

选 修 课 教 材

# 环境同位素水文地质学基础

刘存富 王恒纯 编

武汉地质学院水文地质教研室

1984年10月

出版发行：武汉地质学院教材科  
印 刷：武汉地质学院印刷厂  
责任编辑：张定华  
校 对：郭金楠

---

印 数：3000

# 前 言

同位素水文地质学是在同位素地质学和水文地质学的基础上发展起来的一门新兴学科。自五十年代开始,同位素方法已引入水文地质研究,最初主要应用于地下水年龄测定等。近廿年来,随着科学技术的发展,同位素测试技术有了很大改进,同位素应用大大扩展,对天然水中环境同位素(如D、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$ 、 $^{18}\text{O}$ 、 $^{22}\text{Rn}$ 及 $^{222}\text{Rn}$ 等)的研究,为研究分布的规律进行了大量研究并取得了很大成果。环境同位素在天然水系统中“示踪”天然水,查明地下水的形成过程,因此研究它们的分布规律及分布规律,有可能直接提供有关地下水形成和运移的信息。目前,同位素方法作为研究地下水的较为有效的新手段,获得了空前的发展,并逐渐形成了自己的科学体系。同位素水文地质学作为水文地质学的一个分支,它的主要任务是研究地下水中同位素的组成、分布规律以及自然界各种自然过程(如化学过程)中的分馏作用,并应用这些原理解决各种水文地质问题,如测定地下水的年龄,研究地下水的补给水文地质过程提供依据,查明地下水化学组分的来源,探讨地下水矿成作用等。目前许多国家已将环境同位素方法列为水文地质调查的常规方法,我国在这方面的工作发展较晚,为了能尽快地推广和应用,并为水文地质专业高年级学生选修同位素水文地质学课程提供一本参考教材,我们不顾力量之微薄,编写了这本《环境同位素水文地质学基础》,希望能对读者有所助益。

本书分为两篇共十二章,第一篇为“环境同位素基本理论及应用”。第一章系统地介绍了有关同位素的基本知识。第二章至第五章讨论水文地质领域中所用环境同位素:氮的放射性同位素氮-14( $^{14}\text{C}$ )和稳定同位素氮(D)、氧-18( $^{18}\text{O}$ )、氧-17( $^{17}\text{O}$ )、碳-13( $^{13}\text{C}$ )、硫-34( $^{34}\text{S}$ )等在天然水中的分布及分馏机理作了详细讨论,并引用实例说明它们同位素在水文地质中的应用。第二篇为“环境同位素测定原理与方法”。第六章和第七章简要地介绍了质谱分析法和液闪计数法的基本原理。第八章至第十二章较详细地介绍了氮(D)、氧-18( $^{18}\text{O}$ )、氧-17( $^{17}\text{O}$ )、氮-14( $^{14}\text{C}$ )、碳-13( $^{13}\text{C}$ )和硫-34( $^{34}\text{S}$ )的测定方法及测试结果的计算。

除第五章以外,其他各章均由刘学富同志编写,王复庵同志编写了第五章并统编和审阅了全文。肖红琴和张红波两同志完成了全部图件,张定平同志担任了本书的责任编辑。在此一并致谢。

限于编者的水平,错误之处一定不少,恳请读者指正。

编者 1984年9月13日

# 目 录

前 言	
第一篇 环境同位素基本理论及应用	
第一章 同位素基础知识	( 1 )
§1 同位素及其分类	( 1 )
§2 放射性衰变	( 3 )
§3 同位素分馏作用	( 7 )
第二章 氢的放射性同位素—氚	( 12 )
§1 概述	( 12 )
§2 分析结果的表示方法	( 12 )
§3 天然氚和人工氚	( 13 )
§4 天然水中氚的分布特征	( 15 )
§5 氚在水文地质中的应用	( 21 )
第三章 碳同位素	( 28 )
§1 概述	( 28 )
§2 分析结果的表示方法	( 29 )
§3 碳同位素分馏	( 31 )
§4 碳的稳定同位素 ( $^{13}\text{C}$ ) 及其在水文地质中的应用	( 33 )
§5 碳的放射性同位素 ( $^{14}\text{C}$ ) 及其在水文地质中的应用	( 40 )
第四章 氢氧稳定同位素	( 55 )
§1 概述	( 55 )
§2 分析结果的表示方法	( 56 )
§3 氢氧稳定同位素的分馏	( 60 )
§4 天然水的氢氧同位素组成	( 70 )
§5 氢氧稳定同位素在水文地质中的应用	( 82 )
第五章 硫同位素	( 97 )
§1 概述	( 97 )
§2 硫同位素的分馏	( 98 )
§3 地下水中硫化学组分的硫同位素组成及其形成	( 104 )
§4 硫同位素在水文地质中的应用	( 113 )
第二篇 同位素测试技术及样品制备	
第六章 质谱分析法	( 124 )
§1 质谱分析法基本原理	( 124 )

§2	质谱仪的结构	( 125 )
<b>第七章</b>	<b>液体闪烁计数法</b>	( 130 )
§1	概述	( 130 )
§2	闪烁体和闪烁过程	( 130 )
§3	闪烁材料和闪烁溶剂	( 131 )
§4	光电倍增管	( 132 )
§5	双管液体闪烁计数器	( 133 )
§6	计数瓶	( 135 )
§7	本底计数来源及降低本底方法	( 135 )
<b>第八章</b>	<b>天然水中氚测定方法</b>	( 137 )
§1	电解浓缩测定法	( 137 )
§2	合成苯法	( 144 )
<b>第九章</b>	<b>地下水<sup>14</sup>C年龄测定方法</b>	( 148 )
§1	概述	( 148 )
§2	水样预处理(共沉淀法)	( 148 )
§3	样品制备(合成苯法)	( 150 )
§4	计数	( 152 )
§5	年龄计算	( 152 )
<b>第十章</b>	<b>碳酸盐、硫酸盐和天然水中氧同位素测定方法</b>	( 155 )
§1	碳酸盐中氧同位素测定方法(磷酸反应法)	( 155 )
§2	硫酸盐中氧同位素测定方法	( 157 )
§3	天然水中氧同位素测定方法(CO <sub>2</sub> -水平衡法)	( 160 )
<b>第十一章</b>	<b>天然水中氘的测定方法</b>	( 162 )
§1	金属铀还原法	( 162 )
§2	锌还原法	( 164 )
<b>第十二章</b>	<b>天然水中硫同位素测定方法</b>	( 165 )
§1	方法原理	( 165 )
§2	样品的预处理	( 165 )
§3	仪器、备品及试剂	( 166 )
§4	样品制备	( 166 )
§5	质谱分析和结果计算	( 167 )
<b>参考文献</b>		( 168 )

# 第一章 同位素基础知识

## §1 同位素及其分类

自然界存在的元素共有 92 种，最轻的是氢，最重的是铀。铀以后的一些元素（93—107）是人工制造的，称为超铀元素。

元素的原子核或核素 (*nuclide*) 是由一定数目的质子和中子所组成，凡是核内质子数相同而中子数不等的核素称为同位素。同位素的原子核组成通常用  ${}^A_Z\text{X}$  来表示，其中 X 代表元素的化学符号，Z 为原子序数，A 为原子质量数，它等于质子 (p) 和中子 (n) 的总数 ( $A=p+n$ )。例如氢的同位素氕、氘、氚的原子核组成分别表示为： ${}^1_1\text{H}$ 、 ${}^2_1\text{H}$ 、 ${}^3_1\text{H}$  (表 1-1)。

按同位素产生的条件可分天然同位素和人工同位素。

天然同位素系指宇宙起源的核素的同位素，如 T、 ${}^{14}\text{C}$ 、 ${}^{18}\text{O}$ 、D 等。人工同位素是通过核反应方法人为制造出的同位素，如人工氚， ${}^{60}\text{Co}$  等。

表 1-1 氢的同位素

名 称	氕	氘	氚
符号(X)	${}^1\text{H}$	${}^2\text{H}(\text{D})$	${}^3\text{H}(\text{T})$
原子序数(Z)	1	1	1
电子数(e)	1	1	1
质子数(p)	1	1	1
中子数( $n=A-Z$ )	0	1	2
质量数(A)	1	2	3
原子质量(a)	1.007825	2.014102	3.016050
${}^A_Z\text{X}$	${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{H}$	${}^3_1\text{H}$

按照核结构的稳定性可分放射性同位素和稳定同位素。

放射性同位素的原子核能够以某种方式自发地发生衰变并产生放射性现象，如 T、 ${}^{14}\text{C}$  等。

稳定同位素的原子核不能自发地发生改变，如  ${}^{18}\text{O}$ 、D、 ${}^{13}\text{C}$ 、 ${}^{34}\text{S}$ 、 ${}^{15}\text{N}$  等。

## §2 放射性衰变

放射性同位素的核自发地转变为另一种元素的同位素并放射出某一种粒子（如 $\alpha$ 、 $\beta^-$ 、 $\beta^+$ 等）或 $\gamma$ 射线的现象称为衰变（或蜕变）。核衰变的速度不受外加因素（如温度、压力的改变）的影响。有的放射性同位素衰变得快，有的则很慢。母核衰变后产生的子核可能是稳定的，也可能是不稳定的。不稳定的核继续衰变产生第三代子核，直至最后产生出稳定的原子核为止。

### 一、放射性衰变定律

任何放射性同位素其原有的放射性原子核的数量都将随着时间的推移而减少。实验证明，在 $t$ 到 $t+\Delta t$ 的时间间隔内，发生衰变的原子核数 $\Delta N$ 与时间 $\Delta t$ 及在该时间内尚未衰变的原子核数 $N$ 成正比，即：

$$\Delta N \propto N \cdot \Delta t$$

写成等式则为：

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = -\lambda N \quad (1-1)$$

式中 $\lambda$ 是比例常数，称为衰变常数。右边的负号表示 $N$ 的值随时间 $t$ 的增大而减小，即 $\Delta N$ 为负。若所取的时间间隔非常小，则式(1-1)可写成微分方程：

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

整理：

$$-\lambda dt = \frac{1}{N} dN \quad (1-2)$$

当 $t=0$ ， $N=N_0$ 时，对式(1-2)进行积分

$$-\int_0^t \lambda dt = \int_{N_0}^N \frac{1}{N} dN$$
$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (1-3)$$

式中： $N$ — $t$ 时刻的原子数；

$N_0$ — $t=0$ 时的原子数；

$t$ —衰变时间；

$\lambda$ —衰变常数。

式(1-3)是放射性衰变定律的一般表达式，它表明原始放射性同位素原子核数( $N_0$ )的减少是按指数规律进行的。

### 二、衰变常数与半衰期的关系

#### (一) 衰变常数( $\lambda$ )

由(1-2)式可知， $-dN$ 是原子核在 $t$ 到 $t+dt$ 时间间隔内的衰变数，它与时间间隔 $dt$ 及 $t$ 时刻的原子核数 $N$ 成正比。它们的比例系数即是衰变常数 $\lambda$ 。

$$\lambda = \frac{-\frac{dN}{dt}}{N} \quad (1-4)$$

式中 $-\frac{dN}{dt}$ 表示放射性同位素的衰变几率，称为放射性活度。

每一种放射性同位素都有其固定的衰变常数。 $\lambda$  值大，放射性同位素衰变得快， $\lambda$  值小则衰变得慢。

## (二) 半衰期 ( $T_{\frac{1}{2}}$ )

半衰期是一定数量放射性原子核衰变掉一半所需的时间。它与衰变常数 ( $\lambda$ ) 的关系可由 (1-3) 式求得。按  $T_{\frac{1}{2}}$  的定义，当  $t = T_{\frac{1}{2}}$  时，

$$N = \frac{1}{2} N_0 = N_0 \cdot e^{-\lambda T_{\frac{1}{2}}}$$

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda} \quad (1-5)$$

由式 (1-5) 可知， $T_{\frac{1}{2}}$  与  $\lambda$  成反比。即衰变常数 ( $\lambda$ ) 越大，半衰期 ( $T_{\frac{1}{2}}$ ) 越小，放射性原子核衰变越快。

不同的放射性同位素，其半衰期是不同的，例如氡的半衰期是 12.262 年， $^{14}\text{C}$  是 5730 年， $^{238}\text{U}$  是 45 亿年， $^{232}\text{Th}$  是 139 亿年等等。

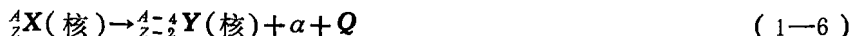
## 三、放射性原子核衰变机理

放射性原子核能以不同的方式进行衰变，有  $\alpha$  衰变， $\beta^-$  衰变， $\beta^+$  衰变，电子俘获， $r$  衰变等。

### (一) $\alpha$ 衰变

原子核自发地放射出  $\alpha$  粒子而发生的转变，叫做  $\alpha$  衰变。 $\alpha$  粒子实际上就是氦原子核 ( $^4_2\text{He}$ )，它的质量和氦核相等，即  $m_\alpha = 4.002775$  原子质量单位 ( $amu$ )，而且也由 2 个质子和 2 个中子组成，带有  $2e$  正电荷。

凡是作  $\alpha$  衰变的放射性元素衰变后它的原子质量数 ( $A$ ) 都减少 4，原子序数 ( $Z$ ) 减少 2。若用  $X$  代表母体， $Y$  代表子体，则  $\alpha$  衰变可用下式表示：



式 (1-6) 中  $Q$  为衰变能，它的值相当于母体核的质量与子体核及  $\alpha$  粒子的质量之差。但在实际计算中不用核的质量，而是用包括绕行电子质量在内的原子质量。这样，在母体的原子中有  $Z$  个绕行电子，而在子体的原子中只有  $Z-2$  个绕行电子，比母体减少 2，因此，这两个电子的质量在计算时必须加进去。

即：
$$Q = m_Z - (m_{Z-2} + 2m_e + m_\alpha) \quad (1-7)$$

$m_Z$  和  $m_{Z-2}$  分别为母体和子体的原子质量， $m_e$  和  $m_\alpha$  分别为电子和  $\alpha$  粒子的质量。 $2m_e + m_\alpha = m_{He}$ ，即为氦的同位素质量，所以：

$$Q = m_Z - (m_{Z-2} + m_{He}) \quad (1-8)$$

式 (1-6) 也可采用同位素质量形式表示：



因为式 (1-9) 里的  $Q$  值必须是正值，所以凡是能够产生  $\alpha$  衰变的原子，其母体的质量必定大于子体和氦原子的总质量，即：

$$m_Z > m_{Z-2} + m_{He} \quad (1-10)$$

这就是为什么有这些放射性原子核能够作  $\alpha$  衰变，而有些放射性原子核却不能作  $\alpha$  衰变的原因。

### (二) $\beta^-$ 衰变



原子核自发地放射出 $\beta^-$ 粒子而发生的转变叫做 $\beta^-$ 衰变。 $\beta^-$ 粒子的质量等于0.000549原子质量单位。它相当于电子，带一个单位负电荷。因为 $\beta^-$ 粒子的质量和核的质量相比要小得多，所以作 $\beta^-$ 衰变的母体和子体的原子质量数( $A$ )是相同的，但子体的原子序数( $Z$ )比母体却增加1。



式中 $\gamma$ 是中微子。 $\beta^-$ 衰变也可以看成是母核中一个中子转变成为质子和电子，即 $n \rightarrow p + \beta^- + \gamma$ 。

$$Q = m_Z - [(m_{Z+1} - m_e) + m_\beta + m_\gamma] \quad (1-12)$$

$m_e$ ,  $m_\beta$ 和 $m_\gamma$ 分别表示电子、 $\beta$ 粒子和中微子的质量。因为中微子的质量十分微小可忽略不计，而 $m_\beta = m_e$ ，所以上式可写成：

$$Q = m_Z - m_{Z+1} \quad (1-13)$$

由上式可知，产生 $\beta^-$ 衰变的母体的原子质量必须大于子体的原子质量。 $\beta^-$ 衰变有三个生成物： ${}^A_{Z+1} Y$ ， $\beta^-$ 粒子和 $\gamma$ ，因此在衰变时所释放出来的能量将由这三种粒子所带走。因为三个粒子的发射方向所成的角度可以是任意的，所以每个粒子所带走的能量将是不固定的。由于子体核的质量要比 $\beta$ 粒子的质量大几千倍以至几十万倍，子体核所带走的能量是微不足道的，故有：

$$Q = E_Y + E_\beta + E_\gamma \approx E_\beta + E_\gamma \quad (1-14)$$

式中 $E_Y$ 、 $E_\beta$ 和 $E_\gamma$ 分别是子体、 $\beta$ 粒子和中微子的动能。 $E_\beta$ 值可由最小的零( $E_\gamma \approx Q$ )到最大的值 $Q$ ( $E_\gamma = 0$ )，形成一个连续的能谱(图1-1)。

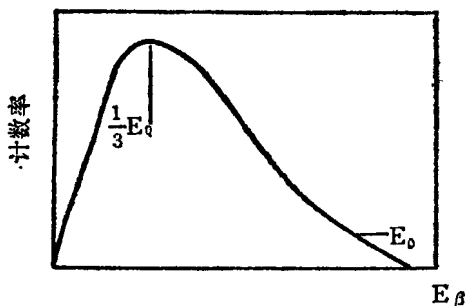


图1-1  $\beta$ 粒子能量分布曲线

由图可知， $\beta$ 能谱有三个特点：(1) $\beta$ 粒子的能量是连续分布的；(2)有一个确定的最大能量 $E_0$ ，它的数值和 $Q$ 值几乎相等；(3)曲线有一个峰值，一般在 $\frac{1}{3}E_0$ 地方强度最大。放射性同位素氚( $T$ )和 ${}^{14}C$ 都属于 $\beta^-$ 衰变类型。

### (三) $\beta^+$ 衰变

原子核自发地放射出 $\beta^+$ 粒子而发生转变称为 $\beta^+$ 衰变。 $\beta^+$ 粒子又称为正电子或阳电子，是质量和电子相等而带正电荷的粒子。 $\beta^+$ 衰变可以看成是核里的一个质子转变成为中子并放出 $\beta^+$ 粒子和中微子。



$\beta^+$ 衰变的子体和母体具有相同的原子质量数( $A$ )，但是原子序数( $Z$ )减少1。



式中的衰变能 ( $Q$ ) 同样可以用质量守恒定律求得。

$$Q = m_Z - [(m_{Z-1} + m_e) + m_{\beta^+} + m_\gamma] \\ \approx m_Z - m_{Z-1} - 2m_e \quad (1-17)$$

式中:  $m_{\beta^+}$  为  $\beta^+$  粒子的质量 (其它符号同前)。产生  $\beta^+$  衰变的必要条件是:

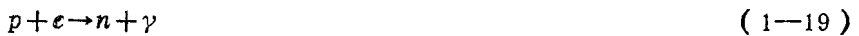
$$m_Z > m_{Z-1} + 2m_e \quad (1-18)$$

如同  $\beta^-$  粒子一样,  $\beta^+$  的能谱也是连续的。最大能量仍为  $E_0 \approx Q$ 。与  $\beta^-$  衰变不同之处是  $\beta^+$  衰变的  $Q$  值不等于母体和子体的同位素质量之差。

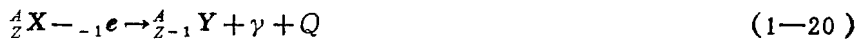
#### (四) 电子俘获

如上所述, 如果  $m_Z > m_{Z-1}$ , 但  $m_Z - m_{Z-1} < 2m_e$  时,  $\beta^+$  衰变不会发生。在这种情况下, 母体  ${}^A_Z X$  可以通过电子俘获的方式衰变成为子体  ${}^A_{Z-1} Y$ 。

电子俘获是指原子核从核外的电子壳层中俘获一个绕行电子而使核里的一个质子转变成中子和中微子, 即:



它的核衰变过程可以用下式表示:



因为  $K$  壳层最靠近核, 所以  $K$  层电子被俘获的几率最大。俘获  $K$  层电子称为  $K$  俘获; 俘获  $L$  层电子称  $L$  俘获。整个系统的电子数目在衰变前后并无增减, 只是俘获电子时, 必需消耗相当于电子结合能的能量  $\epsilon_i$ , 所以  $Q$  的值为:

$$Q = m_Z - m_{Z-1} - \frac{\epsilon_i}{c^2} \quad (1-21)$$

式中  $c$  为光在真空中的速度;  $i$  代表电子层。

由此可见, 产生电子俘获的必要条件是:

$$m_Z > m_{Z-1} + \frac{\epsilon_i}{c^2} \quad (1-22)$$

在电子俘获的衰变过程中只放射出一个中微子, 其能量是单色的,  $E_\nu \approx Q$ 。

应当指出, 能满足产生  $\beta^+$  衰变条件 (式 1-18) 的也能满足产生电子俘获的条件 (式 1-22)。所以, 有许多放射性元素的衰变同时具有放射  $\beta^+$  粒子和电子俘获的性质。还有为数不多的放射性元素既满足  $\beta^+$  衰变条件, 又满足  $\beta^-$  衰变条件, 如  ${}_{47}^{108}\text{Ag}$ 、 ${}_{35}^{80}\text{Br}$  等具有同时放射  $\beta^-$  粒子、 $\beta^+$  粒子和电子俘获的衰变。

$\beta^-$  衰变、 $\beta^+$  衰变和电子俘获是  $\beta$  衰变的三种类型。通常所说的  $\beta$  粒子是电子和正电子的统称。

#### (五) 同质异能跃迁

原子核通过发射  $\gamma$  光子 (或称  $\gamma$  射线), 从激发态跃迁到较低能态的过程称为同质异能跃迁 (或  $\gamma$  跃迁)。

$\gamma$  射线是从原子核内发射出来的一种电磁辐射, 波长比较短 (波长从  $10^{-8}\text{cm}$  至  $10^{-11}\text{cm}$ ) 它的性质和  $x$  射线十分相似。 $\gamma$  射线通常是伴随  $\alpha$  射线、 $\beta$  射线或其它射线一起产生的。作电子俘获的核衰变, 有时也伴有  $\gamma$  射线。同质异能跃迁对于核的原子序数 ( $Z$ ) 和原子质量数 ( $A$ ) 都没有影响。

$\gamma$  射线的能量是单色的, 它的能量差不多等于两个能级的能量差。

$$\Delta E \approx E_\gamma \quad (1-23)$$

式中： $\Delta E$ —跃迁前后两个能级的能量差；

$E_\gamma$ — $\gamma$ 射线的能量。

#### 四、放射性系

自放射性母元素开始，经过顺次连续的衰变直至生成稳定的元素为止所形成的一组放射性元素系列称为放射性系。天然的放射性系有三个：铀镭系、钍系和锕系。人工放射性元素发展以后，又发现镎系。它们的共同特点是，在同一放射性系里，母体和各子体间的原子质量之差恰是4的倍数。（如表1—2）

表1—2

放射性系

放射性系	原子质量数	天然的	人造的*
铀镭系	$A=4n+2$	( $n=51, 52 \dots 58, 59$ )	( $n=60, 61 \dots$ )
钍系	$A=4n$	( $n=52, \dots 57, 58$ )	( $n=59, 60, 61, 62$ )
锕系	$A=4n+3$	( $n=51, \dots 57, 58$ )	( $n=59, 60$ )
镎系	$A=4n+1$	( $n=52, {}^{209}\text{Bi}$ )	( $n=52, \dots 60, 61, 62$ )

\*只指原子质量数比天然同位素大的人造同位素。

放射性的衰变关系可以用A对Z的图来表示（图1—2）。

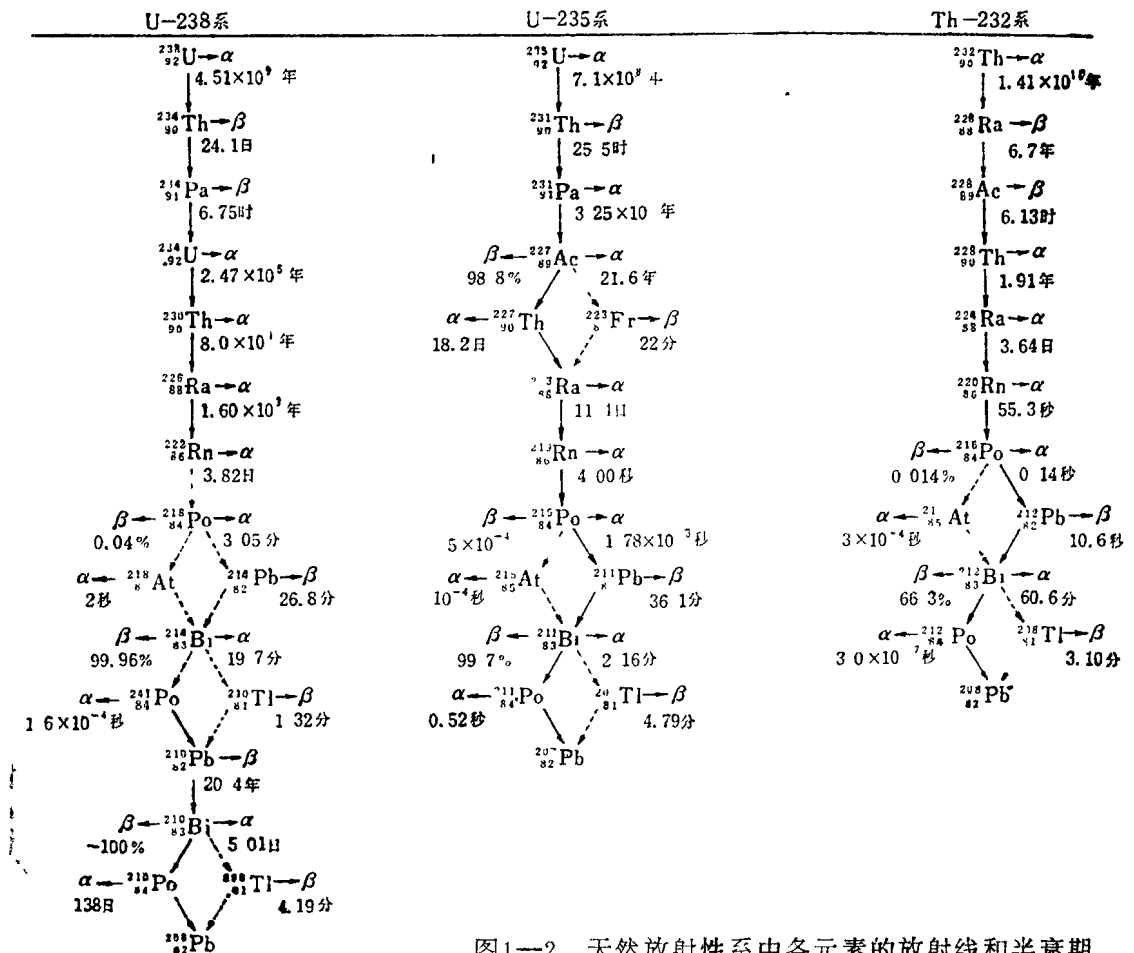


图1—2 天然放射性系中各元素的放射线和半衰期  
(据R. C. Weast, 1973; J. A. Dean, 1973)

### §3 同位素分馏作用

大量的研究表明，不同物质中各种同位素的含量不同，有的富含重同位素，有的富含轻同位素。即使是同一种物质，例如大气降水，当它所处的环境不同（如高度、纬度）或状态不同（如汽态、液态、固态）时，其中的同位素含量（如D、 $^{18}\text{O}$ ）也有差异，有时差别还相当大。稳定同位素在自然界的分布情况和富集程度常用同位素丰度、同位素比值和 $\delta$ 值来表示。

同位素丰度是指某一元素的各种同位素在整个自然界或某种物质中所占的百分含量。例如氢的同位素在自然界的平均丰度为（据韦，1950）。

$$\begin{aligned} &^1\text{H}—99.9844\% \\ &\text{D}—0.0156\% \end{aligned}$$

又如海水中氧的同位素丰度为（据加里克，1969）

$$\begin{aligned} &^{16}\text{O}—99.763\% \\ &^{17}\text{O}—0.0375\% \\ &^{18}\text{O}—0.1995\% \end{aligned}$$

同位素比值是指研究对象中某元素的两种同位素含量之比，代号为 $R$ 。同位素比值经常是指稀有同位素（或重同位素）含量与常见同位素含量之比，即

$$R = \frac{\text{稀有同位素含量}}{\text{常见同位素含量}} \quad (1-24)$$

$$\text{如 } R = \frac{\text{D}}{\text{H}}, \quad R = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \left( \text{或} \frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)。$$

在某些情况下，也用常见同位素含量与稀有同位素含量之比，例如  $R = \frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$ 。

同位素比值和丰度一样，可以反映研究对象（如岩石、矿石、地下水）中某元素的同位素的相对变化状况，它的优点是容易测得。例如海水的平均  $\frac{\text{D}}{\text{H}} = 155.76 \times 10^{-6}$ ，平均

$$\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} = 1997 \times 10^{-6}。$$

样品中某元素的同位素比值（ $R_{\text{样}}$ ）相对于标准样的同位素比值（ $R_{\text{标}}$ ）的千分偏差称为 $\delta$ 值，写成表达式即：

$$\begin{aligned} \delta(\text{‰}) &= \frac{R_{\text{样}} - R_{\text{标}}}{R_{\text{标}}} \times 1000 \\ &= \left( \frac{R_{\text{样}}}{R_{\text{标}}} - 1 \right) \times 1000 \end{aligned} \quad (1-25)$$

$\delta$ 值是表示样品中同位素相对富集度的一个指标。 $\delta$ 值为正，表示样品比标准样富含重同位素， $\delta$ 值为负，表示样品比标准样富含常见同位素。例如北京地质学院自来水  $\delta^{18}\text{O} = -9.699$ （与SMOW相比），说明与国际标准SMOW相比它富含常见同位素 $^{16}\text{O}$ 。

自然界各种物质中同一元素的同位素比值不同是由于它们的质量不同所引起的物理、化学性质的微小差异造成的。某元素的同位素在物理—化学反应过程中以不同比例分配于不同

物质之中的现象称为同位素分馏。同位素分馏程度用同位素分馏系数( $\alpha$ )表示,在数值上它等于两种物质的同位素比值之商。

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (1-26)$$

式中:  $R_A$ —A物质的同位素比值;

$R_B$ —B物质的同位素比值。

分馏效应的大小与元素同位素间的质量差成正比。氢、氧、碳和硫等同位素的质量较轻,天然分馏明显。这些环境同位素的丰度大,是水圈的重要组成部分。因此,研究他们的天然分馏过程,对于解决许多水文地质课题具有重要意义。

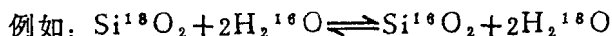
同位素分馏作用分为平衡化学反应(由热力学效应引起),单向化学反应(由动力效应引起)和物理过程。

### 一、平衡化学反应的同位素分馏

平衡化学反应的同位素分馏系指在可逆反应中达到了化学平衡之后的同位素交换平衡反应。

#### (一) 同位素交换反应的特点

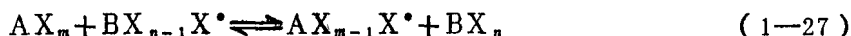
不同化合物之间、不同相之间或分子之间只发生同位素的再分配而不发生化学变化的反应,称为同位素交换反应。引起同位素交换反应的原因是由于同位素质量不同所引起的热力学参数和分子能级的差异,故亦称同位素热力学分馏。



#### (二) 同位素平衡常数和同位素分馏系数的关系

同位素交换反应在一定条件下可以达到平衡,此时和一般化学反应相类似,可以用平衡常数(K)来表示各同位素分子平衡浓度之间的关系。

自然界中的同位素交换反应过程相当复杂。对于经常遇到的氢氧同位素交换反应,可用如下一般反应式表示:



式中:  $AX_m$ —A类同位素分子(例如 $\text{H}_2\text{O}$ );

$BX_{n-1}X^*$ —B类同位素分子(例如 $\text{H}_2$ );

$X$ —轻的同位素(例如 $^1\text{H}$ );

$X^*$ —重的同位素(例如 $^2\text{H}$ );

$m, n$ —代表轻同位素在该分子中的原子数(例如 $\text{H}_2\text{O}$ 中氢的原子数是2,  $\text{H}_2$ 中的原子数也是2)。

按照平衡常数的定义:

$$K = \frac{\{AX_{m-1}X^*\}\{BX_n\}}{\{AX_m\}\{BX_{n-1}X^*\}}$$

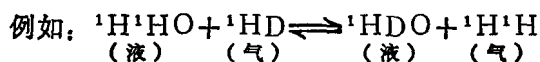
$$\begin{aligned} &= \frac{\{AX_{m-1}X^*\}}{\{AX_m\}} \\ &= \frac{\{BX_n\}}{\{BX_{n-1}X^*\}} \end{aligned} \quad (1-28)$$

按照同位素分馏系数的定义:

$$\alpha = \frac{\frac{\{AX_{m-1}X^*\}}{m\{AX_m\} + (m-1)\{AX_{m-1}X^*\}}}{\frac{\{BX_n\}}{n\{BX_n\} + (n-1)\{BX_{n-1}X^*\}}}$$

$$\begin{aligned} & \approx \frac{\frac{n}{m} \cdot \frac{\{AX_{m-1}X^*\}}{\{AX_m\}}}{\frac{\{BX_{n-1}X^*\}}{\{BX_n\}}} \\ & \approx \frac{n}{m} \cdot K \end{aligned} \quad (1-29)$$

在最简单的氢氧同位素的交换反应中,  $\frac{n}{m}=1$ , 故  $\alpha \approx K$ 。



(三) 配分函数与平衡常数及分馏系数的关系为:

$$G_0 = -RT \ln Q \quad (1-30)$$

式中:  $G_0$ —自由能;

$Q$ —配分函数;

$R$ —同位素比值;

$T$ —绝对温度。

据热力学:

$$\Delta G_0 = -RT \ln K \quad (1-31)$$

式中:  $\Delta G_0$ —为等温恒压条件下反应的最大有用功, 即所有参加反应的物质和生成物质的自由能的代数和;

$K$ —平衡常数。

对于自然界常见氢氧同位素交换反应来说,

$$\begin{aligned} \Delta G_0 &= G_0 AX_{m-1}X^* + G_0 BX_n - G_0 AX_m - G_0 BX_{n-1}X^* \\ &= -RT \ln \left[ \frac{\frac{Q_{AX_{m-1}X^*}}{Q_{AX_m}}}{\frac{Q_{BX_{n-1}X^*}}{Q_{BX_n}}} \right] \end{aligned} \quad (1-32)$$

由式(1-31)和(1-32)可知:

$$-RT \ln K = -RT \ln \left[ \frac{\frac{Q_{AX_{m-1}X^*}}{Q_{AX_m}}}{\frac{Q_{BX_{n-1}X^*}}{Q_{BX_n}}} \right]$$

故 
$$K = \frac{\frac{Q_{AX_{m-1}X^*}}{Q_{AX_m}}}{\frac{Q_{BX_{n-1}X^*}}{Q_{BX_n}}} \quad (1-33)$$

由式(1-29)可知

$$\alpha = \frac{n}{m} \cdot K$$

$$= \frac{n}{m} \cdot \frac{\frac{Q_{AX_{m-1}X^*}}{Q_{AX_m}}}{\frac{Q_{BX_{n-1}X^*}}{Q_{BX_n}}} \quad (1-34)$$

#### (四) 同位素分馏系数与 $\delta$ 值的关系

设有两种化合物(A类和B类)发生同位素交换平衡反应:



由同位素分馏系数定义:

$$\alpha_{AB} = \frac{R_A}{R_B}$$

由 $\delta$ 值定义:

$$\delta_A = \left( \frac{R_A}{R_{\text{标}}} - 1 \right) \times 1000$$

故 
$$R_A = \left( 1 + \frac{\delta_A}{1000} \right) R_{\text{标}}$$

同理: 
$$R_B = \left( 1 + \frac{\delta_B}{1000} \right) R_{\text{标}}$$

$$\alpha_{AB} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{R_{\text{标}} \left( 1 + \frac{\delta_A}{1000} \right)}{R_{\text{标}} \left( 1 + \frac{\delta_B}{1000} \right)}$$

两边取自然对数:

$$\ln \alpha_{AB} = \ln \left( 1 + \frac{\delta_A}{1000} \right) - \ln \left( 1 + \frac{\delta_B}{1000} \right) \quad (1-35)$$

当 $\epsilon \ll 1$ 时,  $\ln(1+\epsilon) \approx \epsilon$ , 于是可得近似关系:

$$\ln \alpha_{AB} \approx \frac{\delta_A}{1000} - \frac{\delta_B}{1000}$$

所以 
$$1000 \ln \alpha_{AB} = \delta_A - \delta_B \quad (1-36)$$

根据上式可以很方便地通过同位素测定求出同位素分馏系数 $\alpha$

#### (五) 同位素分馏系数与绝对温度的关系

尤里(1947)首先注意到同位素交换平衡时分馏系数依赖于温度的关系, 并提出利用这种关系, 通过测定同位素的分馏系数来确定同位素交换平衡的温度。这就是通常所说的同位素地质测温的原理。一般的表达式是:

$$1000 \ln \alpha_{AB} = a + b \cdot T^{-1} + c \cdot T^{-2} \quad (1-37)$$

式中:  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 是系统的特定系数, 在小范围内及低温条件下,  $1000 \ln \alpha_{AB}$ 与 $T^{-1}$ 成正比。

尤里(1947)很早就提出利用碳酸钙与海水之间的氧同位素分配来测定古海水的温度。

爱泼斯坦等(1953)从实验上测得了与水平衡的方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与温度的关系。后经克雷格(1965)修改为:

$$t^\circ\text{C} = 16.9 - 4.2(\delta c - \delta w) + 0.13(\delta c - \delta w)^2 \quad (1-38)$$

式中:  $\delta c$ —为碳酸盐壳层与100%磷酸在25 $^\circ\text{C}$ 反应生成的 $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值;

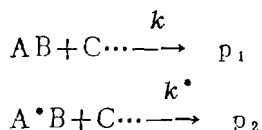
$\delta w$ —为在25 $^\circ\text{C}$ 时与海水平衡的 $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

根据式(1—38)可测定任何方解石—水体系的平衡温度。但应注意,式中所采用的标准是PDB而不是SMOW。

## 二、单向化学反应中的同位素分馏

单向化学反应中的同位素分馏是由动力效应引起的。一般规律是轻的同位素比重的同位素反应速度要快,在反应过程中,反应物和生成物之间同位素组成都将发生改变。常见的同位素动力分馏有:硫酸盐的细菌还原作用、有机物的氧化、光合作用、根系的呼吸作用以及碳氢化合物的热裂化等。引起同位素动力学分馏的原因是由于同一元素的不同同位素分子在化学键能上略有不同,在化学反应中要求有不同的活化能。因而引起同位素分子之间反应速度的差异。同位素动力学分馏系数,可用轻同位素和重同位素反应速度常数之比值表示。

设单向化学反应:



式中含轻同位素A的分子AB与C等物质反应,生成物为 $p_1$ ,反应速度常数为 $k$ ,含重同位素 $A^*$ 的分子 $A^*B$ 也与C等物质反应,生成物为 $p_2$ ,反应速度常数为 $k^*$ ,则同位素动力学分馏系数 $\alpha$ 可表示为:

$$\alpha = \frac{k}{k^*} \quad (1-39)$$

## 三、物理过程引起的同位素分馏

指在蒸发与凝结、融化与结晶、吸附与解吸,以及由于浓度与温度梯度引起的分子或离子的扩散等物理过程中,由于同位素质量不同产生的同位素分子物理性质上的差异所引起的分馏。例如不同同位素的水分子有着差别很小的饱和蒸汽压,在蒸发和凝结过程中,就会出现同位素分馏。一般来说,含轻同位素的水分子比含重同位素的水分子的蒸汽压高,易优先进入蒸汽相中。

由上述同位素分馏作用可推知,在大气圈和地表水中,同位素组成的变化主要取决于物理过程。而在地下水圈中,在浅部低温条件下主要是单向化学反应(同位素动力效应),在深部高温条件下主要是平衡化学反应(同位素热力学效应)。



## 第二章 氢的放射性同位素—氚

### §1 概述

氚 ( $^3\text{H}$ 或T) 是氢的放射性同位素, 于1939年发现, 原子量 3.016049, 衰变时发射  $\beta^-$  射线, 生成氦 ( $^3\text{He}$ )。



氚的半衰期是12.262年。 $\beta^-$ 射线的最大能量是0.018MeV (兆电子伏特), 最小能量是0.0036MeV。氚在水中以氚水 (HTO) 形式存在, 它是水的组成部分, 随水一起运动。在天然水的循环中不会生成易沉淀的化合物, 也不易被吸收, 是最理想的天然示踪剂。

天然水中的氚主要有两个来源: 天然氚和人工氚。但是, 也可能有其它成因的氚, 例如在地球内部 (尤其是在铝、锂硅酸盐内), 由某些活化现象引起的反应 ( $n, \alpha$ ) 可产生少量的氚。

氚和氘之间的质量差很大, 虽然含氚的水分子可以发生同位素分馏, 但这种效应与它的增长率的变化及 $\beta$ 衰变速率相比较, 一般可忽略不计。

### §2 分析结果的表示方法

天然水中的氚是用液体闪烁计数方法测定的, 一般用两种单位来度量: 放射性单位和浓度单位。

#### 一、氚的放射性单位

测量放射性的基本单位用居里ci表示。它的定义是不管任何放射性元素只要每秒衰变数为  $3.7 \times 10^{10}$  就叫做1个居里。实用中多用微居里 ( $\mu\text{ci}$ ) 或微微居里 ( $\text{pci}$ )。

$$\begin{aligned} 1 \text{ 居里} (ci) &= 10^3 \text{ 毫居里} (mci) \\ &= 10^6 \text{ 微居里} (\mu ci) \\ &= 10^9 \text{ 毫微居里} (nci) \\ &= 10^{12} \text{ 微微居里} (pci) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ 居里} (ci) &= 1.014 \times 10^{-4} \text{ 克氚} \\ &= 0.304 \text{ 氚单位} \cdot \text{公里}^3 (TU \cdot \text{km}^3) \end{aligned}$$

$$1 \text{ 微微居里} (pci) = 2.22 \text{ 次衰变/分} \quad (2-2)$$

按照国际惯例, 每分钟的衰变数用  $\text{dpm}$  (*disintegrations per minute*) 表示。式 (2-2) 说明了放射性单位和放射性物质的衰变关系。

#### 二、氚的浓度单位

氚的浓度单位用氚单位表示, 符号为  $TU$  (*Tritium unit*)。按定义,  $1TU$  相当于在  $1 \times$