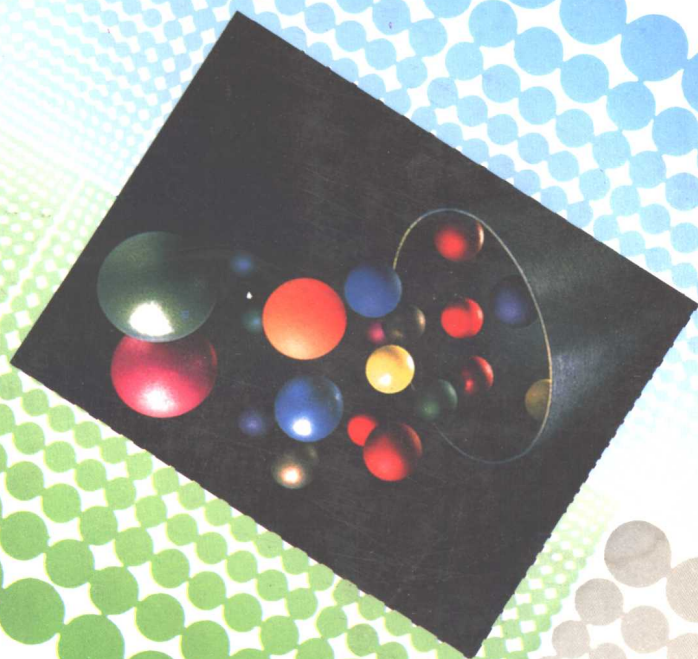


微量元素化学概论

INTRODUCTION TO TRACE ELEMENT CHEMISTRY

柴之芳 祝汉民



原子能出版社

微量元素化学概论

INTRODUCTION TO TRACE ELEMENT CHEMISTRY

柴之芳 祝汉民

原子能出版社

Atomic Energy Press

(京)新登字077号

内 容 简 介

本书是根据作者近二十年在微量元素化学领域内的科研工作所积累的大量数据和资料,并综合了国内外的优秀成果编写而成。

本书系统介绍了微量元素化学的特点和基本原理、元素的起源和演化、微量元素在自然界各圈内部的分布特征和化学赋存状态及在各圈之间的迁移转化规律,依次叙述了微量元素宇宙化学、微量元素水化学、微量元素土壤化学、微量元素大气化学、微量元素地球化学和微量元素生命化学,是我国第一部资料丰富且综合性强的微量元素化学专著。

本书可供从事微量元素化学、环境、地质和生物医学等各个领域研究的专业人员参考,亦可作为高等院校有关专业的本科生和研究生的教学用书。

ABSTRACT

This book consists of a large amount of data in literature and research results accumulated by authors in the field of trace element chemistry during the past 20 years. The features and principles of trace element chemistry, origin and evolution of elements, distribution patterns and chemical speciation of trace elements in the respective spheres in nature and their transportation and transformation among the spheres were described.

Cosmochemistry, aqueous chemistry, soil chemistry, atmospheric chemistry, geochemistry and biochemistry of trace elements were successively introduced.

This book can serve as a useful reference for the professional scientists and other related persons engaged in trace element chemistry, environment, geology and biomedicine. It can also be used as a textbook for the students and postgraduates studying at universities and colleges as well.

©

微量元素化学概论

INTRODUCTION TO

TRACE ELEMENT CHEMISTRY

柴之芳 祝汉民

责任编辑	赵文蕙
出版发行	原子能出版社(北京市海淀区阜成路43号) 通讯处:北京市2108信箱,100037(邮编)
印刷	北京昌平兴华印刷厂
经销	新华书店总店北京发行所发行·新华书店经销

开本 787×1092mm 1/16 印张 18.125 字数 452千字

1994年7月北京第1版 1994年7月北京第1次印刷

印数 1—2000

ISBN 7-5022-1098-9/TQ·10 定价:18.00元(平)

22.00元(精)

代 序

元素概念的提出,可追溯到古希腊时代。然而,微量元素化学获得极其迅速的发展则还是二三十年来的近事。随化学分析方法灵敏度不断提高,现在确知自然界中无一物质是单纯的,多少都含有少量或微量杂质;这些杂质元素存在量虽然微少,但却具有重要的判据作用。

微量元素化学和许多化学分支学科高度交叉,边缘广袤,研究者众。近来每年举行有关微量元素化学国际学术会议常十余次,发表论文达数千。微量元素化学正值蓬勃发展的青年时期。

柴之芳同志以其二十余年实际工作的经验与大量文献资料的归纳,著作本书,始自元素的起源,深入微量元素宇宙化学、微量元素地球化学、微量元素环境化学及微量元素生命化学等诸多边缘学科,广及宇宙圈、水圈、岩石圈、大气圈及生物圈每圈内部及各圈之间多个微量元素分布特征、化学赋存状态以及迁移转化的规律,述论明达,面目清新,是我国在此领域中不可多得优秀专著。

本书数据确实,资料丰富,愿为介绍,饕我读者。

杨永宁

1991.8.22

前 言

微量元素这一术语，大约起源于十九世纪中叶，当时流行着这样一种学术观点，即只要对环境、生物或地质样品进行分析，尤其是光谱分析法投入使用以后，都可从被分析样品中发现不少以“微弱”的量存在的元素，于是称之为“微量元素”。随着科学技术的不断发展，微量元素在地球化学、宇宙化学、环境化学和生命化学等领域中的重要性逐渐为人们所认识。尤其是近二三十年，微量元素化学作为一门高度交叉的边缘学科，获得极其迅速的发展。每年以微量元素化学作主题的重大国际会议有十余次以上，每年有逾万篇微量元素化学的论文编入“Chemical Abstracts”。微量元素化学的迅速发展，主要归因于下列几点：

1. 微量元素分析方法学的改进和提高。各种核的（中子活化分析、质子激发X荧光分析、同步辐射X荧光微区扫描分析、质子微探针、全反射X荧光分析、加速器超灵敏质谱分析等）和非核的（电感耦合等离子发射光谱法、激光电离共振质谱法等）新型分析方法，可将元素分析灵敏度从 10^{-6} g/g水平提高到 10^{-9} g/g，甚至到 10^{-12} g/g量级。高灵敏度的分析技术的日臻完善为人们揭示了一个以前不熟悉的新的微量元素世界，对微量元素化学的发展提供了必不可少的分析保证。

2. 微量元素的重要科学价值。尽管微量元素在地球化学研究中的重要性早已被认识，然而真正引起广大社会公众重视，还是在环境污染造成了日本的水俣病和痛痛病之后。十年前，又发现了恐龙绝灭与微量铂族元素铱异常有关，导致了地外物质撞击说的诞生。无数研究结果表明，微量元素在环境、生命、地质、宇宙等领域的研究中，具有重要的指示作用。尤其是必需微量营养元素的数目逐渐增加，有力地促进了微量元素化学的发展。

3. 微量元素化学形态的研究。随着微量元素研究的不断深入，现已不满足于仅仅知道被研究对象中的微量元素含量，而迫切希望了解它们赋存的化学形态。因为只有知道了微量元素的化学形态，人们才有可能揭示微量元素特定的效应及其机理，才有可能使微量元素的研究从必然王国走向自由王国。现今对微量汞、砷、金、铍、铁、锌、铜、钒、锰等化学形态的研究已经或正在大大促进微量元素化学的发展。

本书的写作目的不是局限于某个领域或某个元素，因为这方面国内外已有不少著作。本书的目的是试图从宇宙圈、水圈、岩石圈、大气圈和生物圈的高度出发，系统介绍各圈内部及各圈之间的微量元素分布特征、迁移转化规律及其化学形态，将自然界作为一个整体进行研究，考察各圈之间的物质交换和相互作用。

全书共分九章：第一章绪论，简述微量元素化学的定义、特点、研究范畴和方法。第二章介绍元素的起源和演化。在国内外一些微量元素著作中，很少介绍微量元素的来源，然而作者感到，元素的核合成起源对于从事微量元素研究的人员，是必不可少的基础知识。第三章至第八章依次叙述微量元素宇宙化学、微量元素水化学、微量元素土壤化学、微量元素大气化学、微量元素地球化学和微量元素生命化学。所谓微量元素化学就是指研究上述各体系内处于 10^{-4} 至 10^{-9} g/g或更低的浓度范围内的元素的分布、迁移和转化、化学形态及其效应的一门学科。最后第九章选择了锌、硒、钴、镍、锰、汞、砷、铬、镉和铅十个元素，着重

介绍了它们的环境地球化学和生物化学。本书前八章由柴之芳执笔，第九章由祝汉民执笔。最后，由柴之芳统一定稿。

在本书的写作过程中，得到了许多国内外学者的鼓励、支持和帮助。肖伦先生阅读了部分手稿，杨承宗先生为本书写了序言。G.V.Iyengar, F.Asaro, H.J.M.Bowen, H.A.Das, C.Köeberl, G.E.Gordon, A.Chatt, C.L.Chou, J.C.Laul, J.J.Fardy, R.H.Filby, K.Heydorn, U.Krähenbühl, M.E.Lipschutz, C.J.Orth, 山县登（已故）等提供了大量的资料和抽印本。作者所在单位中国科学院高能物理研究所核化学室的孙景信、杨绍晋、李岫霞、钱杏珍、王玉琦、杨瑞瑛、钱琴芳、毛雪瑛、马淑兰等，鼎力相助，本书中许多数据和结果直接取自他们的优秀成果。国家自然科学基金会、中国科学院基础局和高能物理所几届领导对柴之芳的科研工作给予了积极支持，并为本书提供了部分出版经费，作者在此一并致谢。这本著作的出版，还要感谢原子能出版社及赵文蕙和汪忠明两位编辑。没有他们的支持及仔细审阅、校订和加工，本书就无法与读者见面。

最后应当指出的是，由于本书涉及面广，且知识更新极快，而作者学识有限，因此书中一定会有不少错误和疏漏之处，敬请广大读者批评指正。

柴之芳

1992年春于北京

目 录

代序

前言

第一章 绪论	(1)
第一节 微量元素化学的特点.....	(1)
第二节 微量元素化学的研究范畴和研究方法.....	(2)
参考文献.....	(3)
第二章 元素的核合成起源	(4)
第一节 关于元素核合成的早期观点.....	(4)
第二节 宇宙大爆炸.....	(5)
第三节 氢燃烧.....	(7)
第四节 氦燃烧.....	(8)
第五节 α 过程：碳燃烧和氧燃烧.....	(9)
第六节 平衡过程：硅燃烧.....	(9)
第七节 中子俘获合成：s过程和r过程.....	(10)
第八节 p过程.....	(13)
第九节 x过程：轻元素的合成.....	(14)
第十节 元素核合成中的核参数.....	(14)
第十一节 元素核合成的场所.....	(16)
参考文献.....	(22)
第三章 微量元素宇宙化学	(25)
第一节 元素的宇宙丰度.....	(25)
第二节 元素的宇宙线丰度.....	(35)
第三节 元素的太阳系丰度.....	(37)
第四节 元素的太阳丰度.....	(48)
第五节 银河系和系外恒星的元素丰度.....	(50)
第六节 彗星的元素丰度.....	(51)
第七节 陨石的元素丰度.....	(53)
第八节 宇宙尘中的微量元素.....	(60)
第九节 玻璃陨石的元素丰度.....	(64)
第十节 陨击坑的微量元素特征.....	(68)
第十一节 地质界线事件的微量元素丰度异常.....	(71)
参考文献.....	(75)
第四章 微量元素水化学	(80)
第一节 水圈的形成和演化.....	(80)

第二节 水圈组成和循环·····	(82)
第三节 海洋·····	(83)
第四节 港湾·····	(92)
第五节 河流·····	(94)
第六节 湖泊·····	(98)
第七节 冰雪·····	(100)
参考文献·····	(101)
第五章 微量元素土壤化学·····	(104)
第一节 土壤的形成、分类和性质·····	(104)
第二节 土壤组成·····	(106)
第三节 土壤中微量元素的来源·····	(111)
第四节 土壤的微量元素组成·····	(113)
第五节 土壤溶液中的微量元素·····	(120)
参考文献·····	(122)
第六章 微量元素大气化学·····	(124)
第一节 大气圈的形成和演化·····	(124)
第二节 大气组成·····	(125)
第三节 气溶胶和大气颗粒物·····	(129)
第四节 火山气体和颗粒物·····	(142)
第五节 尘暴作用·····	(145)
参考文献·····	(146)
第七章 微量元素地球化学·····	(149)
第一节 微量元素的地球化学分类及其地球丰度·····	(149)
第二节 岩浆作用和火成岩中的微量元素·····	(152)
第三节 微量元素在岩浆过程中的分离结晶和部分熔融·····	(161)
第四节 沉积作用和沉积岩中的微量元素·····	(163)
第五节 变质作用和变质岩中的微量元素·····	(170)
第六节 石油地球化学中的微量元素·····	(172)
第七节 海洋地质学中的微量元素·····	(177)
参考文献·····	(180)
第八章 微量元素生命化学·····	(183)
第一节 生物圈的形成和演化·····	(184)
第二节 生物圈的组成·····	(186)
第三节 元素生物地球化学循环·····	(203)
第四节 生物必需微量元素和有毒元素·····	(207)
第五节 生物体内微量元素的化学形态·····	(216)
第六节 微量元素生命化学的一些基本原理·····	(228)
参考文献·····	(236)
第九章 生物和环境体系中的若干微量元素·····	(241)

第一节	砷.....	(241)
第二节	镉.....	(245)
第三节	钴.....	(249)
第四节	铬.....	(251)
第五节	汞.....	(255)
第六节	锰.....	(259)
第七节	镍.....	(262)
第八节	铅.....	(265)
第九节	硒.....	(268)
第十节	锌.....	(272)
参考文献		(275)

第一章 绪 论

第一节 微量元素化学的特点

在现代原子模型确立之前，元素这一概念已有很长的历史。早在古希腊时代，伟大的哲学家Aristotle根据忆测，提出了最早的元素概念：“元素是组成宇宙的简单物质，它不能再分成其它物质。”然而，赋予化学元素正确的科学含义的是英国的化学家Boyle。他在1661年出版的“怀疑派化学家”一书中指出，元素不是物质的属性，按其本质应是一种确定无疑的物质。后来，Lavoisier建议：用各种方法不能分解的物质是元素。最后关于化学元素的奠基性工作Mendeleev的元素周期表。

从古代就已知Fe、C、Au、Ag、Hg、Sn、Cu、Pb和S，直到今天，人类总共发现了109种元素。在地壳中除少数几种元素(O、Fe、Al、Si、Mg)的丰度高外，其余元素的丰度都很低，在文献中常被称为微量元素。然而应当指出，微量元素这一术语，究竟是谁在何时首先提出来的并不清楚。根据微量成分、微量天平等用语来推断，这一术语无疑来自英语的Microelement (山梈登, 1983)^[1]。

至今对微量元素还缺少一个公认的定义。微量元素在不同学科中，其含义会有所不同。在地球化学中，往往把含量低于0.1%的元素称为微量元素。Arth (1976)^[2]提出：“只要某元素在所研究的物体(例如岩石、矿物、地质体等)中的含量低到可以近似地用稀溶液定律描述其行为，就可称之为微量元素”。Gast (1968)^[3]的定义是：“微量元素系指不作为体系中任何相的主要化学计算组分存在的元素”。

在生物医学中，一般把除O、C、N、H(这4种占有机体总量的96%)，以及Ca、P、S、K、Na、Cl、Mg(这7种占3.6%)以外的所有元素均称为微量元素。

因此，微量元素只是一个相对的概念，而不是绝对的概念。以氢为例，在生命化学中是一个主量元素，而在材料科学中常作为微量元素加以研究。

微量元素化学除具有相对性以外，还具有下列特点：(1)低浓度。在研究的体系中，微量元素服从Henri稀溶液定律，即在稀溶液中，作为溶质的微量元素的逸度正比于其摩尔分数。微量元素在不同相的分配中，服从Nernst分配定律：在稀溶液中，溶质在溶液和固体两相之间的分配取决于相平衡关系，即只受温度、压力和组分的影响，而与微量元素本身浓度无关。(2)普存法则。Noddack夫妇在用X荧光法研究矿物中的微量元素分布时提出了“一切元素存在于一切矿物中”的元素普存法则。随着现代分析技术(如中子活化分析、激光电离共振质谱法、激光质谱法、质子探针、激光消融电感耦合等离子发射光谱法等)的迅速发展，该法则可推广到整个宇宙。反过来可以说，自然界中不存在绝对纯的物质。因此，微量元素将涉及到所有的自然科学领域。(3)重要性。微量元素在所研究的体系中的丰度虽然很低，但却具有极其重要的特定效应。例如在天体化学中，微量元素可反映宇宙演化过程中温度和压力等参数的变化。Morgan (1977)^[4]指出，行星物质的宇宙化学和地球化学历史反映在两组微量元素

的绝对丰度和相对丰度之中,一组为亲铁性元素:Os、Ir、Re、Au、Ni、Pd、Ge等;另一组为挥发性元素:Pb、In、Tl、Cd、Bi、Cs、Zn、Ag、Cu、Ga、Rb、Se和Te等。太阳系物质分馏过程中分馏条件的小小变化,会使这些元素的丰度变化达几个量级。这些元素的含量都很低,一般在 $10^{-6} \sim 10^{-12} \text{g/g}$ 范围内。在生命化学中,微量元素一般通过形成金属酶、金属蛋白质或金属激活酶,对有机体的生命活动起重要作用。例如人体血液中的汞含量约为 $6.7 \times 10^{-9} \text{g/ml}$,这相当于每个红细胞中有1600个汞原子。最近医学资料表明,红细胞中汞原子数目降至1个,仍有可能对新陈代谢活动起作用。(4) 元素相关性。在微量元素化学研究中,不仅要考察单个微量元素的行为,更要着重探讨微量元素的相关性。例如稀土元素丰度模式、铂族元素相关性、U/Th比、Zr/Hf比、Ca/Sr比、Ta-Th-Hf相关性、Ir/Au比等。这些微量元素相关性可以作为有意义的指示剂。(5) 化学形态。自然界中的微量元素常以一种或多种特定的化学形态存在,这是当今微量元素化学研究的重点。

第二节 微量元素化学的研究范畴和研究方法

所谓微量元素化学是指研究处于 10^{-4} 至 10^{-9}g/g 或更低的浓度范围内的元素在自然界各体系中的分布、丰度特征、迁移和转化规律、化学形态、及其效应的一门学科。因此,微量元素化学是微量元素宇宙化学、微量元素环境化学、微量元素地球化学和微量元素生命化学等各分支学科的总称。

1. 微量元素宇宙化学 研究微量元素在天体物质中的分布特征,包括银河系、太阳系、彗星、陨石、宇宙尘、玻璃陨石和微玻璃陨石、月球、陨击坑、地外物质撞击事件等;研究微量元素在天体演化过程中的分馏规律以及微量元素的宇宙化学指示作用。

2. 微量元素环境化学 包括微量元素水化学、微量元素土壤化学和微量元素大气化学。研究微量元素在水圈(包括海水、淡水、降水等)、各种土壤及大气圈中的分布和迁移规律;研究微量元素在天然水、土壤及大气中的化学形态;研究微量元素对环境过程的指示作用^[5,6]。

3. 微量元素地球化学 这是一门研究地壳中各种微量元素的地球化学活动规律的分支交叉学科。它主要研究微量元素在地壳、岩石和矿物中的分布及其规律;研究微量元素的地球化学性质,根据这些性质,阐明微量元素在各种地质作用过程中的特征;研究微量元素的赋存状态和迁移方式,及其与温度、压力、pH值、氧化还原电位等物理化学条件的关系;研究微量元素的富集机制和成矿规律等^[7,8]。

4. 微量元素生命化学 这是一门近年来发展极其迅速的微量元素化学中的分支学科。它重点研究微量元素在植物、动物和人体内的分布特征和新陈代谢规律;研究微量元素的生物功能,尤其是必需微量元素和有毒元素对生物体的影响;研究微量元素在生物物质中的化学形态^[9~11]。

微量元素化学极其依赖于微量元素分析化学的发展。正因为待研究的元素丰度很低,所以在微量元素化学中,必需使用灵敏度高、且准确度高的分析方法。现常用的有原子吸收光谱法(AAS)、中子活化法(NAA)、质子激发X荧光分析法(PIXE)、电感耦合等离子发射光谱法(ICP)、同位素稀释质谱法(IDMS),以及近年来涌现的同步辐射X荧光分析法(SRXE)、激光电离共振质谱法(LAPIS)、激光质谱法(LAMMA)、扫描质子探针(SPM)和加速器质

谱法 (AMS) 等。

在微量元素分析中, 要高度注意沾污和丢失问题。Zief和Mitchell (1976) 详细讨论了微量分析中的沾污控制问题^[12]。

在微量元素化学研究中, 元素化学形态具有特殊重要的地位, 现已成为当前微量元素化学研究的前沿领域。这需要各种化学的、物理的、以及生物的分手段。然而, 应当指出, 如何保持元素的化学形态在分离过程中不变、或者变为可预测的形态或结构, 是元素化学形态研究中的关键问题。

最后, 微量元素化学是一门交叉性很强的边缘学科, 因为它的研究目的主要是探讨宇宙化学、环境化学、地球化学和生命化学中的一些基本问题。这就需要研究人员不仅具有微量元素分析及化学等基础知识, 而且要熟悉相应学科的基本内容和发展趋势。只有这样, 才能充分利用微量元素化学信息, 获取其它方法无法给出的知识。然而, 还应当记住, 微量元素化学有时给出的答案并不是唯一的, 这就需要综合应用多种方法, 以求得科学的解释。

参 考 文 献

- [1] 山梈登著, 柴之芳、祝汉民译, 微量元素, 人民卫生出版社, 北京, 1983.
- [2] Arth, G.J., J. Res. U.S.G.S., 4, 41 (1976).
- [3] Gast, P.W., Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 1057 (1968).
- [4] Morgan, J.W., J. Radioanal. Chem., 37, 79 (1977).
- [5] Bowen, H.J.M., Environmental Chemistry of the Element, Academic Press, New York, 1979.
- [6] Purves, D., Trace Element Contamination of the Environment, Elsevier, Oxford, 1985.
- [7] 涂光炽等, 地球化学, 上海科学技术出版社, 上海, 1984.
- [8] 刘英俊等, 元素地球化学, 科学出版社, 北京, 1984.
- [9] Frieden, E., Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements, Plenum Press, New York, 1985.
- [10] Iyengar, G.V., Elemental Analysis of Biological Systems, CRC Press, Florida, 1989.
- [11] Ochiai, E., General Principles of Biochemistry of the Elements, Plenum Press, New York, 1987.
- [12] Zief, M. and Mitchell, J.W., Contamination Control in Trace Analysis, Wiley, New York, 1976.

第二章 元素的核合成起源

在研究微量元素化学之前，我们首先要问，作为我们研究对象的微量元素，是如何形成的？在元素周期表中，为什么自然界中除了少数几个元素（例H、He、C、O等）外，其余元素的丰度都很低。本章的目的就是叙述有关元素核合成和演化的基础知识，为从事微量元素化学研究的科研人员提供必需的背景材料。

第一节 关于元素核合成的早期观点

古希腊时代的哲学家Aristotle提出：“元素是组成宇宙的简单物质，它不能再分成其它物质。”他还认为，“自然界存在着四种基本性质，即热、冷、干、湿，它们的组合就成了物质的元素：水、火、空气和土”。我国古代的哲学家对物质世界提出了类似的见解。千百年来，人们一直在问：元素是怎样起源的？在茫茫宇宙中，元素又是如何演化的？

对元素起源学说的真正科学尝试，还是本世纪的事，是由于核科学的发展奠定了星际演化和元素核合成起源的基础。

本世纪初认识的天然放射性元素的性质，证明了至少有一部分元素的寿命是有限的。早期的太阳和恒星的光谱学研究，定性表明它们的元素组成与地球的相同。因此，当时认为宇宙的化学组成是均匀的，并且试图确立一组解释现代元素丰度特征的物理条件。Alpher和Herman (1950) 在他们的评论文章中总结了早期理论研究工作^[1]。由于这些早期的宇宙合成观点有一部分至今仍然有效，因此，这里简述一下它们的基本观点。

早期理论中有一大类是“核统计平衡”模型^[2]。该模型假设，在宇宙之初，物质以高温和高密度的状态存在，这种状态使核转变迅速发生，并导致一种真正的统计平衡分布。这一模型无法解释下列事实：在一定的温度和密度下，平衡丰度的图象是在一个相当窄的质量范围内呈现极明显的峰，这与实验给出的宇宙的元素丰度图象不符，因此，这一模型显而易见是有缺陷的。然而，这种核统计平衡模型可解释以 ^{56}Fe 为中心的丰度特征。现代的元素核合成理论对早期的平衡模型作了修改，认为这种平衡是超新星爆发时处于高温和高密度状态的物质在膨胀和冷却时的情形。

1948年，Alpher、Bethe和Gamov首先提出了用宇宙大爆炸理论来解释元素的核合成^[3]。他们认为，自由中子构成高温和高密度下的物质的主要组分。在大爆炸之后，丰中子物质在其膨胀的早期阶段中，连续地俘获中子，从而有可能产生所有的重元素。自然界中重元素丰度的峰位与中子俘获几率小的区域相对应，这归因于壳层封闭效应，这一观测结果与大爆炸理论吻合。然而，进一步研究发现，宇宙大爆炸核合成不能说明大多数比氦重的核素的形成。根据弱相互作用计算，核合成初期的中子与质子比约为1/7，因此产生的 ^4He 质量百分数应为25%，还有痕量的重元素形成。但是，由于缺乏质量数为5和8的稳定核素，而无法在宇宙条件下产生比氦重的核。尽管这一大爆炸模型遭到了失败，但是其中的重元素是由连续中子俘获而形成这一思想已为现代理论所采纳。

正是由于核物理的进展以及天文学的新的观察结果,铺平了元素起源机制及星际演化的科学解释的道路。最初,在本世纪30年代末, **Bethe**(1939)^[4]、**Von Weizsäcker**(1938)^[5]、**Bethe**和**Critchfield** (1938)^[6]首先提出氢燃烧这一概念,即4个质子聚合为氦。这一热核反应提供了太阳的能源及解释了恒星寿命可达数十亿年之久。然后,又推测星际内部的核过程可以说明自然界中观测到的许多较重元素的形成。认识到重元素合成在星际内部进行,是在**Merrill**发现了红巨星存在钨之后 (**Merrill**, 1952)^[7]。此后,又发现在银河系中的各大类恒星中的元素丰度有差别,这就进一步证明这种星际演化过程对银河演化有整体影响,并可说明太阳系中的重元素丰度。根据动力学估算,位于银河晕区的恒星属星际演化的早期产物,其金属含量很低,只有太阳系的千分之一。这些事实加重了星际元素核合成的重要性,并为50年代末在元素核合成方面的决定性工作奠定了基础。

第二节 宇宙大爆炸

元素周期表中所有元素的起源的关键问题实际上是氢和氦的起源。根据现代核天体物理学观点,氢和氦是宇宙大爆炸“烹调”的产物,即是在宇宙创生之后约三分钟以内产生的。

现在一般认为,宇宙处在不断膨胀之中,而这不断膨胀的宇宙起源于约二百亿年前的一场宇宙大火。**Lemert**曾形象地描述了这场宇宙大火:“宇宙的演化可以比作一场刚刚结束的焰火表演,尚存一些红色余火、灰烬和烟雾。我们正站在一粒已经充分冷却的烟灰上,观看着慢慢暗淡下来的太阳和星体,尽力回想着那已经消失了的宇宙创生时的壮丽辉煌的景象”。1965年, **Penzias**和**Wilson** (1965)^[8]发现的一种到处充满、相当于3K温度、各向同性的微波背景辐射就是约二百亿年前发生的这场宇宙大火遗留下来的“红色余火”。

在1946年初, **Gamov**和他的同事提出了宇宙大爆炸理论,试图解释元素的起源^[9]。他们认为宇宙是在一个温度极高、异常致密的“奇点”的一次巨大爆炸中产生的,而且在这场大爆炸的最初几个阶段中就形成了具有目前丰度的各种元素 (**Gamov**, 1946^[9]; **Alpher**等, 1948^[10])。大爆炸理论当时的主要依据是宇宙膨胀的天文观察结果。1929年, **Hubble**报道有许多星系正以与它们离太阳系的距离成正比的速度离去,这为光谱观测中得到的 **Doppler** 红移量所证实。

元素形成于宇宙创生阶段这种理论,早在1939年就由**Bethe**提出了^[4]。他认为“比氦更重的元素不可能在普通的恒星里生成,在恒星里发现的较重元素一定是在恒星形成时就已经存在了”。**Alpher**、**Bethe**和**Gamov** (1948)^[10]假定,宇宙之初,全部物质都是以中子形式存在于“奇点”之中,爆炸时,中子经 β 衰变转变成质子,进而质子和中子以及其它质子结合,开始形成较

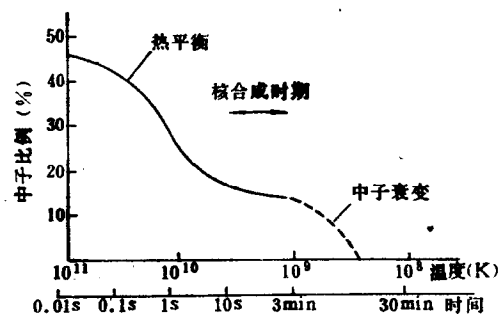


图2.1 宇宙最初三分钟内中子在核子总数中占的比例与温度和时间函数关系^[11]

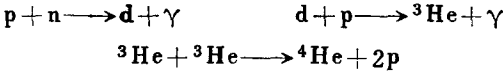
(第一个阶段为热平衡阶段,所有粒子在高温和高密度下处于热平衡,中子比例可根据中子和质子的质量差用统计力学的方法算出;第二个阶段为核合成时期,中子迅速地组成为氦核,中子比例被冻结,将中子比例乘2便得该阶段的氦所占的百分比;第三个阶段为中子衰变,这时中子—质子的转换过程停止。)

重元素的过程。由此所有的元素都通过中子俘获过程在大约不到一小时之内形成了。但是早在这种理论提出以前，就从实验中发现 ^5He 和 ^5Li 的基态是不稳定的，以后，Fowler等又进一步发现 ^8Be 的基态也是不稳定的，会立即分裂成两个 ^4He 原子。这样在质量数 $A=5$ 和 8 处就出现了质隙。对大爆炸合成元素这种理论，质量数 5 和 8 就成了不可逾越的鸿沟。后来，Fermi和Tukovich曾试图“架桥”来跨越这些质隙，也未获得成功。

此外，在宇宙大爆炸后的最初几分钟里充满了强烈的辐射背景，这种等效温度极高而波长极短的辐射，以同样快的速度把合成的核重新打碎，从而使宇宙大爆炸过程不可能产生较重的元素，也正因为如此，这与现在的宇宙物质中有四分之三是氢这个事实相符。

为了了解宇宙大爆炸在合成氢和氦这两个元素中的作用，让我们来考察一下宇宙最初三分钟的情形（见图2.1）^{〔11〕}。

由图2.1可见，在核合成开始时，大约13%的核子是中子，因此，反应序列为



上述核反应表明，其净效应为两个质子和两个中子转化为1个 ^4He 核。在中子全部耗完后，将使氦的丰度达最大，氦的质量百分数约为25%，这与天文观测结果相符。

表2.1列出了宇宙时标及其有关事件。由表2.1可见，从宇宙最初几分钟内合成了氦以后，一直到40亿年，这段时间对元素合成没起什么作用。在这一时期，宇宙温度急剧下降，不会发生有意义的元素核合成作用。大约离宇宙之初三十万年后，宇宙变成透明，辐射与物质脱耦。到数亿年后，辐射压力低到足以允许在膨胀着的气体中形成永久性的大规模不均匀性，随后经引力收缩，形成星系和星系内的恒星。元素进一步的核合成过程与星际演化有密切的关系。

星际演化的特点是一系列事件，包括引力收缩、高温和高密度，以及在这种条件下存在

表2.1 宇宙时标及其有关事件

宇宙时标	主 要 事 件	距今时间
0	奇点，宇宙大爆炸	200亿年
10^{-43} 秒	普朗克时期，粒子产生	200亿年
10^{-6} 秒	强子时期，质子-反质子对湮灭	200亿年
1秒	轻子时期，电子-正电子对湮灭	200亿年
1分	辐射时期，氦和氘的核合成	200亿年
1周	辐射热化	200亿年
1万年	物质时期，宇宙变成物质为主	200亿年
30万年	脱耦时期，宇宙变成透明	200亿年
$10 \sim 20$ 亿年	星系开始形成	180~190亿年
30亿年	星系开始成团	170亿年
40亿年	前银河系吸积	160亿年
41亿年	第一代恒星形成	159亿年
50亿年	类星体形成，星族II恒星形成	150亿年
100亿年	星族I恒星形成	100亿年
152亿年	原太阳星云形成	48亿年
153亿年	原太阳星云吸积	47亿年

的燃料的热核燃烧。因此，星际能量产生和元素核合成这两方面是紧密相关的。Burbidge等 (1957)^[12]和Cameron (1957)^[13]首先确定了产生核能及形成较重元素的在恒星和超新星中发生的各种核过程。下面逐节简述各核过程，并把重点放在最新的研究成果上。

第三节 氢 燃 烧

本世纪初，原子核物理的发展给人们以启示，解决了长期困扰天文学家的关于太阳能量的来源问题。1920年，Edington提出，太阳的能源可能来自太阳内部的氢通过核聚变反应而形成氦这一过程。1939年，Bethe和Weizsacker分别独立地提出，太阳和恒星的能源主要来自它们内部氢的两组燃烧反应^[4, 5]。现已知道，在占一颗恒星质量约10%的内核中，发生的由氢转化为氦时释放的能量，约可维持该恒星的有效燃烧寿命的90%的时间。燃烧温度与恒星质量有关，约在 $(1\sim5)\times10^7\text{K}$ 。氢燃烧包括两个核反应序列：质子—质子链和碳氮氧(CNO)循环 (见表2.2)，在后一反应序列中，较重的核只作为催化剂，促进氢转化为氦。在质量相当于或比太阳小的恒星中，质子—质子反应占主导，但对于质量较大的恒星，则以CNO循环为主。在过去的二十余年中，对质子—质子燃烧反应表现了浓厚的兴趣，其原因是探测太阳中微子。

表2.2 氢燃烧反应序列

质子—质子链		CNO循环	
PP1	$^1\text{H} + ^1\text{H} \longrightarrow \text{D} + e^+ + \nu$	$^{12}\text{C} + ^1\text{H} \longrightarrow ^{13}\text{N} + \gamma$	
	$\text{D} + ^1\text{H} \longrightarrow ^3\text{He} + \gamma$	$^{13}\text{N} \longrightarrow ^{13}\text{C} + e^+ + \nu$	
	$^3\text{He} + ^3\text{He} \longrightarrow ^4\text{He} + 2^1\text{H}$	$^{13}\text{C} + ^1\text{H} \longrightarrow ^{14}\text{N} + \gamma$	
PP2	或	$^{14}\text{N} + ^1\text{H} \longrightarrow ^{15}\text{O} + \gamma$	
	$^3\text{He} + ^4\text{He} \longrightarrow ^7\text{Be} + \gamma$	$^{15}\text{O} \longrightarrow ^{15}\text{N} + e^+ + \nu$	
	$^7\text{Be} + e \longrightarrow ^7\text{Li} + \nu$	$^{15}\text{N} + ^1\text{H} \longrightarrow ^{12}\text{C} + ^4\text{He}$	
	$^7\text{Li} + ^1\text{H} \longrightarrow ^8\text{Be} \longrightarrow 2^4\text{He}$	或	
PP3	或	$^{15}\text{N} + ^1\text{H} \longrightarrow ^{16}\text{O} + \gamma$	
	$^7\text{Be} + ^1\text{H} \longrightarrow ^8\text{B} + \gamma$	$^{16}\text{O} + ^1\text{H} \longrightarrow ^{17}\text{F} + \gamma$	
	$^8\text{B} \longrightarrow ^8\text{Be} + e^+ + \nu$	$^{17}\text{F} \longrightarrow ^{17}\text{O} + e^+ + \nu$	
	$^8\text{Be} \longrightarrow 2^4\text{He}$	$^{17}\text{O} + ^1\text{H} \longrightarrow ^{14}\text{N} + ^4\text{He}$	

由恒星内部氢燃烧产生的 ^4He ，最终回到星际气体中，但这个量很小。在我们银河系及其它星系中的恒星和气体中的氦，绝大部分来自宇宙大爆炸 (见上一节)。D的情况也是如此，因为氘在星际内部的特征温度下，迅速被破坏 (例在太阳内部， $\text{D}/^1\text{H} \sim 10^{-18}$)。

在氢燃烧时，质量小的恒星会产生一定量的 ^3He ，但大部分 ^3He 也是由宇宙大爆炸产生的。大多数情形下， ^7Li 的存活度很小，这是因为 $^7\text{Li} + ^1\text{H}$ 的反应十分迅速。然而，近来观察表明，在红巨星演化阶段，有可能产生大量的 ^7Li 。Cameron和Fowler (1971)^[14]提出，在 ^7Be (不易被质子作用所破坏) 形成时，如果质量为7的核素从红巨星外层底部的较热的壳燃烧区向外作对流运动，则该红巨星外层就会富 ^7Li 。然而，由于对流迁移理论中的不确定性，无法准确预言 ^7Li 的富集。

CNO循环的氢燃烧的一个极为重要的结果是 ^{14}N 的合成。现认为，银河系物质中基本所

有的 ^{14}N 均起源于这一反应。CNO 循环氢燃烧的计算表明,在稳态燃烧条件下, ^{14}N 是丰度最高的核素,这是因为 $^{14}\text{N}(\text{p},\text{r})^{15}\text{O}$ 的反应速率较低。大多数在烧氢区存在的初始碳和氧,均被转化为 ^{14}N 。

第四节 氮 燃 烧

恒星内部氢被耗尽后,借助引力收缩,温度和密度进一步升高,直到核反应再次可提供足够能量(或者,对于质量小于 $0.5\text{M}_{\odot}$ (太阳质量)的恒星,以电子简并压力为主,恒星则变为一个由氦组成的白矮星),在 $2\times 10^8\text{K}$ 及相应密度为 $10^2\sim 10^4\text{g}/\text{cm}^3$ 时,在恒星内部开始氮的热核燃烧(见表2.3),该恒星处于红巨星阶段。恒星演化的氮燃烧阶段以“ 3α 反应”为主,即 $3^4\text{He}\longrightarrow ^{12}\text{C}$ 。这一反应最早是由Salpeter(1952)^[15]和Hoyle等(1953)^[16]

表2.3 氮燃烧反应

	$3^4\text{He}\longrightarrow ^{12}\text{C}+\gamma$
	$^{12}\text{C}+^4\text{He}\longrightarrow ^{16}\text{O}+\gamma$
	$^{16}\text{O}+^4\text{He}\longrightarrow ^{20}\text{Ne}+\gamma$
	$^{20}\text{Ne}+^4\text{He}\longrightarrow ^{24}\text{Mg}+\gamma$
此外:	$^{14}\text{N}+^4\text{He}\longrightarrow ^{18}\text{F}+\gamma$
	$^{18}\text{F}\longrightarrow ^{18}\text{O}+\text{e}^++\nu$
	$^{18}\text{O}+^4\text{He}\longrightarrow ^{22}\text{Ne}+\gamma$
和	$^{18}\text{O}+^4\text{He}\longrightarrow ^{21}\text{Ne}+\text{n}$
	$^{22}\text{Ne}+^4\text{He}\longrightarrow ^{25}\text{Mg}+\text{n}$

提出的。Salpeter指出,尽管 ^8Be 的半衰期很短,只有 $7\times 10^{-17}\text{s}$,因此 ^8Be 的浓度很低,大约每 10^9 个 ^4He 核,有一个 ^8Be ,但仍可能以相当可观的速度俘获 α 粒子而形成 ^{12}C 核,并释放大量的能量,成为红巨星的能源。然而,在当时并没有得到实验证实。Hoyle设想,这可能是因为反应产物 ^{12}C 不是处于基态,而是处于某个激发态,由于这个激发态衰变速度太快,因此实验上很难观测。他预言这个态的激发能约为 7.68MeV 。后来,在反应 $^{14}\text{N}(\text{d},\alpha)^{12}\text{C}$ 中发现了 ^{12}C 的激发态,其能量为 7.68MeV ,与Hoyle预言的十分接近。Fowler等又进一步在 ^{12}B 的放射性衰变中找到了这一激发态,并发现它既可以分裂为3个 α 粒子,又可以通过 γ 跃迁回到 ^{12}C 的基态,从而证实了 $3\alpha\longrightarrow ^{12}\text{C}^*\longrightarrow ^{12}\text{C}+\gamma$ 这一反应^[17,18]。

正是由于发现了氮燃烧,为元素起源理论揭开了新的一页。人们开始相信,比氮重的元素不是由宇宙大爆炸产生的,而是在恒星演化的一系列核反应中逐步生成的。

由氮燃烧生成的 ^{12}C 核,可继续俘获 α 粒子,生成 ^{16}O (见表2.3),但 ^{16}O 的积累受到 $^{16}\text{O}(\alpha,\gamma)^{20}\text{Ne}$ 反应的约束,尽管后一反应的速率并不很快。现在一般认为,银河系物质中的 ^{12}C 和 ^{16}O 来源于星际氮燃烧阶段。

恒星的进一步演化与氮耗尽后恒星内部的 ^{12}C 和 ^{16}O 的相对浓度有关。换言之,它们的丰度对这两个反应的相对速率十分灵敏。现在对 $3\alpha\longrightarrow ^{12}\text{C}$ 反应速率已测得相当准确,但 $^{12}\text{C}(\alpha,\gamma)^{16}\text{O}$ 的反应速率尚有点不确定。在典型的天文物理氮燃烧条件下, ^{12}C 俘获 α 粒子的反应主要在 ^{16}O 的 7.12MeV 激发态尾区进行,这一能区的折合 α 宽度相当宽,因此,由氮燃烧预言的丰度变化太大。现在公认,在氮燃烧时产生的 ^{12}C 和 ^{16}O 的量大致相等,其变化归因于反应相对速率与温度及密度的关系。由大质量恒星和红巨星产生的C/O比大致与太阳系的0.6相近^[19~22]。

伴随氮燃烧的另一系列核反应在产生为重元素合成所需的中子源方面起关键作用。已知氮燃烧可将C、N、O核转化为 ^{14}N (见本章第三节),这是CNO循环的结果。Cameron(1960)提出, ^{14}N 在氮燃烧中易于通过 $^{14}\text{N}(\alpha,\gamma)^{18}\text{F}(\text{e}^+,\nu)^{18}\text{O}(\alpha,\gamma)^{22}\text{Ne}$ 反应转化为 ^{18}O 和 ^{22}Ne ^[23]。然后,由 $^{22}\text{Ne}(\alpha,\text{n})^{25}\text{Mg}$ 反应提供一个重要的中子源。近来研究表明,这一