

氧同位素两个标准 SMOW 与 PDB 间的换算问题

罗维均*

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

氧同位素指标是目前洞穴次生化学沉积物等地质档案中研究比较成熟的环境替代指标之一, 并在重建古气候方面取得了极其重要的成果^[e.g.1~3]。众所周知, 为了使用方便, 当前科学家们所用的氧同位素数据均为相对值, 也即所测真实值与某一标准的比值。一般定义同位素比值 R 为某一元素的重同位素原子丰度与轻同位素原子丰度之比, 但由于测定同位素比值的仪器 (MS) 中存在分馏以及一般处理的同位素比值微小, 使得 R 极难测准, 因此实际工作中是采用相对测量法, 即将待测样品 (S_a) 的同位素比值 R_{S_a} 与某标准物质 (S_t) 的同位素比值 R_{S_t} 做比较, 其结果称为 δ 值:

$$\delta(\text{‰}) = (R_{S_a} / R_{S_t} - 1) \times 1000 \quad (1)$$

公式 (1) 表明, δ 值的大小与所采用的标准有关, 所以选用的标准不同, 所得同位素值就会存在差异。目前国际通用的同位素标准是由国际原子能机构 (IAEA) 和美国国家标准局 (NBS) (最近改名为国家标准和技术研究所 (NIST)) 颁布的。一般氧同位素分析结果均以 SMOW (Standard Mean Ocean Water) 标准报道, 但是在与古温度有关的碳酸盐样品氧同位素分析中, 习惯采用 PDB (Pee Dee Belemnite) 标准^[4], 于是在实际研究中就会经常碰到两者之间的相互转换问题。

然而, 对两者之间的相互转换, 笔者最近在研究中发现存在一个极大的问题 (可能是错误), 对于 SMOW 向 PDB 的换算关系, 几乎所有的文献都是一致或者相近的 (存在的差异都是在截距上), 如 Coplen 等人^[5~10]得出的是:

$$\delta^{18}O_{SMOW}(\text{‰}) = 1.03091\delta^{18}O_{PDB} + 30.91 \quad (2)$$

其他的有所差异, 不过都很接近, 分别为:

$$\delta^{18}O_{SMOW}(\text{‰}) = 1.03037\delta^{18}O_{PDB} + 30.37^{[11]} \quad (3)$$

$$\delta^{18}O_{SMOW}(\text{‰}) = 1.03092\delta^{18}O_{PDB} + 30.92^{[12]} \quad (4)$$

$$\delta^{18}O_{SMOW}(\text{‰}) = 1.03086\delta^{18}O_{PDB} + 30.86^{[13~14]} \quad (5)$$

可是, 对于从 PDB 向 SMOW 标准转换时, 不同文献之间差异却很大 (也都主要是在截距上), 如:

$$\delta^{18}O_{PDB}(\text{‰}) = 0.97002\delta^{18}O_{SMOW} - 21.98^{[4,17]} \quad (6)$$

而其他的如:

$$\delta^{18}O_{PDB}(\text{‰}) = 0.97006\delta^{18}O_{SMOW} - 29.94^{[10,13]} \quad (7)$$

根据公式 (2) 反推非常容易得从 PDB 向 SMOW 标准转换所得的公式中的截距应该是 29.98, 与上述公式 (7) 的比较相近, 为什么与公式 (6) 的差异如此大呢? 这其中至少有一个是错

写作日期: 2005-6-25

发表日期: 2009-7-13

作者简介: 罗维均(1978—), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事喀斯特洞穴监测和表生地球化学研究, Email: wjlw2004@yahoo.com.cn, Tel: 0851-5891351

误的。为了方便大家今后不出现“低级错误”，笔者做了一些简单的基本计算来验证孰是孰非：

综合文献^[9,13,15,16]等的结果可得，以上两个标准SMOW和PDB的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 分别约为 2005.2×10^{-6} 和 2067.2×10^{-6} ，于是我们假设某一待测样品的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 为 $m \times 10^{-6}$ ，因此根据公式（1）有（ 10^{-6} 均约去）：

$$\delta^{18}O_{SMOW}(\text{‰}) = (m / 2005.2 - 1) \times 1000 \quad (8)$$

$$\delta^{18}O_{PDB}(\text{‰}) = (m / 2067.2 - 1) \times 1000 \quad (9)$$

由（8）得

$$m = 2005.2[\delta^{18}O_{SMOW}(\text{‰}) / 1000 + 1] \quad (10)$$

于是将（10）带入（9）并整理得

$$\delta^{18}O_{PDB}(\text{‰}) = 0.97001\delta^{18}O_{SMOW} - 29.99 \quad (11)$$

同理，将（9）中的 m 带进（8）可得

$$\delta^{18}O_{SMOW}(\text{‰}) = 1.03092\delta^{18}O_{PDB} + 30.92 \quad (12)$$

以上所得两个公式（11）和（12）分别与公式（7）和公式（2）、（3）、（4）、（5）相近，但是与公式（6）存在极大差异。存在较小差异的原因可能是因为文献提供的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值是个大概数字所致，但是像公式（6）中如此大的差异则极有可能就是计算错误或者错误引用其他成果等原因造成。

综上所述，郑永飞等^[4,17]错误地引用了Coplen等^[5]的结果，而与公式（11）和（12）相等或相近的都是正确的，可以放心引用。因此，笔者在此提醒大家引用文献时须谨慎。

参考文献

- [1] Gascoyne M. Palaeoclimate determination from cave calcite deposits[J]. Quaternary Science Reviews, 1992, 11(6): 609-632.
- [2] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, et al. The Holocene Asian Monsoon: Links to Solar Changes and North Atlantic Climate[J]. Science, 2005, 308: 854-857.
- [3] Dykoski C A, Edwards R L, Cheng H, et al. A high-resolution, absolute-dated A high-resolution, absolute-dated Holocene and deglacial Asian monsoon record from Dongge Cave, China[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 233: 71-86.
- [4] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 科学出版社, 2000: 7.
- [5] Coplen T B, Kendall C, Hopple J. Comparison of stable isotope reference samples[J]. Nature, 1983, 302: 236-238.
- [6] <http://www.geology.ucdavis.edu/~gel281/F04/discussion/iso.html>[OL].
- [7] <http://epswww.unm.edu/facstaff/zsharp/bio2.htm>[OL].
- [8] Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry[M]. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004: 55.
- [9] Hoefs S. Einführung in die massenspektrometrische Isotopenanalyse[C]. Einführung in die Geochemie stabiler Isotope, Praktikum zur Vorlesung, 1997 (in German).
- [10] http://www.mineral.tu-freiberg.de/geochemie/labors/isgeochem_o2[OL].

- [11] Craig H. The measurement of oxygen isotope paleotemperatures, in Tongiorgi, E., ed., Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures[C], Spoleto: Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologica Nucleare, Pisa, 1965: 161-182.
- [12] <http://www.geo.utexas.edu/faculty/stern/PDB%20to%20SMOW.htm>[OL].
- [13] <http://talc.geo.umn.edu/courses/2303/notes/Notes12/notes12>[OL].
- [14] Nafi M, Fei Q, Yang X H. Type of Sandstone and Source of Carbonate Cement in the Kongdian Formation (Upper Part), South Slope of the Dongying Depression, East China[J]. Journal of Applied Sciences, 2004, 4(2): 235-241.
- [15] Baertschi P. Absolute ^{18}O content of standard mean ocean water[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1976, 31(3): 341-344.
- [16] Hayes J M. An introduction to isotopic measurements and terminology[J]. Spectra, 1982, 8: 3-8.
- [17] http://www.yctws.net/kepu_st2.htm[OL].