

# 铟的性质和应用 论文集

庄慧娥 李大明 马真 译

原子能出版社





数据加载失败，请稍后重试！

06-1/10

# 锆的性质和应用论文集

庄慧娥 李大明 马 真 译

原子能出版社  
北 京

## 内 容 简 介

本书是“锝的性质和应用”国际学术讨论会论文集。共选择 35 篇论文,内容涉及锝的核化学、热原子化学和络合物化学,锝在核燃料循环以及环境中的行为,低浓度锝的测定以及锝放射性药物制备和性质等领域的最新研究成果。本书可供科研院所、高等学校从事放射化学、核燃料后处理、放射性三废处理、核药理学和环境科学研究的广大专业人员使用,也可作为大专院校有关专业教师、本科生和研究生的教学参考书。

图字:01-96-1455 号

## 图书在版编目(CIP)数据

锝的性质和应用论文集/庄慧娥等译;郭景儒校.-北京:原子能出版社,1997.3  
书名原文:Radiochimica Acta 63,5-8(1993). Behavior and Utilization of Technetium  
ISBN 7-5022-1628-6

I. 锝… I. ①庄… ②郭… III. 锝-国际学术会议-论文-文集 N.O614.7-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 19408 号  
Radiochimica Acta 63,5-8(1993). Behavior and Utilization of Technetium  
©R. Oldenbourg Verlag, München, 1993

锝的性质和应用论文集  
庄慧娥 李大明 马真 译  
©原子能出版社,1997

原子能出版社出版发行  
责任编辑:金一一  
社址:北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码:100037  
原子能出版社印刷厂印刷 新华书店经销  
开本:787×1092mm 1/16 印张 12 字数 305 千字  
1997 年 3 月北京第 1 版 1997 年 3 月北京第 1 次印刷  
印数:1—500  
定价:25.00 元

## 前 言

锝是元素周期表中的第 43 号元素,在自然界中不存在,是一个人造的元素。在 1937 年它被发现之后的相当长一段时间,有关锝的研究工作开展得不多。然而,近年来随着核科学和核工业的发展,锝在许多领域显示了它的重要性,逐渐受到人们的重视,研究工作也日渐活跃。

为了交流有关 Tc 的研究成果,促进研究工作的开展,在 1993 年 3 月 18 日至 20 日在日本仙台召开“锝的性质和应用”国际学术讨论会。有 14 个国家的 140 位科学家参加了会议。在会议上交流的论文涉及的领域很广泛,包括如下一些方面:锝同位素的核性质和核反应,锝的热原子化学,锝络合物的合成和性质,核燃料循环中锝的行为,锝在环境中的行为,低浓度锝的分析测定,锝放射性药物的制备和性质等。会议文集在 *Radiochimica Acta* 上以专利形式发表。

我们将文集中一些水平较高并且具代表性的文章进行了翻译,介绍给我国读者,相信对于推动我国锝的研究工作是有益处的。读者从本书可以了解到有关锝的学术前沿工作以及发展动向。为了节省篇幅,每篇文章标题下面作者的所在单位,以及文章后面有关致谢的文字均略去。

本书中有我国学者的三篇论文,其中两篇是北京大学技术物理系刘元方院士的博士研究生的工作。刘先生将博士论文提供给我们,对翻译工作帮助很大。另一篇是北京师范大学刘伯里教授及其合作者的工作,本书采用了他们提供的中文原稿。译者对他们的支持表示感谢。译者还要感谢德国 R. Oldenbourg 出版社,他们同意将论文集翻译成中文出版,并免除版权费。

由于文章涉及的研究领域较多以及有的工作很新,因此我们在某些名词术语的翻译上遇到了一些困难。为了达到翻译的准确性,译者曾请教清华大学测试中心的邓勃教授,北京大学化学系的叶蕴华教授和高执棣教授,以及我院王书暖、石友卿同志,都得到了他们的热情帮助。尽管如此,译文中仍难免有错误和不准确之处,欢迎读者批评指正。我院郭景儒同志在组织翻译本书的过程中做了大量工作,并负责全部译文的审校,原子能出版社的金一一同志为本书的编辑出版尽心尽力,译者亦向他们表示衷心的感谢。

译者

于中国原子能科学研究院 1996 年 9 月

## 目 录

|                                                                            |       |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|
| 核燃料循环、医药和环境中的锝 .....                                                       | (1)   |
| 自然界中的锝及太阳系的年龄 .....                                                        | (5)   |
| 在 Oklo 天然反应堆中 <sup>99</sup> Tc 的地球化学行为 .....                               | (17)  |
| <sup>99</sup> Tc 的光核反应,同质异能态激发和退激,核合成的推断 .....                             | (22)  |
| <sup>97,98</sup> Tc 的半衰期 .....                                             | (29)  |
| 反应堆快中子与 <sup>99</sup> Tc 的核反应 .....                                        | (32)  |
| 锝的超痕量分析 .....                                                              | (35)  |
| 激光诱导光声光谱与波长移动法联用测定锝 .....                                                  | (42)  |
| 高锝酸盐在阴离子交换树脂上的吸附 .....                                                     | (45)  |
| 环境中锝的放射分析研究:进展和问题 .....                                                    | (49)  |
| 电感耦合等离子体质谱法测定环境样品中锝-99 .....                                               | (56)  |
| ICP-MS 法测定土壤中锝-99 的分离程序 .....                                              | (61)  |
| ICP-MS 法测定海水中锝-99 的分析程序 .....                                              | (64)  |
| 海洋藻类和海水中锝-99 的浓度 .....                                                     | (71)  |
| 锝从土壤到蔬菜的转移因子 .....                                                         | (75)  |
| 锝与腐殖酸的络合作用 .....                                                           | (80)  |
| 核燃料后处理产生的高放废液中锝的回收 .....                                                   | (83)  |
| 用 CMPO 和 TBP 的混合物从硝酸溶液中溶剂萃取 Tc(VII)和 Re(VII) .....                         | (90)  |
| 锝的基础配位化学 .....                                                             | (94)  |
| 次氮基锝(VI)络合物单体,μ-氧合二聚物,二(μ-氧合)二聚物在溶液中的互变 .....                              | (104) |
| <sup>99m</sup> Tc 次氮基核 β-二酮络合物的制备 .....                                    | (110) |
| 碱金属和有机阳离子的高锝酸盐和高铼酸盐的相转变及其物理-化学性质研究 .....                                   | (116) |
| 锝化合物的 EPR 谱学研究 .....                                                       | (120) |
| 从 TcCl <sub>4</sub> 合成新的 Tc(IV)络合物 .....                                   | (127) |
| TcNCl <sub>3</sub> 的合成,TcNCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> 的新进展 .....          | (130) |
| 处于高和低氧化态的新的有机金属锝络合物 .....                                                  | (133) |
| 锝与硫醚配位体的络合物 .....                                                          | (143) |
| 锝(Ⅲ)-硫脲衍生络合物与嘧啶衍生物的反应 .....                                                | (147) |
| 锝-环戊二烯络合物在核反冲和 γ 辐照过的二茂钨及其 β-环糊精包合物中的行为 .....                              | (152) |
| 新的锝络合物的分子和电子结构 .....                                                       | (156) |
| 锝膦络合物的化学问题 .....                                                           | (165) |
| 用于脑灌注显像的 <sup>99m</sup> Tc 螯合物的设计和性质 .....                                 | (169) |
| 通过 N,N'-乙撑-双-L-半胱氨酸用锝-99m 标记单克隆抗体 .....                                    | (174) |
| 三(二甲基乙二胺)锝的间-甲苯取代硼酸加合物、合成、结构分析和表征 .....                                    | (179) |
| CNDO/2 法研究 <sup>99m</sup> Tc-HMPAO 异构体和 <sup>99m</sup> Tc-CBPAO 的稳定性 ..... | (183) |

# 核燃料循环、医药和环境中的锝

K. H. Lieser

## 摘 要

本文叙述了 $^{99}\text{Tc}$ 在反应堆中的生成以及在后处理厂中的走向。讨论了用于核医学的 $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ 放射性核素发生器、 $^{99}\text{Mo}$ 的生成、核纯控制的重要性以及 Tc 的适宜化合物的选择。文章解释了 Tc 进入环境的各种途径、 $\text{TcO}_2$  的溶解、Tc(IV) 和 Tc(VII) 态的不同迁移行为和吸附行为。特别强调 Tc 同有机化合物间相互作用的重要性。

## 一、引言

锝是原子序数较低的人造放射性元素( $Z=43$ )，依据 Mattauch 规律，43 号元素稳定的同位素是不存在的。最有实际意义的同位素是 $^{99}\text{Tc}$ 。基态 $^{99}\text{Tc}$ 的半衰期是  $2.13 \times 10^5 \text{a}$ ，亚稳态 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 的半衰期是 6.0h。

核燃料裂变产生可观量的 $^{99}\text{Tc}$ 。其裂变产额为 6.13%。1t 浓缩度为 3% 的铀在反应堆中燃烧可生产大约 1kg 的 $^{99}\text{Tc}$ ，即裂变产物质量的 10% 是 $^{99}\text{Tc}$ 。因此 Tc 在核燃料循环中的行为具有十分重要的实际意义。

短寿命的同质异能素 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 是在核医学被广泛使用的放射性核素之一。这是因为它具有很多良好的特性：半衰期短(6.0h)，放射性剂量低(99.996%IT； $E_\gamma = 142\text{keV}$ )、其  $\gamma$  辐射的测量效率高。

由于在核裂变中大量产生 $^{99}\text{Tc}$ ，又由于它是半衰期长的放射性核素，因而它在环境中的行为需要特别予以考虑。

## 二、化学背景<sup>[1]</sup>

Tc 位于元素周期表第 VII B 族，它的化学性质或多或少分别类似同族或邻族元素 Mn、Re、Mo 和 Ru。Tc 的化学与 Re 最相似，但氧化还原行为存在明显的差别。因而在研究 Tc 的化学中，以 Re 作为替代物是不适当的。

Tc 的最高氧化态是 +7，最稳定的氧化物是  $\text{TcO}_2$ 。挥发性的氟化物  $\text{TcF}_6$  容易生成。在水溶液中， $\text{TcO}_4^-$  在氧化条件下稳定，而在还原条件下被还原为  $\text{Tc(IV)}$  [ $\text{TcO}^{2+}$ ， $\text{TcO(OH)}$ ， $\text{Tc(OH)}_4$  的生成取决于 pH 值]。图 1 给出了 Eh-pH 关系。+5 和 +4 氧化态能通过生成络合物而稳定。对于硫配体的配位，它有一个高的亲合性。对含有 +3 氧化态的 Tc 络合物也已知，但它在空气中很容易被氧化<sup>[1]</sup>。

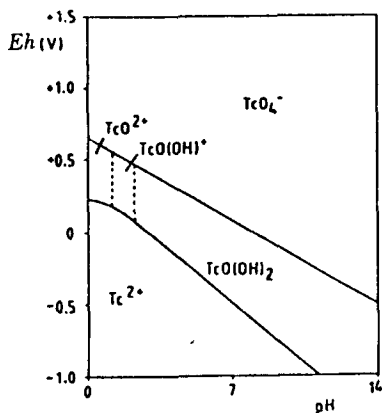


图 1 在无络合剂存在时 Tc 的 Eh-pH 关系图

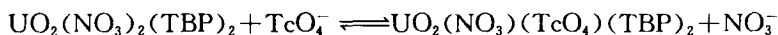
(摘自 B. Torstenfeld<sup>[2]</sup>的热力学数据)

### 三、核燃料循环中的锝

即使不采取专门的测量方法,也能在核燃料循环的所有阶段和产品中发现 Tc。

燃烧过的核燃料在  $\text{HNO}_3$  中溶解通常是不完全的。含有 Mo, Tc, Ru, Rh 和 Pd 的一定量的微小金属颗粒不被溶解<sup>[3,4,5]</sup>,并以高放废物(HAW)形式被排出。

在 Purex 流程第一萃取循环中,部分  $\text{TcO}_4^-$  与 U 共萃,其平衡式为:



与核平衡式一致,Tc 在有机相和水相间的分配系数取决于  $\text{NO}_3^-$  的浓度。详见图 2。由于  $\text{TcO}_4^-$  被束缚在络合物中强于  $\text{NO}_3^-$ ,即使在很高的  $\text{NO}_3^-$  浓度下<sup>[6]</sup>适当的 Tc 也总是与 U 伴存。不与 U 共萃的 Tc 与其他裂变产物、锕系元素的主要部分进入高放废物。

核燃料循环的进一步过程包括还原和萃取工艺。取决于后处理条件与 U 共萃的 Tc 可能被还原为 T(IV)并与 Pu 液溶同行。如果不采取特殊的预防措施,或多或少地在所有产品和废液中都能发现 Tc:在 U、Pu 产品中、U 和 Pu 的净化废液中以及溶剂净化的废物里,这些废物大多数作为低放废物,如果它们的放射性低于确定的限值则可排放。

作为低放废物,<sup>99</sup>Tc 可能进入环境<sup>[8]</sup>。由于<sup>99</sup>Tc 的低探测限(用液体闪烁计数法约为  $10^{-10}$  mol/L,用激光激发法约为  $10^{-14}$  mol/L),这种放射性核素能在大大低于安全限的条件下在浓缩物中被测到。例如,被大海流所迁移的 Tc 可用后处理厂排放的<sup>99</sup>Tc 的测量而跟踪<sup>[8]</sup>。

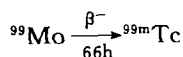
从核燃料循环得到的 U 的再次利用也会因其有可测量的 Tc 而引起问题:用于同位素分离氟化成  $\text{UF}_6$  的过程也导致  $\text{TcF}_6$  的生成,由于它的高挥发性,很容易被排放到大气中<sup>[8]</sup>。

由于上述原因,不得不对 Tc 在核燃料循环中的行为予以极大注意并将其任务归结为:

- Tc 进入一种废液流中的定量转移;
- 发展 Tc 的选择性分离。

### 四、核医学中的锝

<sup>99m</sup>Tc 的良好特性使其在核医学中得以应用。<sup>99m</sup>Tc 可以通过它的母体核的衰变得到:



在核发生器中<sup>99</sup>Mo 被固定在柱上(通常使用  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),使用 NaCl 溶液将子体核淋洗下来。<sup>99m</sup>Tc 与<sup>99</sup>Mo 的选择性分离是根据  $\text{MoO}_4^{2-}$  被强烈地吸附在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上,而  $\text{TcO}_4^-$  不被吸附而进行的<sup>[9]</sup>。洗脱后发生器上<sup>99m</sup>Tc 的活度随该放射性核素的半衰期再次上升,重复洗脱<sup>99m</sup>Tc 直到母核的放射性降至为零,实际约需一周左右。

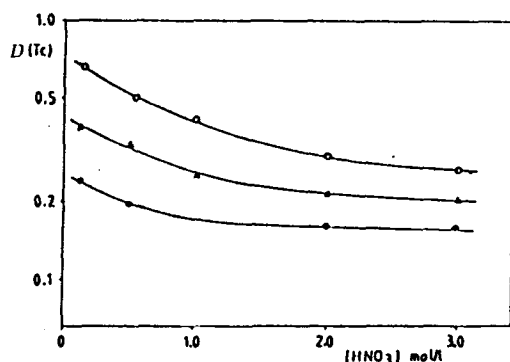


图 2 在水相中各种初始浓度下的有机相 (30% V/V n-十二烷中) 和水相之间的  $\text{TcO}_4^-$  分配系数  $D$  与水相中  $\text{HNO}_3$  浓度的函数关系

- — 1mol/L  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ;
- △ — 1mol/L  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  + 1mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;
- — 1mol/L  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  + 2mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 。



对母体核素 $^{99}\text{Mo}$ 的生产有两种方法:

1.  $\text{Mo}$  的辐照  $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$  ( $^{98}\text{Mo}$  在天然  $\text{Mo}$  中的丰度为 24%,  $\sigma_n \gamma = 0.13\text{b}$ );
2.  $\text{U}$  的核裂变(用高浓 $^{235}\text{U}$  更好)  $^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$  ( $\eta = 6.13\%$ ).

$\text{Mo}$  的辐照生成相对低比活度的 $^{99}\text{Mo}$ , 这意味着发生器 $^{99}\text{Mo}$  负载低并限制了 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  的活度。而通过 $^{235}\text{U}$  的核裂变, 能得到高比活度的 $^{99}\text{Mo}$ , 即有高活度的 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  供使用。

然而在这一情形下, 工作的主要部分是把 $^{99}\text{Mo}$  与其他裂变产物干净的分离。通常采用选择性萃取和/或离子交换。方法 2 最致命的缺点是同时产生大量的高放裂变产物并需进一步处理和按规定处置。

放射性核素纯是 $^{235}\text{U}$  裂变产生高比放 $^{99}\text{Mo}$  的另一主要问题<sup>[10, 11]</sup>。对于含有长寿命  $\alpha$  发射体有严格的限制。然而采用通常在核医学实验室中的可行方法, 仅在 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  衰变之后, 即这种洗脱液在医学应用之后, 发生器洗脱液中的这些杂质才可被检测到。在洗脱液的医学应用之前, 为了进行纯化检验, 快速放射化学程序是需要的<sup>[10, 11]</sup>。

在核医学中, 含有 $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  的 $^{99}\text{Mo}/^{99}\text{Tc}$  发生器的洗脱液以稀  $\text{NaCl}$  溶液的形式从发生器上得到而被使用, 但最好  $\text{Tc}$  被导致一种化学形式, 这种形式  $\text{Tc}$  很容易进入人体所应用的部位。关于这点考虑  $\text{Tc}$  与硫的配位基生成十分稳定的络合物是重要的<sup>[1]</sup>。这就是为什么  $\text{Tc}$  能为蛋白质载带的原因<sup>[8]</sup>。 $\text{Tc}$  的络合物化学已被广泛研究<sup>[1, 12, 13, 14]</sup>。几种配方已被发展用于诱导  $\text{Tc}$  成为一个适合于人体某些部位的疾病或丧失功能定位的一种化学形式。

尽管 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  已在核医学中使用了几十年, 但在生产足够高比活度的 $^{99}\text{Mo}$ , 在发展简便可靠的放射性核纯控制以及在 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  转变为核医学用的最佳化学形式等方面的改进一直是值得考虑的。

## 五、环境中的得

$^{99}\text{Tc}$  的放射性毒性不高, 然而由于它的半衰期长至  $2.13 \times 10^5 \text{a}$ , 所以对环境中  $\text{Tc}$  的行为应予极大的关注<sup>[8]</sup>。反应堆是 $^{99}\text{Tc}$  的主要来源。一个现代化的反应堆装载大约 100t 起始浓度为 3% 的  $\text{U}$ 。核燃料燃烧 2—3a 后, 燃料元件为新

元件所替换。这相当于一个反应堆一年生产大约 40kg 的 $^{99}\text{Tc}$ 。核燃料元件可以原样处置被送到后处理厂。正像已提到过的, 在后处理的情形下, 大部分  $\text{Tc}$  进入高放废液(HAW), 与后处理条件有关的少部分  $\text{Tc}$  留在低放废物中并可能被排放到环境中<sup>[8]</sup>。另外通过核爆炸和核武器试验产生的可测量到的 $^{99}\text{Tc}$  已经进入环境。

相比而言, 通过使用核药物进入环境的 $^{99}\text{Tc}$  的量是可以忽略的。37GBq 的 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  在放射性衰变后仅剩下 120Bq 或  $0.19\mu\text{g}$  的 $^{99}\text{Tc}$ 。

在干燥条件下, 不论是燃料元件还是 HAW, 在提供足够的冷却条件下,  $\text{Tc}$  均不会散发出来。但在有水存在时, 下列情况就不能不考虑: 腐蚀-

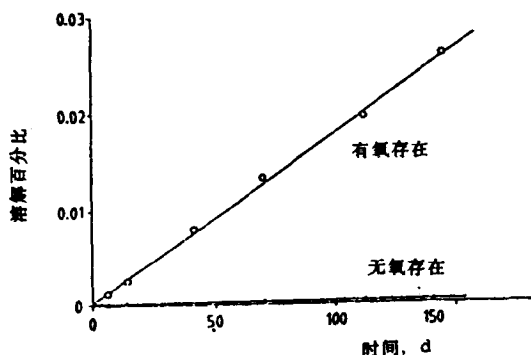
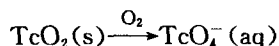


图 3 晶状  $\text{TcO}_2$  (比表面  $2.6 \pm 0.3 \text{m}^2/\text{g}$ ) 在  $0.1 \text{mol/L NaNO}_3$ ,  $\text{pH} = 5.7 \pm 0.1$ ,  $20^\circ\text{C}$  条件下的溶解与有氧和缺氧条件下的时间的函数关系

$\text{Tc}$  以  $\text{TcO}_4^-$  的形式被溶解。

浸出(溶解)-转移(迁移)。TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 很快溶解,然而 TcO<sub>2</sub> 在有氧和缺氧条件下却表现出不同的行为<sup>[15]</sup>。如图 3 所示。在有氧存在时,TcO<sub>2</sub> 的氧化进行得较快。



然而在缺氧时,观察到的氧化和溶解十分慢,这是由于水溶液的辐射分解造成的。

Tc 的迁移行为和归宿取决它和周围介质的相互作用。在没有还原剂的条件下,TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 是十分易流动的,但显示它只与一些无机固体物质发生轻微反应。在这些条件下,TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的行为与 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 差不多。对于德国 Gorleben 的天然沉积物发现其吸着比为 0.1ml/g 量级<sup>[16]</sup>。

在还原条件下,用中性介质和不存在络合剂时生成 TcO(OH)<sub>2</sub><sup>[1]</sup>。这种化合物与无机沉积物具有强相互作用和很高的吸着比。图 4 给出了<sup>99</sup>Tc 初始浓度大约为 10<sup>-6</sup>mol/L, pH=7.0±0.5 时氧化还原电位 Eh 对吸着比影响的实例。在这些条件下,还原条件和氧化条件下的吸着比是不同的,相差约 4 个量级<sup>[16]</sup>。

对 Tc 在纯净的无机体系中的行为已有较深入的了解,然而在环境中同各种有机化合物之间的反应是非常复杂的。

Tc(IV)同地下水或地表水中的有机化合物例如腐植酸形成络合物,这些络合物与其它 4 价元素形成的络合物相似。Tc 与有机硫化化合物的反应倾向是特别有趣的。

Tc 在环境中的行为已成为大量的研究工作的对象,并且许多详细情况已经报道<sup>[8]</sup>。然而更好的理解 Tc 与存在于环境中的大量有机化合物,特别是生物圈中的各种组分和物种的各种反应则是众望所归的。

## 参考文献

- 1 Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th ed., Tc, Supplement Vol. 2, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1983.
- 2 Torstenfeld, B.: *Technetium in the Geologic Environment*, literature survey, Stockholm 1981.
- 3 Bramman, J. I., Sharpe, R. M., Thom, D., Yates, G.: J. Nucl. Mat. 25, 201 (1968).
- 4 Jenkins, I. L., Brown, P. E.: Radiochim. Acta 36, 25 (1984).
- 5 Huber, A., Barmgärtner, F., Henkelmann, R., Gauthier, A.: KfK Karlsruhe, Pt UB 15, 1986, p. 355-372.
- 6 Lieser, K. H., Krüger, A., Singh, N.: Radiochim. Acta 28, 97 (1981).
- 7 Lieser, K. H.: Chem. Ztg. 110, 215 (1986).
- 8 Desmet, G., Myttenaere, C., Eds.: *Technetium in the Environment*, Elsevier Applied Research Science

Publ. , Amsterdam-London-New York 1986.

- 9 Lieser, K. H. ;Radiochim. Acta **23**,57 (1976).
- 10 Hoffmann, P. ,Lieser, K. H. ,Schelper, J. :J. Radioanal. Chem. **57**,363 (1980)
- 11 Braun, H. ,Hoffmann, P. ,Lieser, K. H. :J. Radioanal. Chem. **67**,215 (1981).
- 12 Jones, A. G. ,Davison, A. :Int. J. Appl. Rad. Isot. **33**,867 (1982).
- 13 Davison, A. ,Jones, A. G. :Int. J. Appl. Rad. Isot. **33**,875 (1982).
- 14 Schwochau, K. :Radiochim, Acta **32**. 139 (1983).
- 15 Lieser, K. H. ,Bauscher, Ch. ,Nakashima, T. :Radiochim. Acta **42**,191 (1987).
- 16 Lieser, K. H. ,Bauscher, Ch. :Radiochim. Acta **42**,205 (1987).

## 自然界中的锝及太阳系的年龄

P. K. Kuroda

### 摘 要

以人造的方法寻找新元素的历史起于1937年,在那年发现了43号元素锝。之后,1952年发现锝存在于某些星球,1961年发现在含铀矿石(如沥青铀矿)中含有 $^{238}\text{U}$ 自发裂变生成的 $^{99}\text{Tc}$ 。1972年发现的Oklo现象,很明显地说明了大约17亿年前自然界中曾存在大量的 $^{99}\text{Tc}$ ,那时类似于“费米反应堆”的天然反应堆曾在地球上运行。有关自然界中形成锝和另一种人造元素钷的最近研究表明,太阳系于大约50亿年前开始形成。

### 一、引言

Ogawa<sup>[1]</sup>于1889年毕业于东京帝国大学。1904年到1906年,在University College, London,他在William Ramsay先生手下从事研究工作。在那里,他企图从斯里兰卡产的放射性矿石方钍石中提取的1.5kg硫化物样品中分离43号元素。回到日本后,在仙台的东北帝国大学继续他的研究工作直到1930年去世,但是未得到肯定结果。

1925年Noddack等<sup>[2]</sup>报道发现了43号和75号元素,命名为钷(masurium)<sup>①</sup>和铼。在几年之中他们富集了铼并使它容易获取,但是他们从天然存在的矿物中富集锝却失败了。

1937年Perrier和Segré<sup>[3]</sup>在伯克莱回旋加速器的氘照射的铝中发现存在一种强的未知的放射性。他们研究了不能称重量的43号元素的化学行为。在1947年根据Paneth<sup>[4]</sup>的提议将这个元素命名为锝,并被广泛接受。1939年裂变发现后<sup>[5]</sup>,Segré和Wu<sup>[6]</sup>在裂变产物中找到了43号元素。到40年代晚期反应堆一直在生产宏观量的锝。这就有可能得到该元素的光谱,以及在宏观规模上详细开展化学研究,这些工作验证了1937年Perrier和Segré以示踪量给出的一些发现。

因此,以人造方式发现新元素始于1937年,并对某些人造元素找到了重要的实际用途。例如,94号元素钷的存在是以投向长崎的核弹的形式向世界宣布的<sup>[7]</sup>。除了对核工程和核医学的重要贡献之外,在20世纪后半期锝和钷等人造元素在空间科学也扮演了一个重要角色。

① 元素钷的旧名。

## 二、星球中的锆

1952年 Merrill<sup>[8]</sup>用光谱学的方法发现在某些星球中存在锆。第一个人造元素锆的光谱,由 Meggers 和 Scribner 于 1950 年在华盛顿特区的美国国家标准局进行了详细的研究。这个工作使得进行天文学研究成为可能。Merrill 和 I. S. Bowen 用 200 英寸<sup>①</sup>望远镜所拍摄的光谱显示出在 S-型星球中几条中性锆的谱线。其中最强的谱线类似熟知的锰光谱中在  $\lambda=4030 \text{ \AA}$ <sup>②</sup> 的三重线。

Merrill<sup>[8]</sup>对星体中存在锆的解释为:(a)实际上存在 43 号元素的一个未知的稳定同位素,尽管在地球上还未发现;或(b)当 S-型星球运行时或许能产生 43 号元素;或(c)S-型星球相当于一个星体存在的相对过渡的状态。由于 50 年代几个研究者的工作<sup>[9-14]</sup>,使人相信可能性(a),但是在地球矿物中寻找 43 号元素的一个稳定(或很长寿命的)同位素的努力却没有得到肯定的结果。这期间在 1957 年 Burbidge 等<sup>[15]</sup>报道了在某些星球上发生的 S-过程核合成中一直在合成着诸如锆这样一些不稳定元素。

## 三、沥青铀矿中的锆

1954 年 Kuroda 和 Edwards<sup>[16]</sup>从 2.5kg 大熊湖沥青铀矿(42.30% $\text{U}_3\text{O}_8$ )中,未加载体分离出大约 40mg 锆(以碳酸盐)。在样品中重复加入钡的载体以除去镭和钡的放射性,直到铬酸钡中的放射性可忽略为止。用铋载体(沉淀为硫化物)和镉载体(沉淀为氢氧化物)进行相似的操作,直到所有放射性随载体被除去。然后锆被沉淀为碳酸盐安置和计数。锆的回收率大约 65%。

样品中发现的 $^{90}\text{Sr}$ 量为 $(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-14} \text{Ci}^{90}\text{Sr}/\text{g}^{238}\text{U}$ 。这个值相当于 $^{238}\text{U}$ 的总自发裂变半衰期为 $(5.9 \pm 0.6) \times 10^{15} \text{a}$ ,计算中假定 $^{90}\text{Sr}$ 裂变产额为 5%。假定 $^{90}\text{Sr}$ 的裂变产额为 4.5%,从测量 $^{89}\text{Sr}/^{238}\text{U}$ 得到的值为 $(6.1 \pm 1.5) \times 10^{15} \text{a}$ 。 $^{238}\text{U}$ 自发裂变半衰期取 Segre<sup>[17]</sup>的值 $(8.04 \pm 0.3) \times 10^{15} \text{a}$ ,Kuroda 和 Edwards<sup>[16]</sup>估算出中子诱发裂变的贡献大约是 25%。他们注意到,在大熊湖沥青铀矿中测到的 $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ 放射性比值接近 1,对与裂变过程平衡的裂变产物这是预期的值。而近期核爆炸裂变产物中 $^{89}\text{Sr}$ 将比 $^{90}\text{Sr}$ 大 135 倍以上。

1964 年和 1968 年 Kuroda 和 Arino<sup>[18,19]</sup>还用 2.6 和 3.75kg 非洲沥青铀矿,以及 2.052kg 贫化铀( $^{238}\text{UO}_3$ ,同位素组成为 99.989% $^{238}\text{U}$ 和 0.011% $^{235}\text{U}$ )完成了锆同位素的放射性测量。

1956 年 Parker 和 Kuroda<sup>[20,21]</sup>从未辐照的铀盐中分离出半衰期为 67h 的 $^{99}\text{Mo}$ 。他们发现在样品中 $^{99}\text{Mo}/^{238}\text{U}$ 平衡比值是 $(1.26 \pm 0.12) \times 10^{-14} \text{Ci}^{99}\text{Mo}/\text{lg}^{238}\text{U}$ 基于以下假设:(a) $^{99}\text{Mo}$ 的产额是 6.2%;(b)诱发裂变的贡献小;(c)裂变钼和加入的钼载体之间的同位素交换是完全的,他们得到的 $^{238}\text{U}$ 自发裂变半衰期为 $(8.4 \pm 0.8) \times 10^{15} \text{a}$ 。Parker 和 Kuroda<sup>[13,14]</sup>在 1956 年和 1958 年完成的实验为从千克量的沥青铀矿中分离 $^{99}\text{Mo}$ 铺平了道路。

Kenna 和 Kuroda<sup>[22,23]</sup>于 1961 年和 1964 年报告了他们从千克级刚果沥青铀矿中分离 $^{99}\text{Tc}$ 的实验。1,2 和 3 号样品分别重 2.0,1.3 和 2.0kg。

沥青铀矿(42%U)在回流下被溶于稀硝酸中。在溶解后铅被沉淀为硫酸盐。向滤液中通入

① 1 英寸 = 2.540cm。

②  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{m} = 0.1 \text{nm}$ 。

③  $1 \text{Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{Bq}$ 。

硫化氢,沉淀被溶于氨性的过氧化氢中,煮沸溶液以除去过量的过氧化物。因为铈能从煮沸的酸性溶液中挥发,所以在蒸发和煮沸过程中不断加入氢氧化铵以保持 pH 为 8 或更高。

将溶液中和并通过一个阳离子交换柱(2.5×63cm)以除去溶液中的大部分阳离子,交换柱中充满 300g 氢型 50—100 目的 Dowex-50×8 树脂。然后溶液蒸发至 500ml。用 α-安息香肟沉淀反应除去铜和铝。加入几毫克铜作为载体,然后溶液被制成 5mol/LNaOH,用甲乙酮萃取高铈酸盐和高铈酸盐。在反萃取到水相后,加入铜(2mg),再次沉淀硫化物,过滤和溶解。将溶液蒸发到 5ml,调节 pH 至 7,将高铈酸盐和高铈酸盐吸附到阴离子交换柱上(Dowex1×8, 200—800 目,硝酸根型),用水洗涤,然后用 0.25mol/L 高氯酸盐淋洗。向铈流份中加铜载体(4mg),将酸度调节为 2mol/L,沉淀硫化物。

测量结果示于图 1,同时还给出 Attrep<sup>[24]</sup>报告的从 232L 雨水中分出的铈-99 的放射性。

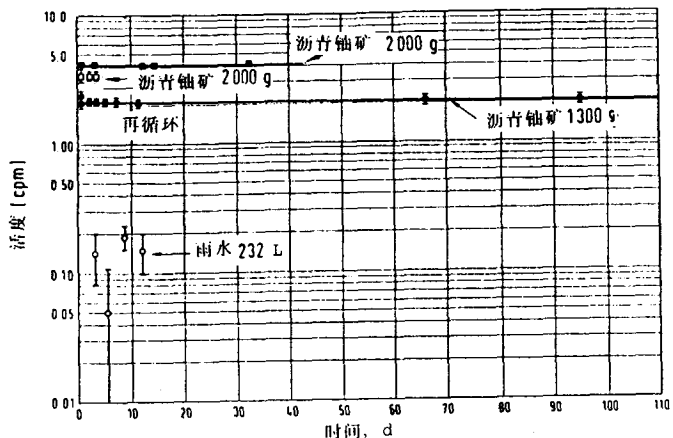


图 1 1964 年 B. T. Kenna 和 P. K. Kuroda<sup>[23]</sup>从刚果沥青铀矿(42%U)中分出的铈-99 的放射性

表 1 和表 2 中的数据显示,沥青铀矿中的<sup>99</sup>Tc/<sup>238</sup>U 比值与未辐照过的天然铀和贫化铀的<sup>99</sup>Mo/<sup>238</sup>U 比值相符合。这些结果说明沥青铀矿中的<sup>99</sup>Tc 主要是由<sup>238</sup>U 自发裂变产生的。

表 1 刚果沥青铀矿中的铈-99

| 编号 | 观测到的放射性<br>(计数/min/kg 矿石) | <sup>99</sup> Tc 含量<br>(10 <sup>-12</sup> Ci/kg 矿石) | <sup>99</sup> Tc 含量<br>(10 <sup>-10</sup> g <sup>99</sup> Tc/kg 矿石) |
|----|---------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1  | 1.8                       | 4.4                                                 | 2.5                                                                 |
| 2  | 1.7                       | 4.3                                                 | 2.5                                                                 |
| 3  | 2.1                       | 5.4                                                 | 3.1                                                                 |

表 2 铀盐和沥青铀矿中的钼-99 和铈-99

| 核 素              | 样 品        | 放射性<br>(10 <sup>-4</sup> 衰变/s/gU) |
|------------------|------------|-----------------------------------|
| <sup>99</sup> Mo | 未辐照过的天然 U  | 4.4±0.4                           |
| <sup>99</sup> Mo | 未辐照过的贫化 U* | 4.4±0.3                           |
| <sup>99</sup> Tc | 刚果沥青铀矿     | 4±1                               |

\* 应用的贫化铀样品的同位素组成为 99.989%的<sup>238</sup>U 和 0.011%的<sup>235</sup>U。

在铀矿石中预计存在的<sup>99</sup>Tc 放射性是

$$N_{99}\lambda_{99} = N_{238} \cdot \lambda_{238f} \cdot y \quad (1)$$

这里  $N_{99}$  和  $N_{238}$  分别是<sup>99</sup>Tc 和<sup>238</sup>U 的原子数; $\lambda_{99}$ 为<sup>99</sup>Tc 的衰变常数; $\lambda_{238f}$ 为<sup>238</sup>U 的自发裂变衰变常数; $y$ 是链 99 的裂变产额。

如果我们假定  $y$  大约是 6%,将自发裂变半衰期(8.04±0.3)×10<sup>15</sup>a 代入式(1),再考虑到



物质的原子量,我们得到

$$^{99}\text{Tc}/^{238}\text{U}=6.6\times 10^{-13}(\text{g/g}) \quad (2)$$

对于沥青铀矿和未辐照的铀盐中许多其它的裂变产物进行了类似的实验: $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{Te}$ ,  $^{132}\text{I}$ ,  $^{133}\text{I}$ ,  $^{134}\text{I}$ ,  $^{135}\text{I}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{143}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nb}$ ,  $^{147}\text{Pm}$  和  $^{149}\text{Pm}$ <sup>[25-33]</sup>。这些研究的结果说明含铀矿石含有少量的由 $^{238}\text{U}$ 自发裂变生成的锆和钷。因此,放射性矿石,如1905年Ogawa<sup>[1]</sup>研究过的来自斯里兰卡的方钍石,1925年Noddack等<sup>[2]</sup>研究过的一个铌铁矿的样品,必定含有少量的43号元素。已知产自斯里兰卡的方钍石含有多达10.32%的 $\text{UO}_2$ 和18.88%的 $\text{UO}_3$ ,一个产自马达加斯加的铌铁矿样品被报道含有2.02%的 $\text{U}_3\text{O}_8$ <sup>[34]</sup>。然而不幸的是在20世纪初还不能揭示在这些矿石中含有的极少量的钷。但是有趣的是1988年Van Assche<sup>[35]</sup>争辩说,发现43号元素的功劳应归功于Noddack等人<sup>[2]</sup>。Kuroda<sup>[36]</sup>,Herrmann<sup>[37]</sup>看到了上述文章提出的争议,但是经过仔细地审视仍没有接受这个看法。

#### 四、天然反应堆中的钷

在裂变现象发现后的半个世纪,Flügge<sup>[38]</sup>写道:“……我记得那是1939年1月的愉快的一天,我们刚刚学习完有关裂变的发现。午饭后散步时在我们年青科学家的小圈子中讨论,为什么铀的地质矿床还从未由于链式反应发生爆炸。回到研究所,我在图书馆找到一本老的地质手册查找铀矿。在1939年5月我写给Naturwissenschaften杂志的调研文章的最后一节,你们还能看到这次查询的结果。”

1945年8月6日刚刚在广岛扔下原子弹之后,我被东京的日本帝国海军部的一个官员召见,要求准备一个文件说明如何造一个原子弹。因此我花了几天时间去阅读Flügge<sup>[39]</sup>1939年发表的文章。因此我对这样一个想法发生了兴趣,即一个自持的铀链式反应过去可能在某个地方发生过,或许在波斯米亚的St. Joachimsthal大的沥青铀矿床或科罗拉多的钒钾铀矿。

二战结束后美国的大多数科学家认为,在地球的地质历史过程中自然界不可能发生过链式反应。他们的理由是,如果这种现象在过去发生过,那么产生的效应是天然产出的矿物中铀同位素组成会发生变化。但是二战以来橡树岭所积累的全部 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的比值的数据都没显示这种迹象。况且,将费米的反应堆理论<sup>[40]</sup>,

$$k_{\infty} = \epsilon p f \eta \quad (3)$$

应用到铀矿床似乎引导出一个明确结论,即链式反应从未能成为自持。

1945年夏天后的11年,我预言在大约20亿年以前天然反应堆在地球上可能运行过<sup>[41,42]</sup>。1972年非洲加蓬共和国的Oklo铀矿区,法国科学家发现了这样一种反应堆的遗迹<sup>[43-58]</sup>。在 $1720\pm 20\text{Ma}$ 以前Oklo现象发生过,它产生的钷量远远大于现今发现的含铀矿石中的钷。

1975年Ruffenach等<sup>[46]</sup>报告了两个Oklo矿石样品和一个中心部位样品的铀及几个裂变产物的同位素分析及化学分析的结果。表3给出Oklo堆运行中铀矿石辐照受到的热中子积分注量值。对于中心部位样品SC36-1413-3得到了最大的中子注量值为 $1.32\times 10^{21}(\text{n/cm}^2)$ ,同时得到 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=0.00410$ (原子/原子)的最低值。因为 $^{99}\text{Tc}$ 半衰期是 $2.13\times 10^5\text{a}$ ,所以在中心部位样品中仅仅是它的衰变产物 $^{99}\text{Ru}$ ,以及一部分中子俘获反应转变成的 $^{100}\text{Ru}$ 。

表 3 Ruffenach 等<sup>[46]</sup>报道的 Oklo 铀矿石的积分中子注量值

| 样 品         | $\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}$ | 铀 含 量<br>(%) | 积分中子注量<br>( $10^{21}\text{n/cm}^2$ ) |
|-------------|-----------------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| KN50-3548   | 0.00465                                 | 55           | 1.23                                 |
| KN50-323    | 0.00482                                 | 7            | 1.02                                 |
| SC36-1408-4 | 0.00545                                 | 23           | 0.76                                 |
| SC36-1410-3 | 0.00527                                 | 58           | 0.97                                 |
| SC36-1413-3 | 0.00410                                 | 37           | 1.32                                 |
| SC36-1418   | 0.00574                                 | 58           | 0.18                                 |

中心部位样品 SC36-1413-3 的  $^{235}\text{U}$  丰度是 0.410 原子%，作为对比正常的天然铀为 0.7202，因此， $0.7202 - 0.410 = 0.3102$  原子%的  $^{235}\text{U}$  一定转化成了裂变产物，同时这个样品的铀含量为 37%。如果我们假设  $^{99}\text{Tc}$  的产额为大约 6%，那么大约  $0.3102 \times 0.06 = 0.019$  原子%的铀转变成了  $^{99}\text{Tc}$ ，因此人们得到一个近似值为

$$^{99}\text{Tc}/^{238}\text{U} = 8 \times 10^{-5} (\text{g/g}) \quad (4)$$

1975 年 Frejacques 等<sup>[48]</sup>报道了 Oklo 矿石中稳定钌同位素的相对丰度，这些数据与从 93%  $^{235}\text{U}$ ，3%  $^{238}\text{U}$  和 4%  $^{239}\text{Pu}$  而来的裂变产物混合物中计算出的比值符合得十分好，但是如表 4 所示  $^{100}\text{Ru}$  有小的过剩。根据 Hagemann<sup>[47]</sup>和 Frejacques 等<sup>[48]</sup>的意见，这是由于这样一个事实，即  $^{99}\text{Tc}$  以中子俘获被转化成  $^{100}\text{Ru}$ ，而同时它以  $2.13 \times 10^5 \text{a}$  的半衰期衰变成  $^{99}\text{Ru}$ ：

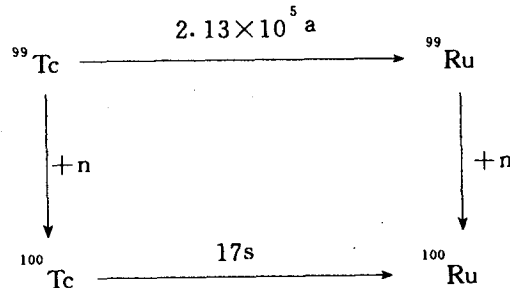


表 4 Frejacques 等<sup>[48]</sup>报道的 Oklo 铀矿石中钌的同位素组成

| 样 品                                                                                       | $^{96}\text{Ru}$ | $^{98}\text{Ru}$ | $^{99}\text{Ru}$ | $^{100}\text{Ru}$ | $^{101}\text{Ru}$ | $^{102}\text{Ru}$ | $^{104}\text{Ru}$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| KN50-236                                                                                  | —                | —                | 34.35            | 0.82              | 28.56             | 24.63             | 11.64             |
| KN50-3548                                                                                 | —                | —                | 31.35            | 0.95              | 29.48             | 25.87             | 12.35             |
| SC36-1413-3                                                                               | —                | —                | 29.59            | 0.86              | 30.33             | 26.56             | 12.26             |
| SC36-1418                                                                                 | —                | —                | 27.70            | 0.82              | 30.97             | 27.33             | 13.18             |
| SC36-1423-5                                                                               | —                | —                | 29.52            | 0.98              | 30.07             | 26.64             | 12.79             |
| 93% ( $^{235}\text{U}$ ) + 3% ( $^{238}\text{U}$ )<br>+ 4% ( $^{239}\text{Pu}$ ) 裂变生成的 Ru | —                | —                | 34.66            | —                 | 28.56             | 24.56             | 11.84             |
| 天然 Ru                                                                                     | 5.51             | 1.87             | 12.72            | 12.62             | 17.07             | 31.61             | 18.60             |

Hagemann 等<sup>[47]</sup>在 1975 年报道了，有可能来测定 Oklo 反应堆中发生的反应的持续时间。方法是研究几个同位素，并假设中子吸收事件和放射性衰变两个同时发生的反应之间的竞争。中子吸收事件可导致 (a) 一个裂变事件或 (b) 导致一个中子俘获事件。具有 24000a 半衰期的  $^{239}\text{Pu}$  的应用是以它对裂变过程的贡献为基础的。对一些元素 (对这些元素钷给出的裂变产额与铀的不同) 进行同位素分析就可以精确地测定这种贡献。对于 Oklo 矿石由  $^{239}\text{Pu}$  方法得出的持续时间值在 541000a 到 640000a 之间。

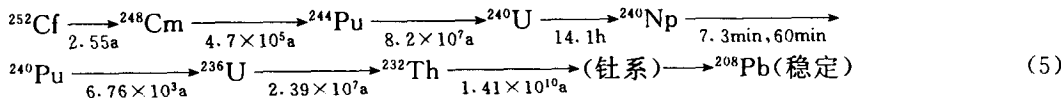
Hagemann 等<sup>[47]</sup>也发现， $^{99}\text{Tc}$  以 220000a 半衰期衰变到  $^{99}\text{Ru}$ ， $^{99}\text{Tc}$  和  $^{99}\text{Ru}$  中子俘获导致生

成<sup>100</sup>Ru,这两个核反应之间的竞争也能使人们测定 Oklo 现象的持续时间。但是这两个元素的相对迁移限制了这种方法的精密度。这里值得注意的是,<sup>129</sup>I 以  $1.6 \times 10^7$  a 半衰期放射性衰变到<sup>129</sup>Xe,和这两个核素中子俘获导致生成<sup>130</sup>Xe 之间竞争却不能利用,这是因为碘和氙在反应期间有迁移。

法国科学家在 70 年代对 Oklo 反应堆完成的研究工作所获得的新知识,对解决宇宙化学领域中,七八十年代研究者遇到的问题起到了决定性作用。

## 五、有关太阳系年龄的一个注解

当我听到 1945 年 8 月 9 日在长崎投下的原子弹是由<sup>239</sup>Pu 制造的时候,我想到由星球爆炸产生的碎片形成了太阳系,那么在自然界中或许可能存在这些有着很长半衰期的“人造的”元素。9 年之后的 1954 年,Studier 等<sup>[59-61]</sup>在美国政府领导的于 1952 年 11 月在南太平洋进行的热核试验的碎片中发现了<sup>244</sup>Pu。这个同位素是所有已知的人工制造的超铀元素同位素中最稳定的,它属于放射性衰变链 4n(钍)系:



有半衰期为 23.9Ma 的<sup>236</sup>U 也属于这同一个衰变系,注意到这一点是很有趣的。这就意味着,太阳系中在其形成时刻,<sup>232</sup>Th 与<sup>238</sup>U 间开始的比值一定显著地小于陨石和月球样品现今观察到的<sup>232</sup>Th/<sup>238</sup>U 比值。然后可以推断,一些非常老的陨石和月球样品的年龄,从<sup>208</sup>Pb/<sup>232</sup>Th 方法计算的值可能小于根据<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U, <sup>207</sup>Pb/<sup>235</sup>U 和<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 比值计算出的值。

1956 年 Patterson<sup>[62]</sup>报道地球和陨石的年龄是  $4550 \pm 70\text{Ma}$ 。1970 年 Tatsumoto 和 Rosholt<sup>[63]</sup>报告了阿波罗 11 月球细砂和角砾岩的铅同位素年龄,1973 年 Tatsumoto<sup>[64]</sup>报告了月球 20 土壤的铅同位素年龄。从表 5 可以看出这些月球样品的<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U, <sup>207</sup>Pb/<sup>235</sup>U 和<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 年龄是几乎一致的,但是<sup>208</sup>Pb/<sup>232</sup>Th 年龄总是小于从其它同位素对计算出的年龄。这些结果说明,分歧很可能归结于<sup>208</sup>Pb 的亏损。它的亏损是由这样一个事实引起的,当这些样品开始积累它们的铅时,一些<sup>236</sup>U 和<sup>244</sup>Pu 的原子还没有足够时间衰变到<sup>232</sup>Th。然而对碳质球粒陨石却没有观察到这种倾向。

表 5 Tatsumoto 和 Rosholt<sup>[63]</sup>和 Tatsumoto<sup>[64]</sup>报告的阿波罗 11 和月球 20 样品的铅同位素年龄

| 样 品        | $\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}}$ | $\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{235}\text{U}}$ | $\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}}$ | $\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{232}\text{Th}}$ |
|------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|            | (Ma)                                         |                                              |                                               |                                               |
| 10084(细砂)  | 4685                                         | 4668                                         | 4659                                          | 4525                                          |
| 10061(角砾岩) | 4710                                         | 4678                                         | 4663                                          | 4594                                          |
| 月球 20(土壤)  | 5130                                         | 5020                                         | 4980                                          | 4950                                          |

表 6 和表 7 给出 Tatsumoto 等<sup>[65]</sup>于 1976 年报道的 Allende 和 Orgueil 碳质球粒陨石的铅同位素年龄。可以看出,在这些陨石中发现的铅的同位素组成与原生铅没有很大差别,并且从<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U, <sup>207</sup>Pb/<sup>235</sup>U 和<sup>208</sup>Pb/<sup>232</sup>Th 比值计算出的年龄比它们的<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 年龄大许多。这些结果说明这些陨石含有大量过剩的放射性衰变生成的<sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb 和<sup>208</sup>Pb。

表 6 Tatsumoto 等<sup>[65]</sup>报道的 Allende, Orgueil 和 Canyon Diablo 陨石中铅的同位素组成

| 样 品              | $\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$ | $\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$ | $\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$ |
|------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| (1)Allende       | 11.250                                    | 11.451                                    | 31.35                                     |
| (2)Orgueil       | 9.845                                     | 10.614                                    | 30.02                                     |
| (3)Canyon Diablo | 9.307                                     | 10.294                                    | 29.476                                    |

表 7 按照 Tatsumoto 等<sup>[65]</sup>给出的 Allende 和 Orgueil 陨石的铅同位素年龄

| 样 品        | $\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$<br>(= $t_1$ ) | $\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$<br>(= $t_2$ ) | $\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$<br>(= $t_3$ ) | $\frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}}$<br>(= $t_4$ ) |
|------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
|            | (Ma)                                                   |                                                        |                                                         |                                                         |
| (1)Allende | 8820                                                   | 5570                                                   | 4496                                                    | 10400                                                   |
| (2)Orgueil | 9860                                                   | 5780                                                   | 4495                                                    | 14400                                                   |

从以下方程式可以计算放射成因铅的过剩量:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 \cdot (e^{\lambda_{238} \cdot t_3} - 1) + a \quad (6)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 \cdot (e^{\lambda_{235} \cdot t_3} - 1) + b \quad (7)$$

$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 \cdot (e^{\lambda_{232} \cdot t_3} - 1) + c \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{a}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0} \cdot 100(\text{百分数}) \quad (9)$$

$$\beta = \frac{b}{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0} \cdot 100(\text{百分数}) \quad (10)$$

$$\gamma = \frac{c}{\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 - \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0} \cdot 100(\text{百分数}) \quad (11)$$

这里下角标代表观测到的和原生的比值;  $t_3$  是  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  年龄;  $\lambda_{238}$ ,  $\lambda_{235}$  和  $\lambda_{232}$  分别是  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  和  $^{232}\text{Th}$  的衰变常数。

表 8 给出对于 Orgueil 和 Allende 陨石和一些月球样品计算出的  $\alpha$ ,  $\beta$  和  $\gamma$  值。这里注意到阿波罗 11 样品 10061 和 10084 的  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  年龄 ( $t_3$ ) 与表 5 中所列的值不同。产生这种情况的原因是在这些计算中对于原生铅应用了一组新的衰变常数和同位素组成数据。下边是计算中应用的 1973 年 Tatsumoto 等<sup>[66]</sup>推荐的一组新的值:

$$\begin{aligned} \lambda_{238} &= 0.15525 \times 10^{-9} (\text{a}^{-1}) \\ \lambda_{235} &= 0.98485 \times 10^{-9} (\text{a}^{-1}) \\ \lambda_{232} &= 0.04975 \times 10^{-9} (\text{a}^{-1}) \\ ^{238}\text{U}/^{235}\text{U} &= 137.88 (\text{原子/原子}) \\ \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 &= 9.307 \pm 0.006 (\text{原子/原子}) \\ \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 &= 10.294 \pm 0.006 (\text{原子/原子}) \\ \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 &= 29.476 \pm 0.018 (\text{原子/原子}) \end{aligned} \quad (12)$$

从计算的结果得到几个有价值的事实: (a) Allende 白色和粉红色包体以及 Angra dos Reis 无球粒陨石似乎在 Allende 和 Orgueil 大块样品积累之前大约 60—150Ma 已经开始积累它们