha = 1.0412$ ),按Craig公式计算出与原始样品水平衡的 $\text{CO}_2$ 的氧同位素比值。

$$\delta^{18}\text{O} = \delta'^{18}\text{O} \frac{\alpha + \rho}{\rho} - \frac{\alpha}{\rho} \delta''^{18}\text{O}$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left( \frac{R_{\text{样}}}{R_{\text{标样}}} - 1 \right) \times 1000$$

$$\delta'^{18}\text{O} \frac{\alpha + \rho}{\rho} \text{ 为平衡后的 } \text{CO}_2$$

$$\frac{\alpha}{\rho} \delta''^{18}\text{O} \text{ 为平衡前的 } \text{CO}_2$$

$$\rho = \frac{\text{样品水中氧摩尔数}}{\text{充入 } \text{CO}_2 \text{ 中氧的摩尔数}}$$

$$= \frac{V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot d \cdot X / M_{\text{H}_2\text{O}}}{2V_{\text{CO}_2} \cdot P / R \cdot T}$$

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ 为样品水的体积; $V_{\text{CO}_2}$ 为充入 $\text{CO}_2$ 的体积; $d$ 为水的密度; $X$ 为样品水中氧的摩尔分数; $R$ 为气体常数; $P$ , $T$ 为压力和温度; $M$ 为水的质量。所用仪器为任一型号的同位素质谱仪,目前质量较好的是MAT-251型。

在测量工作中,用的标样是SMOW,即标准平均大洋水(Standard mean ocean water),它的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值为0‰。

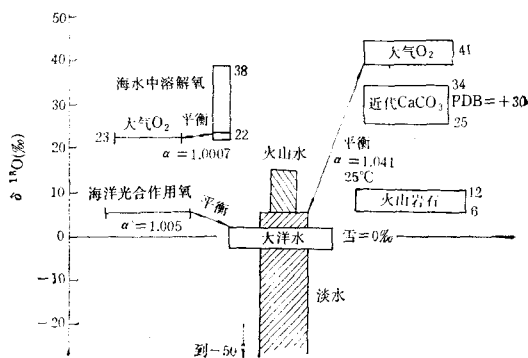


图1 氧同位素的天然分布(‰)

## 二、海水中的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值

从整体来看,海水是一个比较均匀的体系,许多溶解元素都均匀地分布在水中,海水中的  $^{18}\text{O}$  和  $^{16}\text{O}$  也是比较均匀的,为了比较起见,我们列举了氧同位素在自然界的分布,见图 1<sup>1)</sup>。从图中看出,海水中(指大洋水)的  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比值变化(用  $\delta^{18}\text{O}$  表示)较小,一般波动在  $-1$ — $+1\text{‰}$  之间。然而,对于受淡水、冰融水所影响的海水却变化较大。淡水的  $\delta^{18}\text{O}$  的变化可以从  $-1$  到  $-50\text{‰}$ 。

## 三、海水中的氧同位素( $\delta^{18}\text{O}$ )与盐度(S)深度(D)和温度(T)的关系

### (一) S—S—T—D 关系

实验发现,海水中的  $\delta^{18}\text{O}$  变化与盐度、温度

均有很好的相关性,尤其是与盐度的关系更为明显。图 2 是印度洋三个站位的  $\delta^{18}\text{O}$ 、T 和 S 随深度的变化。在 1500m 以上,  $\delta^{18}\text{O}$  和 S 的变化趋势非常相似;在 1000m 以上,  $\delta^{18}\text{O}$ 、S 均随着温度升高而增加。可以理解, T 升高,蒸发愈快, S 愈大;而 S 增加,  $\delta^{18}\text{O}$  也升高。因此,可以认为  $\delta$ —S 曲线与 T—S 曲线相似。但是  $\delta$ —S 与 T—S 的关系也不尽相同,两个不同水团的  $\delta$ —S 曲线的交叉点只能说明它们是盐度和同位素相似的水团,而不是温度相同的密度跃层;但是 T—S 图的交叉点则说明了它们是温度相同的等密度水团。

### (二) 海水中的 $\delta$ —S 变化曲线

在研究海洋过程中,海水中的  $\delta$ —S 关系是很有价值的,用图 3 表示。在大洋中,因 S 变化不大 ( $35\text{‰}$ ),故  $\delta^{18}\text{O}$  变化也很小,但是在 S 变

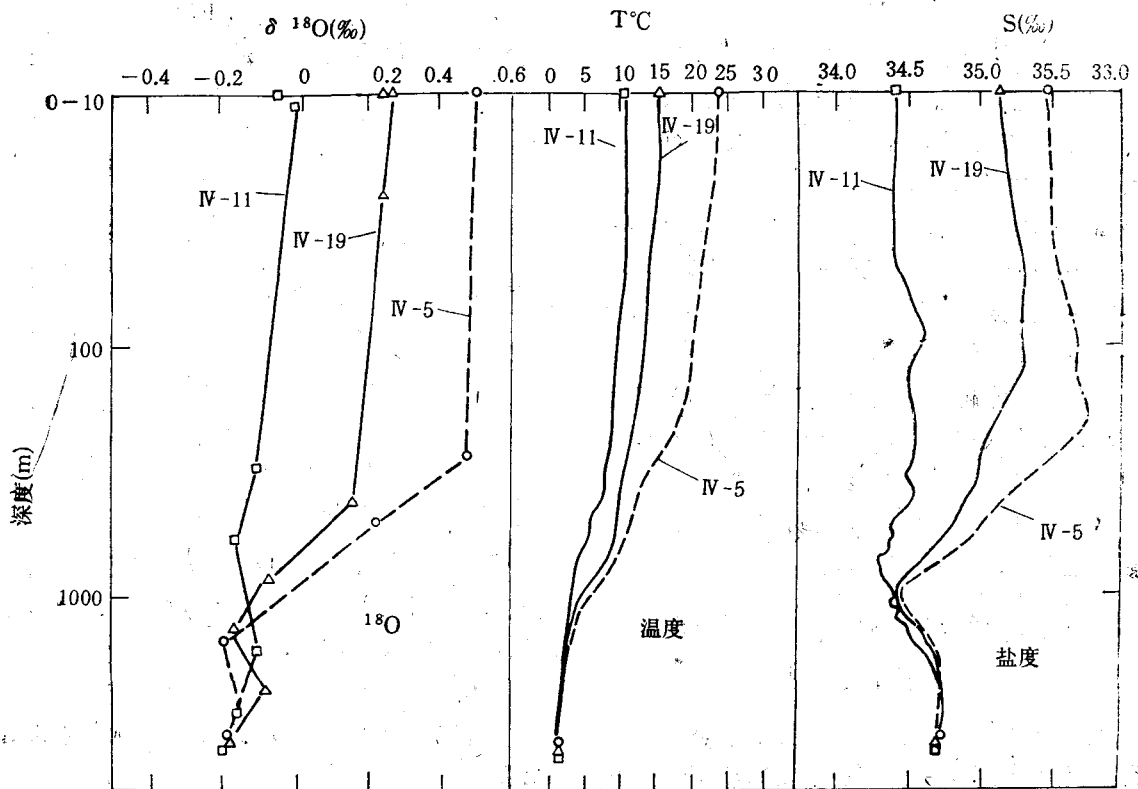
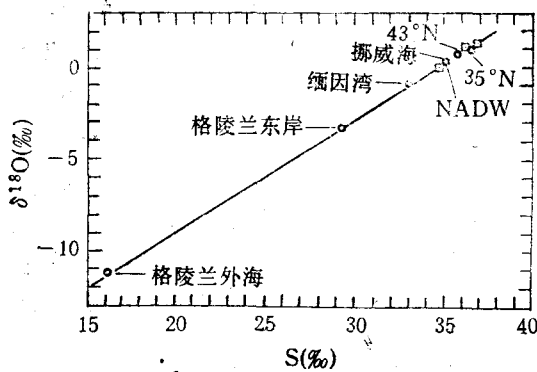


图 2 印度洋三个站位的  $\delta^{18}\text{O}$ 、T 和 S 随深度的变化

1) 本文绘图由任广法完成,在此表示感谢。

图3  $\delta$ -S关系

变化较大的近海区或河流、冰川影响区,其 $\delta^{18}\text{O}$ 变化就很明显。从图3看出, $\delta^{18}\text{O}$ 变化与S呈直线关系,其 $\delta^{18}\text{O}$ 变化可以从+2到-12‰。可以认为海水中S的变化是影响 $\delta^{18}\text{O}$ 变化的重要因素。

#### 四、蒸发、降水和冰融过程对 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响

蒸发过程强烈地影响着 $\delta^{18}\text{O}$ 的大小,蒸发时可以使 $^{16}\text{O}$ 优先富集在蒸气相中,尔后进入大气中,重同位素 $^{18}\text{O}$ 留在海水中,形成高盐水和高 $^{18}\text{O}$ 含量。例如在红海水中,盐度变化范围为36‰—41‰, $\delta^{18}\text{O}$ 为+0.6—+2‰;赤道区年降水量超过蒸发量,故 $\delta^{18}\text{O}$ 小;在信风区蒸发量超过降水量,故 $\delta^{18}\text{O}$ 为大;在极地区,降水量和大陆径流超过蒸发量,其 $\delta^{18}\text{O}$ 为小。相反,降水或者淡水和融冰水能使海水的S降低,它们本身含有较高的 $^{16}\text{O}$ ,因此可使 $\delta^{18}\text{O}$ 降低,由此可知,在大量降水的海区或者受河水和冰水影响的海区,其 $\delta^{18}\text{O}$ 值变低。

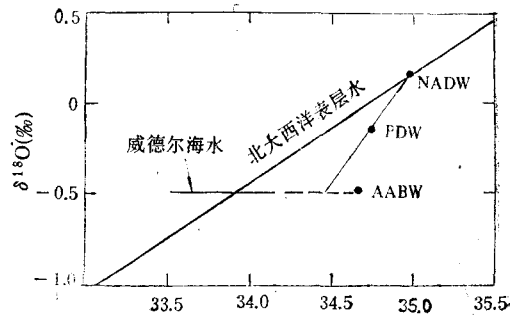
#### 五、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值在海洋学中的应用

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值的研究已经在许多领域中得到了应用,并且解决了许多重要的海洋学问题,下面仅举几个方面说明。

##### (一) 大洋深层水团的循环

大约至少有一半进入深洋的海水来自大西

洋北端的挪威海,这些水流入了大西洋,沿着非洲通入印度洋,最后到达太平洋。通向太平洋深层混合的北大西洋水在南极洋已重新被冷却,北大西洋海水样品的S为36‰,而 $\delta^{18}\text{O}$ 为+1‰,比值高于SMOW样品。格陵兰海水S=16‰, $\delta^{18}\text{O}$  = -11‰,所有北大西洋表层水(NASW)  $\delta$ -S曲线是一直线,表示它们是一个系统的海水,且与淡水混合得很好,对于取自3000m深的北大西洋深层水(NADW)  $\delta$ -S变化也落在与表层水相同的同一直线上。然而太平洋深层水和南极水却不同于NADW,它们并不落在一条直线上,如图4所示。由此得出:(1) NADW水几乎完全来自北大西洋的表层水,即深层水来自表层水的下沉;(2) 太平洋表层水的 $\delta$ -S曲线与太平洋深层水(PDW)不一致,表明它们的来源是不同的;(3) AABW落在WEDDELL海水的延伸线上,说明南极底层水与WEDDELL海水相似,PDW落在NADW和AABW的连线上(印度洋底层水也是如此),

图4 大洋中主要深层水(NADW, AABW, PDW)的 $\delta^{18}\text{O}$ -S关系

说明太平洋底层水和印度洋底层水是北大西洋底层水和南极底层水的混合产物。上述结论表明,在大西洋、印度洋和太平洋之间存在着一个深层环流。

##### (二) 利用 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值变化测定古海水温度

用氧同位素技术研究古海水温度是古气候研究中的一次重大进展,具有深远的科学意义。这种方法是根据达到同位素交换平衡的 $\text{Ca}_3\text{CO}_3$

(方解石或文石)和水中氧同位素组成的差异而确定的,这种差异是由  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  之间的同位素交换反应而产生的,即:

$1/3\text{CaC}^{16}\text{O}_3 + \text{H}_2^{18}\text{O} \rightleftharpoons 1/\text{CaC}^{18}\text{O}_3 + \text{H}_2^{16}\text{O}$   
同位素交换达到平衡时,  $^{18}\text{O}$  富集在方解石中,其  $\delta^{18}\text{O}$  为 28.6‰ (设海水为  $\delta^{18}\text{O}$  零),方解石—水体系的分馏系数  $\alpha = 1.0286(25^\circ\text{C})$ ,因  $\alpha$  与温度 ( $t$ ) 有关,故与水平衡的方解石中氧的同位素组成也是  $t$  的函数,其经验式为:

$$t = 16.9 - 4.2\delta^{18}\text{O} + 0.13(\delta^{18}\text{O})^2$$

Emiliani 根据加勒比海和赤道大西洋岩芯分离的浮游有孔虫的  $\delta^{18}\text{O}$  变化,代入上述经验式,求出了古温度的变化,结果表明:在过去 400000a 之内,经历了八次主要的气候循环变化。

### (三) 用 $\delta$ -S 模式研究北极及其近区海水的组成和变化

在北极及其近海区,海水主要由三个组分组成:即,海水 ( $S = 34.5\text{‰}$ ,  $\delta = 0.7\text{‰}$ ); 大陆淡水 ( $\delta = -15 \sim -18\text{‰}$ ,  $S = 0\text{‰}$ ); 海冰融水 ( $S = 5.9 \sim 9.3\text{‰}$ )。而大陆水既可以是冰山融水 ( $\delta = -17 \sim -22\text{‰}$ ,  $S = 0\text{‰}$ ),也可以是大陆排水,或者两者并有。在近岸水中上述每一个组分的贡献可以用下述方程表示 (设大陆水  $S = 0\text{‰}$ ):

$$f_{\text{海水}} = \frac{S_{\text{样品}} + A(\delta^{18}\text{O}_{\text{样品}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{大陆水}})}{S_{\text{海水}} + A(\delta^{18}\text{O}_{\text{海水}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{大陆水}})}$$

$$f_{\text{海冰融水}} = \frac{S_{\text{样品}} + B(\delta^{18}\text{O}_{\text{样品}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{大陆水}})}{S_{\text{海冰融水}} + B(\delta^{18}\text{O}_{\text{海冰融水}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{大陆水}})}$$

$$A = \frac{-(S_{\text{海冰融水}})}{\delta^{18}\text{O}_{\text{海冰融水}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{大陆水}}}$$

$$B = \frac{-(S_{\text{海水}})}{(\delta^{18}\text{O}_{\text{海水}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{大陆水}})}$$

$f$  代表组分所占的比例。用上述方程式求出的组分比与实际情况是很符合的,根据以上公式,我们可以应用同位素技术来研究极区成分的组成及变化。F. C. Tan 等人 (1980) 利用同位素技术研究了加拿大东部北极区的海冰融水和大气降水的贡献,他们发现海冰融水/大气降水

为 4.7,海冰融水可以渗透至 50—140m,海冰厚度在 0.5—4.5m 之间,平均为 1.5m,这些研究结果与分析冰柱所得的结果很一致。另外在 F. C. Tan 等人的其它研究中,也是应用同位素技术弄清了穿过极地的漂流海流——东格陵兰海流的表层海水有过量的碱度不只是由于海冰的融化造成的,海冰融化对过量碱度的贡献最大只占 25% (112Meg/kg)。因此,他们确定,该海区过量碱度存在的主要原因是由于有高碱性的河水注入北极洋。这时他们应用了如下公式计算海冰融水的浓度。

$$f_{\text{Si}} = \frac{\delta - (AS + B)}{\delta' - (AS' + B)}$$

式中,  $f_{\text{Si}}$ ——海水起源的特定深度的水组分;  
 $\delta, S$ ——在上述深度的  $^{18}\text{O}$  和盐度;  $\delta', S'$ ——海冰的  $^{18}\text{O}$  和盐度; A, B 为深水  $\text{S}^{18}\text{O}$ -S 回归线的斜率和截距。

### (四) 鉴定不同特点的水团

1987 年,我们在西太平洋海域通过测定海水  $\delta^{18}\text{O}$  的变化,发现在  $5^\circ \sim 25^\circ\text{N}$ ,  $120^\circ \sim 140^\circ\text{E}$  范围内有 4 个不同的水团。说明这一海区海水的来源或者对海水的影响因素(蒸发、降水等)是不同的。

综上所述,可以看出,海洋中氧同位素的研究以及同位素技术的应用,将在促进和加强海洋学研究中起重要作用。由于这一方法具有很高的灵敏度和精确度,它有可能解决海洋学中目前尚不能解决的问题。

### 主要参考文献

- [1] Bedard, P., Hillaire-Marcel, C. and P. Page, 1981. Modelling of freshwater inputs in Baffin Bay and Canadian Arctic Coastal Waters. *Mature* 293 (5830):287—289.
- [2] Jochen Hoefs edited, 1980. Stable Isotope Geochemistry. 1—208.
- [3] Tan, F. C., D. Dyrssen, P. M. Strain, 1983. Sea-ice meltwater and excess alkalinity in the East Greenland current. *Oceanologica Acta* 6(3):263—288.