

高等学校教材

同位素水文地质概论

王恒纯 主编



地质出版社

地质学基础

同位素水文地质概论

地质部地质研究所



地质出版社

高等学校教材

同位素水文地质概论

王恒纯 主编

地质出版社

内 容 提 要

本书阐述了有关同位素的基本知识,同位素分馏基本理论,放射性同位素衰变理论,天然水中同位素组成、分馏机理及其时空演化规律,环境同位素方法和人工同位素示踪方法的原理及其在水文地质中的应用等。

本书内容简要,概念明确,重点突出,理论结合实际。除作为高等地质院校教材外,还可供水利、矿业、环境、地理等专业学生学习之用,也可供地质、水利、矿业等各部门从事水文地质工作的专业人员参考。

※ ※ ※

本书由张人权主审,经地质矿产部水文地质课程教学指导委员会于1989年9月召开的主任、副主任会议审批通过,同意作为高等学校教材出版。

※ ※ ※

高等学校教材
同位素水文地质概论
王恒纯 主编

责任编辑:屠湧泉

地质出版社出版

(北京和平里)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所发行

开本: 787×1092¹/₁₆ 印张: 12.5 字数: 290000

1991年8月北京第一版·1991年8月北京第一次印刷

印数: 1—2500册 定价: 3.65元

ISBN 7-116-00861-6/P·736

前 言

同位素水文地质学是本世纪60年代发展起来的一门新兴学科。同位素方法为研究地下水提供了一种新的有效手段,它有助于从宏观上和微观上阐明水文地质过程的机理。目前,同位素方法在水文地质的各个领域得到了广泛应用,并取得了良好效果。应用同位素理论与方法可解决许多水文地质问题,如测定地下水年龄,研究地下水的起源、形成与分布,示踪地下水运动,测定水文地质参数,研究地下水化学组分的来源及形成机理,测定深成地下水温度等。为了适应现代水文地质工作的需要,有效地开展同位素水文地质工作和正确地进行成果解释,水文地质人员必须具有必要的同位素水文地质理论知识,熟悉有关工作方法。

本书是根据地质矿产部水文地质课程指导委员会主任委员会议(1989)的决定,为高等地质院校水文地质与工程地质专业编写的教材。全书共分四篇。绪论部分主要介绍同位素水文地质学的任务、研究内容和发展概况,使学生对学习本课程有初步了解。第一篇(1—3章)为同位素地球化学基本知识,着重阐述同位素基本知识,同位素分馏和放射性衰变的基本原理。第二篇(4—6章)为环境同位素水文地球化学,主要介绍目前研究程度较高实际应用较广的一些环境同位素(^2H 、 ^{18}O 、 ^{13}C 、 ^{34}S 及 ^3H 、 ^{14}C)的一般地球化学性质及其在天然水中的含量和分布特征。第三篇(7—12章)为环境同位素方法在水文地质中的应用,分别介绍测定地下水年龄的同位素数学物理模型, ^3H 法和 ^{14}C 法测定地下水年龄,同位素测温法及应用环境同位素研究地下水起源、地下水形成、运动及分布,研究热水、油气、咸水的成因等的方法原理和应用实例,同位素测试技术和取样方法。第四篇(13章)为人工放射性同位素示踪技术,分别阐述各种方法的基本原理及其应用实例。

本书由王恒纯主编。第二、十、十一章由孙杉执笔,第四、五、六章由尹观执笔,第十三章由王佩仪执笔,绪论和其余各章由王恒纯执笔。书稿承蒙张人权教授细心审阅并提出许多宝贵的修改意见和建议,各院校有关同志协助绘图和清抄原稿,作者在此深表谢意。由于编者水平有限,书中难免有错,敬希指正。

编 者

1990.7.

目 录

绪 论	1
一、同位素水文地质学的任务和内容	1
二、同位素水文地质学发展概况	3
第一篇 同位素的基本概念及理论基础	
第一章 同位素的基本概念	5
第一节 同 位 素	5
第二节 同位素分类	6
一、稳定同位素与放射性同位素	6
二、天然同位素与人工同位素	6
三、环境同位素与人工施放同位素	6
第三节 同位素组成及表示方法	6
一、同位素丰度	7
二、 R 值	7
三、 δ 值	7
第四节 同位素效应	8
一、同位素分子	8
二、同位素分子的物理-化学性质	8
三、同位素效应	10
第二章 同位素分馏的基本原理	11
第一节 同位素分馏的概念	11
第二节 同位素交换反应	12
一、同位素交换反应平衡常数 (K) 与分馏系数 (α) 的关系	12
二、分馏系数 (α) 与 δ 值及 ϵ 值的关系	14
三、分馏系数 (α) 与温度 (T) 的关系	14
四、分馏系数 (α) 与含盐度的关系	16
第三节 蒸发凝结过程中的氢氧同位素分馏	16
一、封闭系统的平衡蒸发过程	18
二、瑞利条件下的平衡蒸发	19
三、瑞利条件下的凝结过程	20
四、不平衡开启蒸发	21
第四节 同位素动力分馏	25
第三章 放射性衰变基本原理	27
第一节 放射性衰变	27
一、放射性	27
二、放射性衰变	27

第二节 放射性衰变类型	27
一、 α 衰变	27
二、 β 衰变	28
三、 γ 衰变	29
四、电子俘获	29
五、核裂变	30
第三节 放射性衰变规律	30
一、放射性衰变基本定律	30
二、单衰变稳定子核的增长	31
三、连续衰变规律及放射性平衡	32
第四节 放射性系列	34
第五节 放射性单位	36
一、放射性活度单位	36
二、放射性浓度单位	36

第二篇 环境同位素水文地球化学

第四章 氢氧稳定同位素	37
第一节 概述	37
一、氢氧的主要地球化学性质	37
二、物质中氢氧同位素组成表示方法和标准	38
第二节 氢氧同位素分馏	39
一、蒸发凝结过程中的氢氧同位素分馏	39
二、同位素交换反应	40
第三节 天然水的氢氧同位素组成及分布特征	44
一、海洋水	44
二、大气降水	46
三、河水及湖泊水	54
四、地下水	55
第五章 碳硫稳定同位素	58
第一节 概述	58
一、碳硫的主要地球化学性质	58
二、物质中碳硫同位素组成表示方法和标准	60
第二节 碳硫同位素分馏	61
一、碳硫同位素的动力分馏	61
二、碳硫同位素的平衡分馏	65
第三节 天然水中碳硫同位素组成及分布特征	65
一、天然水中碳同位素组成及分布特征	65
二、天然水中硫同位素组成及分布特征	67
第六章 氚和碳-14放射性同位素	71
第一节 概述	71
一、氚和碳-14的起源	71

二、物质中氘和碳-14 同位素组成的表示方法	73
第二节 大气圈中的氘和 碳-14	73
一、大气圈中氘的分布	73
二、大气圈中的碳-14和碳-14的交换循环	75
第三节 天然水中氘的分布特征	78
一、大气降水	78
二、湖泊水和海洋水	80
三、河水	81
四、地下水	82
第四节 地下水中溶解无机碳的来源及其碳-14 浓度	83
一、地下水中溶解无机碳的来源	83
二、影响地下水碳-14浓度的同位素地球化学过程	84

第三篇 环境同位素方法在水文地质中的应用

第七章 测定地下水年龄的同位素数学物理模型	86
第一节 基本概念	86
一、同位素测年数学物理模型	86
二、地下水系统的信息传输	87
三、线性系统和集中参数系统	87
四、某些数学名词的基本概念	88
第二节 同位素数学物理模型(褶积法)	89
一、基本数学模型	89
二、同位素数学物理模型类型	91
三、同位素数学物理模型解法	95
第三节 有限态混合单元模型(FSM)	97
一、基本模型	97
二、地下水平均滞留时间计算方法	98
第八章 氡法测定地下水年龄	99
第一节 概述	99
第二节 大气降水氡浓度的恢复	100
第三节 经验法估算地下水年龄	102
第四节 数学物理模型法计算地下水年龄	104
一、山西龙子祠泉岩溶水系统EPM法地下水平均滞留时间的估算(据张人权等, 1988)	104
二、山东淄河流域岩溶水系统FSM法单元地下水平均传输时间及储存量估算(据贾学民, 1989)	108
三、美国黄石公园水中的氡(据F. J. Jr. Pearson等, 1978)	112
四、捷克斯洛伐克莫德里杜尔(Modry Dul)盆地应用两种极端 α 值计算大气降水氡输入函数和应用不同模型计算氡输出浓度实例(据 Maloszewski 和 Zuber, 1982)	112
五、南朝鲜济州岛 EPM 法和 BINOMIALM 法计算地下水平均滞留时间实例(据	

Maloszewski 和 Zuber, 1982)	113
六、法国Thonon地区Versoie含水层EM法地下水平均滞留时间计算 (据B. Blavoux, 1978)	114
七、 ^3H - ^3He 法测定地下水年龄问题 (Maloszewski 和 Zuber, 1983)	114
第九章 碳-14法测定地下水年龄	118
第一节 碳-14法测定地下水年龄基本原理	118
一、 ^{14}C 法测年基本原理	118
二、 ^{14}C 法测定地下水年龄基本原理	119
第二节 确定地下水初始 ^{14}C 浓度的方法	121
一、经验法	121
二、封闭溶解系统化学稀释校正模型 (Tamers) 法	122
三、封闭溶解系统同位素混合—— ^{13}C 校正模型 (Pearson法)	123
四、开放溶解系统同位素混合——交换校正模型 (Gonfiantinie法)	123
五、开放系统化学溶解——同位素交换校正模型 (Mook法)	124
六、开放溶解系统化学稀释——同位素交换综合校正模型 (Fontes 法)	125
七、开放-封闭溶解系统校正模型 (Wigley 法)	126
八、溶解-沉淀校正模型 (Wigley 法)	126
九、异元溶解校正模型 (Evans 法)	126
第三节 地下水相对年龄的测定	127
第四节 ^{14}C 测年应用实例	128
一、法国某些含水层地下水 ^{14}C 年龄计算及校正模型的应用 (据J. ch. Fontes, 1976)	128
二、匈牙利布达佩斯温热水的 ^{14}C 年龄 (据J. Dacre)	129
三、夏威夷瓦胡岛主要含水层水样中的 ^{14}C 、 ^{13}C 及 ^3H (据T. H. Helfen 等)	132
四、碳酸盐岩地区地下水年龄的同位素研究 (据石慧馨、蔡祖煌 等, 1988)	134
五、南北半球短周转时间地下水系统的弥散模型的 ^{14}C 输出浓度 (据A. Zuber, 1986)	136
第十章 同位素测温法	138
第一节 测定矿物形成和水热系统的温度	138
第二节 测定地热流体的温度	139
一、地热研究中常用的同位素地质温度计	139
二、氧同位素地质温度计	140
三、氢同位素地质温度计	142
四、碳同位素地质温度计	142
五、硫同位素地质温度计	144
第十一章 环境同位素示踪地下水活动	145
第一节 概述	145
第二节 利用氢氧同位素组成研究地下水成因	145
一、应用实例1	146
二、应用实例2	154
第三节 利用氢氧同位素确定含水层补给带 (区) 或补给高度	156
第四节 应用氡测定地下水补给 (据J. C. Vogel, L. Thilo 等)	157

一、方法的基础	157
二、土壤水分中的氟	157
三、应用实例	159
第五节 利用氢氧稳定同位素计算地下水在含水层中的滞留时间	160
一、方法原理	160
二、应用实例	161
第六节 成岩成矿过程中水的来源的研究	162
第七节 研究包气带水的运动	164
一、应用实例 1	164
二、应用实例 2	164
第八节 研究地下热水的成因	165
第十二章 同位素测试技术及取样方法	168
第一节 质谱分析法基本原理	168
第二节 液体闪烁计数法基本原理	169
第三节 同位素取样方法	169
一、测氟水样	169
二、测 ¹⁴ C水样	170
三、测 ¹⁸ O和D水样	171
四、测SO ₄ ²⁻ 中 ¹⁸ O水样	171
五、测 ³⁴ S水样	171
第四篇 人工放射性同位素示踪技术	
第十三章 人工放射性同位素示踪技术及应用实例	172
第一节 概述	172
第二节 单井法	172
一、测定地下水流向	173
二、稀释法测定地下水渗透流速	174
第三节 多孔法	178
一、试验孔的布置	178
二、示踪剂的投放	179
三、示踪剂的检测	179
四、应用实例	179
五、双孔法测定含水层的有效孔隙度和导水系数	182
第四节 包气带水分运移的研究	183
第五节 核辐射防护基本知识	184
一、常用的辐射剂量单位	184
二、最大允许剂量和最大允许浓度	185
三、放射性废水及废物排放标准	186
四、辐射防护基本原则	186
主要参考文献	188

绪 论

一、同位素水文地质学的任务和内容

同位素水文地质学是应用同位素理论与方法研究地下水的学科。在理论方面研究地下水及其中溶解化学组分的同位素组成（包括环境同位素和人工施放同位素）及其在时间和空间上的演化规律；在生产实践方面研究如何应用同位素方法（包括环境同位素方法和人工同位素示踪方法）解决水文地质问题。地下水在地质演化过程中，除了形成其一般的物理、化学踪迹外，还形成了大量微观的同位素踪迹，这些微观踪迹记录着地下水的起源及其演化的历史过程，应用现代测试技术和同位素水文地球化学理论去识别它，便可为研究地下水及其与环境介质之间的关系提供重要信息。同位素水文地质学是现代核技术科学发展的产物，同位素方法是运用物质在更深一个结构层次上（原子核层次）活动的规律来研究和追踪物质世界运动的过程，从而把传统的物理和化学方法（分子和原子层次）延伸了一步。从这个意义上可以说，人工同位素方法是传统地下水示踪法和水文物探方法的延伸；环境同位素方法是传统水文地球化学方法的延伸。由于应用同位素理论与方法在解决某些水文地质问题方面具有其它方法无可比拟的优越性，近二十年来发展十分迅速，目前它已发展成为具有自己的独立学科体系和特定研究内容的新学科。

同位素方法获取水文地质信息的主要依据是稳定同位素和放射性同位素能对水起着标记作用和计时作用。同位素水文地质学的基本任务可大致概括为：

1. 研究地下水及其中溶解化学组分的同位素组成（包括环境同位素及人工施放同位素）及其在时间和空间上的演化规律；
2. 研究地下水与溶解化学组分间以及与环境介质间的同位素交换和再分配（同位素分馏）规律；
3. 研究地下水及其中溶解化学组分的放射性同位素及其子体的衰减与累积规律；
4. 研究如何应用人工同位素和环境同位素解决水文地质问题，建立同位素水文地质工作方法和解释方法。

目前在水文地质工作中使用的一些主要同位素如表 1 所示。以同位素作示踪剂研究地

表 1 水文地质研究中使用的主要同位素

同位素分类	环 境 同 位 素	人 工 同 位 素
放射性同位素	$^3\text{H}(\text{T})$, ^{14}C , ^{22}Si , ^{36}Cl , ^{85}Kr , ^{222}Rn , $^{226}/^{228}\text{Ra}$, $^{234}/^{238}\text{U}$, ^{232}Th	^{32}P , ^{35}S , ^{61}Cr , $^{58}/^{60}\text{Co}$, ^{82}Br , ^{131}I , $^3\text{H}(\text{T})$, γ射线源, 中子射线源
	$^1/^2\text{H}$, $^{12}/^{13}\text{C}$, $^{14}/^{15}\text{N}$, $^{16}/^{18}\text{O}$, $^{32}/^{34}\text{S}$, 稀 有气体(He、Ar、Kr、Xe)同位素	较少应用

下水运动过程有很大优越性,因为大部分同位素的化学性质比较稳定,不易被岩土吸附,不生成易沉淀的化合物;最重要的是其检测灵敏度非常高,极小剂量就可获得满意的效果。尤其是氢(^2H 、 ^3H)、氧(^{18}O)同位素,它们本身就是水分子的组成,是理想示踪剂,因此应用最为广泛也最为重要。

人工同位素方法是向地下水中投放人工放射性同位素,通过人工示踪试验来获取水文地质信息。如测定水文地质参数(流向、流速、渗透系数、导水系数、弥散系数等),查明含水层之间以及含水层与地表水体之间的水力联系、矿坑充水的来源及途径、岩溶通道分布及连通情况、水利工程渗漏问题以及研究降水入渗和含水层的弥散机理等。此外,还可利用人工放射源和中子源测定土石的密度、含水量及孔隙度等。人工同位素方法的优点是能够根据研究对象有针对性地开展工作的,成本较低,并可在较短时间内取得满意的结果。但使用放射性同位素受环境法规的限制,不能随意使用,仅限于在一定时间和小范围内应用。相比之下,环境同位素方法不受任何限制,可用于各种水文地质工作,但在解决区域性水文地质问题方面具有更大的优越性。目前在水文地质中常用的环境同位素主要是氘(^2H 或D)、氧(^{18}O)、氚(^3H 或T)、碳(^{13}C 、 ^{14}C)及硫(^{34}S)等。利用天然水中环境同位素的标记特性和计时特性可获得许多重要水文地质信息。如查明地下水起源,研究地下水系统的补给、径流及排泄条件,测定地下水系统的水文地质参数,估算地下水储存量,研究地下水化学组分的形成及演化过程,查明环境水文地质问题(如水质污染、咸水入侵等),研究成岩和成矿中水的来源及形成条件,测定地下水年龄(或平均滞留时间)和深部地下水温度等。

目前应用较广,方法较成熟的是 ^{14}C 法和 ^3H 法测定地下水年龄。此外,还有一些宇宙射线成因的环境放射性同位素可用于测年(表2),但这些环境同位素或由于在天然水中的含量极微,用现代测试手段尚不能精确测定,或由于其水文地球化学性质尚未研究清楚,目前还处在探索阶段。

表 2 大气成因的环境放射性同位素

同 位 素		大气降水中浓度(dpm/L)	半 衰 期 (a)	测定年龄域 (a)
氪	^{85}Kr	10^{-8} — 10^{-3}	10.7	10—50
氩	^{39}Ar	10^{-5}	270(269)	200—1500
硅	^{32}Si	10^{-3}	500(1054)	<3000
氯	^{36}Cl	10^{-5} — 10^{-4}	308000(3×10^5)	5×10^4 — 3×10^6
铍	^{10}Be	—	2.5×10^6	2500— 8×10^5

地下水的研究离不开地下水形成、运动和赋存的环境。因此,研究与地下水密切联系的大气水、地表水、生物圈和岩石圈等的同位素组成及其分布规律,也是同位素水文地质学的重要内容。

目前同位素水文地质学主要是作为研究地下水的一种手段。因此,同位素水文地质学要研究和总结应用同位素方法解决水文地质课题的经验,建立和完善同位素水文地质工作方法和同位素水文地质解释方法。但应指出,在地下水研究中,任何一种方法往往都有一定局限性,在资料解释上存在着多解性。对同位素水文地质方法来说也是如此。实践证

明,应用同位素方法解决水文地质课题时,只有同常规水文地质和水化学方法相配合,密切结合水文地质条件进行成果解释,才能获得最为可靠的成果。

二、同位素水文地质学发展概况

同位素水文地质学是在同位素地球化学和水文地球化学的基础上发展起来的一门新学科,它的形成和发展与同位素地球化学有着密切关系。

1895年W. K. Roentgen发现X射线之后,1896年H. Becquerel用铀的盐类作实验发现了辐射线。1898年M. S. Curie根据镭的辐射现象创立了“放射性”一词。1899年E. Rutherford报道了放射性物质发射的辐射线由 α 、 β 、 γ 射线组成。1902年F. Soddy和Rutherford提出放射性元素的原子自发地衰变成另一种元素的原子,其辐射强度与现存的放射性原子数目成正比,确立了放射性衰变定律。放射性和放射性衰变定律的发现,为研究地球物质的年龄开辟了新途径,也为同位素地质年代学的形成与发展奠定了理论基础。

F. Soddy(1913)指出一种特定的化学元素在周期表中所占的位置可以有一种以上的原子,并将其命名为“同位素”。1919年F. W. Aston改进Thomson的“阳离子射线仪”研制成功质谱仪。此后,A. J. Dempster、A. D. Nier等又研制成同位素比值质谱仪,使测量精度大大提高。由于有了高精度的质谱仪,使同位素地质年代学有了新的迅速发展并促进了稳定同位素研究。

1931年H. C. Urey根据理论预言,氢同位素的蒸气压应该有差异。后来通过蒸发实验证实了 ^2H 的存在,并命名为“氘”。Urey首次指出,同一元素的同位素不仅物理性质不同,而且化学性质也有差异。1947年他发表了有关同位素热力学性质方面的论文,确立了同位素分馏的理论,推动了稳定同位素地球化学的发展。50年代后,随着测试技术的日益发展,新的测年法不断建立。在稳定同位素地球化学方面,不仅研究矿物,而且对岩石、矿床、地层、天然水、大气、陨石等的氢、氧、碳、硫、硅等同位素组成也进行了广泛研究。

在同位素地球化学的发展过程中,有关水圈的同位素组成的研究始终占有相当的比重。这不仅为研究地下水及其中溶解化学组分的同位素组成及分布积累了大量资料,同时在理论、应用和测试技术方面也为同位素水文地质学的建立创造了条件。

1936年B. П. Савченко提出应用氦法测定深层地下水年龄。在天然水中发现 ^{14}C 和 ^3H 不久,W. F. Libby(1949, 1953)就证明了利用 ^{14}C 测定年龄的可行性;发表著名专著《放射性碳法测定年龄》;发表论文探讨了 ^3H 在地下水研究中的意义和良好前景。K. O. Münich(1957)首次应用 ^{14}C 法测定地下水年龄。为了研究大气降水的同位素组成及其分布规律,联合国国际原子能委员会(International Atomic Energy Agency,简称IAEA)自1953年起陆续在世界各地建立了降水同位素监测台站。1961年H. Craig确定了氢氧同位素标准(SMOW)并发现了大气降水的 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 线性关系,为研究大气水循环、天然水氢氧同位素组成及古气候演变等提供了条件。60年代初,由于测定超微量同位素技术的出现,大大推动了天然水中超微量环境同位素的研究,环境同位素方法随之兴起并取得引人注目的成就。为了组织和交流环境同位素水文地质研究工作和推广研究成果,IAEA下属同位素水文学小组自1961年起召开多次国际性学术会议并出版有关论文集,对同位素水文地质学的发展起到了重要推动作用。70年代后,电子计算机与质谱联用;超微量化学分析

技术和中子活化测量技术等的发展，促使同位素水文地质学的研究内容和领域不断扩大，发展十分迅速。目前许多国家已将同位素水文地质方法作为研究地下水的一种常规方法列入工作规范。

我国同位素水文地质工作始于50年代，60年代已将同位素方法应用于地下卤水、医疗矿水、找矿及地震等领域。70年代国际上环境同位素水文地质方面取得的新成就大大推动了我国同位素水文地质工作的发展。目前一批装备精良专门从事天然水同位素测试的现代化实验室已经建立；一些大专院校的水文地质专业将同位素水文地质学列入教学计划；同位素水文地质方法已列入某些水文地质勘察规范，并在生产实践中得到广泛应用，取得良好成效。展望未来，同位素水文地质学在我国四化建设中必将得到更加广泛的应用和空前的发展。

同位素水文地质学是一门正在发展中的新学科，无论在基本理论方面，还是在实验技术和应用方面，都还有待于不断完善与提高。目前在水文地质研究中使用的环境同位素的种类还不够多，许多超微量的环境同位素有待于去开发。实践证明，以地质及水文地质工作为基础，综合应用几种同位素的标记特性和计时特性，并同一些常规水文地质方法密切配合，获得综合信息是提高同位素水文地质工作质量的有效途径。因此，从事同位素水文地质工作的人员，必须具备水文地质和同位素水文地质两门学科的知识，同时还应具有一定的同位素地球化学知识。可以预料，随着科学技术的发展，将有更多的同位素用于地下水研究；同位素水文地质学研究的内容和范围将不断扩大；在水文地质学中引入同位素方法必将促进水文地质学基本理论的发展，扩大水文地质学的研究领域。

第一篇 同位素的基本概念 及理论基础

第一章 同位素的基本概念

第一节 同 位 素

原子是物质结构的基本单元，也是保持元素化学性质的最小微粒。原子中心为原子核，核内有多种不同的粒子，其中最基本的粒子有两种：质子(P)和中子(n)，二者统称为核子，原子核外有电子(e)沿一定轨道绕核运动。原子的直径约为 $10^{-8}\text{cm}(1\text{Å})$ ，而原子核的直径仅为 $10^{-12}\text{cm}(10^{-4}\text{Å})$ ，比原子直径小一万倍。原子核内的质子带有一个正电荷，质量为 1.007276u （原子质量单位，atomic mass unit），中子不带电荷，质量为 1.008665u ，原子的质量数等于原子核质量和核外电子质量之总和。原子核的质量数等于质子和中子数之总和，用 A 表示。电子的质量极小，约为质子质量的 $1/1840$ ，所以原子的质量几乎全部集中于原子核内。原子呈中性，原子核内的质子数等于核外电子数，用 Z 表示，亦称原子序数。中子数用 N 表示。 A 、 N 、 Z 是表征原子核结构的特征参数，它们之间有如下关系：

表 1—1 氢和氧同位素的核结构特征

元素符号	H			O		
核素符号	${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{H}$	${}^3_1\text{H}$	${}^{16}_8\text{O}$	${}^{17}_8\text{O}$	${}^{18}_8\text{O}$
原子序数(Z)	1	1	1	8	8	8
电子数(E)	1	1	1	8	8	8
质子数(P)	1	1	1	8	8	8
中子数(N)	0	1	2	8	9	10
质量数(A)	1	2	3	16	17	18
原子量(Ma)	1.007825	2.014102	3.01604	15.99491	16.99913	17.99916

$$A = N + Z$$

(1-1)

具有特定核结构的原子称为核素 (T. D. Kohmon, 1947), 用符号 ${}_Z^AX$ (或简化为 AX) 表示, 其中X代表原子所属的化学元素。据理论推测化学元素至少有6000种以上的核素, 目前已发现300余种天然核素和1600余种人工核素, 总数达1900余种。

原子核内质子数相同 (Z值相同) 而中子数不同 (A值不同) 的一类核素称为同位素 (isotope), 即同一化学元素原子量不同的两种以上原子互为同位素。同位素一词由英国化学家F. Soddy于1913年根据希腊文命名, 其涵义是在元素周期表中占据相同位置。同位素是同一种化学元素的核素, 它们具有相同的核外电子排布结构, 因而总的化学性质相同, 只是质量不同。例如 ${}_1^1\text{H}$ (氕)、 ${}_1^2\text{H}$ (D, 氘) 和 ${}_1^3\text{H}$ (T, 氚) 是氢元素的同位素; ${}_8^{16}\text{O}$ 、 ${}_8^{17}\text{O}$ 和 ${}_8^{18}\text{O}$ 是氧元素的同位素 (表1-1)。

第二节 同位素分类

一、稳定同位素与放射性同位素

原子核不稳定能自发进行放射性衰变或核裂变而转变成其它一类核素的同位素称为放射性同位素。原子核稳定, 迄今尚未发现存在放射性衰变现象的同位素称为稳定同位素。应指出, 原子核稳定与不稳定是相对的, 它取决于放射性测量仪器的灵敏度。目前认为凡原子寿命大于 10^{17} a 的均为稳定同位素, 反之则为放射性同位素。实际上稳定同位素仅仅是由于其核衰变速度十分缓慢, 尚未发现其有放射性而已。因此, 严格来说, 自然界并不存在完全稳定的同位素。目前已知的天然核素中, 稳定核素有 270 多种, 放射性核素有60多种。在元素周期表中, 凡Z值大于82的元素, 由于原子核内的中子数目较质子多而不稳定, 均为放射性同位素。Z值小于82的元素中, 除少数原子核由于存在过剩中子或质子 (如 ${}_1^3\text{H}$ 和 ${}_6^{14}\text{C}$ 有过剩中子) 而不稳定外, 多数为稳定同位素。

二、天然同位素与人工同位素

自然界中天然存在的同位素称为天然同位素。它包括地球形成时原始合成的稳定同位素、长寿命 (半衰期大于 10^8 a) 放射性同位素及其子体、天然核反应生成的同位素等。人工同位素是指通过人工方法 (如核爆炸、核反应堆和粒子加速器等) 制造出来的同位素。目前由人工方法制造出的放射性同位素已达1600余种。

三、环境同位素与人工施放同位素

从同位素示踪观点可分为环境同位素和人工施放同位素两种。前者指遍布于整个自然环境中的同位素, 主要是一些天然同位素, 也包括人工核反应进入到自然环境中的人工同位素。后者指为了某种研究目的作为示踪剂人为投放到某局部范围的人工同位素。

第三节 同位素组成及表示方法

自然界各种物质中某元素的各种同位素的含量是很不同的。即使是同一种物质, 例如大气降水, 当它所处的环境不同 (如纬度、高程) 或存在状态不同 (如气态、液态、固态) 时, 其同位素含量 (如 ${}_1^2\text{H}$ 、 ${}_8^{18}\text{O}$) 也有差异。同位素组成是指物质中某一元素的各种同位素的相对含量。在同位素地球化学中通常用来表示同位素组成的方法有: 同位素丰

度、同位素比值（ R 值）和千分偏差值（ δ 值）等几种。

一、同位素丰度

某元素的各种同位素在给定的范畴，如宇宙、大气圈、水圈、岩石圈、生物圈中的相对含量称为同位素丰度。例如，氢同位素在自然界的平均丰度为： $^1\text{H}=99.9844\%$ ， $\text{D}=0.0156\%$ （据Villanis, 1950）；又如，海水的氧同位素丰度为： $^{16}\text{O}=99.763\%$ ， $^{17}\text{O}=0.0375\%$ ， $^{18}\text{O}=0.1995\%$ （据G. D. Garlick, 1969）。各元素同位素的天然丰度分布是不相同的，一般在低原子序数（ $Z<28$ ）的元素中，只有一种同位素（多数为轻同位素）的丰度最大，其余同位素的丰度均较小。而在高原子序数（ $Z>28$ ）元素中，各种同位素的丰度分布有逐渐变得相近的趋势。

二、 R 值

R 值是指样品（物质）中某元素的两种同位素含量（或丰度）之比，称为同位素比值，其表示式为：

$$R = \frac{X^*}{X} \tag{1-2}$$

式中 X^* 和 X 表示重同位素和常见轻同位素含量。例如，海水氢氧同位素的 R 值为：

$$R_D = \left(\frac{\text{D}}{\text{H}} \right)_{\text{海水}} = (158 \pm 2) \times 10^{-6}$$

$$R_{^{18}\text{O}} = \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{海水}} = (1993 \pm 2.5) \times 10^{-6}$$

天然条件下，某些元素同位素的 R 值的变化范围如表1—2所示。同位素比值（ R ）和丰度一样，可直接反映出样品同位素的相对含量关系。但天然样品的 R 值的变化量一般都很小，不能一目了然地分辨出其变化程度。

表 1—2 天然条件下某些元素同位素比值的变化范围

元 素	同位素比值（ R ）	变 化 范 围	变化量（%）
H	D/H	0.000079—0.0000195	147
Li	$^6\text{Li}/^7\text{Li}$	0.079—0.084	6.3
Be	$^{10}\text{Be}/^{11}\text{Be}$	0.226—0.234	3.5
C	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	0.0107—0.0115	7.5
O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0.001887—0.002083	10.4
Si	$^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$	0.0332—0.0342	3
S	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	0.0432—0.0472	9.2

三、 δ 值

δ 值是指样品的同位素比值（ R_m ）相对于标准样品同位素比值（ R_s ）的千分偏差，其表示式为：

$$\delta(\text{‰}) = \left(\frac{R_m - R_s}{R_s} \right) \times 1000 \tag{1-3}$$

据上式， R_m 可表示为：

$$R_m = \frac{R_s}{1000} (\delta + 1000) \tag{1-4}$$