

放射性同位素地球化学

放射性同位素地球化学

[苏]

В. Л. 兹维列夫 В. Г. 德门斯基

А. Н. 托卡列夫 В. М. 什维茨

原子能出版社

社

P 631.6
001

24831



00285599

放射性同位素地球化学

〔苏〕B. Л. 兹维列夫

A. H. 托卡列夫

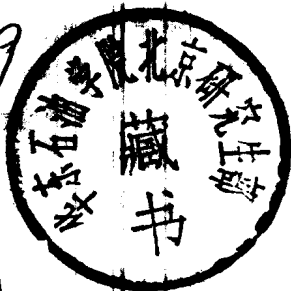
B. Г. 德门斯基

B. M. 什维茨

吴慧山 于铭强 周镭庭 译

刘锡臣 校

5466/19



200312973

原子能出版社

内 容 简 介

本书讨论了放射性同位素方法在解决地质、地球化学、水文地质学和工程地质学具体任务中的应用问题。

提供了应用同位素方法普查石油和天然气矿产和预报地震的最新材料。第一次提出根据岩石中测量的射气浓度的数据来发现和圈定地壳的构造活动的可能性。指出了同位素方法在解决环保任务的使用条件。

本书可供从事地球化学、水文地质学、海洋学、油气地质学和地震地质学等各方面的专家参考。

书内列表50个，插图27张，引证参考文献179份。

放射性同位素地球化学

〔苏〕B. И. 兹维列夫等

吴慧山 于铭强 周锡庭 译

刘锡臣 校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

北京印刷厂印刷

(北京西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 8 · 字数 178 千字

1985 年 7 月 第一版 · 1985 年 7 月 第一次印刷

印数 1—2100 · 统一书号: 15175·601

定价: 1.30 元

目 录

引言.....	1
第一章 放射性元素的地球化学性质.....	3
放射性概述.....	3
放射性元素的运移和运移因素.....	10
第二章 天然放射性同位素和放射性成因同位素.....	21
铀同位素.....	21
钍同位素.....	26
镭和钋的同位素.....	30
超铀同位素.....	33
自然界中的氡.....	47
第三章 放射性同位素在天然过程中的分离特点.....	60
铀同位素分离的主要因素.....	60
水圈中的放射性同位素效应.....	65
构造活动带中的放射性同位素效应.....	86
第四章 放射性同位素效应在水文地质研究中的应用.....	96
地下水成因和年龄确定的理论基础.....	97
自流盆地水的年龄确定及其成因.....	105
用氮-氧比值研究自流盆地的动力条件.....	139
第五章 放射性同位素效应在地球化学研究中的应用.....	148
.....	148
断层的同位素识别.....	148
石油天然气普查工作中氮法和氧法的应用.....	162

在油气田普查工作中应用放射性成因气体确定隔油气层的 性质.....	171
测定水体存在的持续时间.....	174
第六章 地表环境的放射性和防护核试验产物的 全球性散落	180
工业废物和污水的处理.....	184
在发现和绘制地壳现代地质动力过程方面氧的同位素 应用.....	194
地震预报的地球化学方法.....	216
结束语	237
参考文献	239

引 言

在二十世纪初，根据B.И.维尔纳茨基院士的倡议，苏联开始研究岩石、矿物和天然水的天然放射性。研究工作的深入发展，导致象核地质学和核地球化学科研领域的出现。

苏联地球化学家И.Е.斯塔利克、B.И.巴兰诺夫、B.Γ.赫洛宾、A.Π.维诺格拉多夫、B.B.契尔登采夫的研究工作，揭示了一组放射性同位素和稳定同位素。在研究地球化学作用时，这些同位素具有很高的信息度。研究各种自然过程中天然放射性元素和放射性成因元素的同位素效应，有助于解决放射性矿床、油气田和矿水等普查的广泛实际任务。

在研究地下水时，其中包括揭示水的成因，确定不同含水层的水动力联系，评价水流的位移比例、方向和速度，放射性同位素研究具有很大的意义。

地下水的年龄可以提供极其有价值的水文地质信息。地下水的年龄资料和水分子的同位素成分(D_2O^{18})数据，可以确定评价油气矿床时所必需的区域古水文地质条件。

根据塔什干地区自流盆地的热水动态观测的结果，发现深部层位地下水的气体、化学组分和放射性同位素组分与该地区的构造活动有关系。现已证明，地下水中一系列元素的气体组分和同位素组分的变化，是一个区域构造开始活动的灵敏指示剂，故可作为构造地震预测的标志。

在这些研究内容中，铀和钍的同位素效应占有特殊地位。在B.B.契尔登采夫的倡议和领导下，苏联在五十年代

开始了铀和钚同位素效应的研究。

本书作者从事核方法在地球化学中应用的研究工作，而这本著作就是作者集体研究成果的首次总结。因此，书中提到的某些正在发展的论点是很值得研究的。作者对那些能对今后的研究工作提出建议和意见的读者，预先表示感谢。

第一章

放射性元素的地球化学性质

放射性概述

某些元素具有自发衰变并释放出一定数量能量的特性称为放射性。在元素周期表中，铅以后的所有化学元素几乎都是放射性元素，某些较轻的元素（钾、铷和钐）也有弱放射性。

放射性元素的原子是不稳定的。它们逐渐衰变，形成与其母元素性质不同的新化学元素。在这种过程中，每一个单独的原子均独立于其它原子而进行衰变。任何放射性衰变均伴有 β 粒子和 γ 射线的释放。这些粒子和射线能对物质产生各种作用，包括物理作用、化学作用和生物作用。由于粒子和射线与物质相互作用的结果，又能形成次一级的 δ 、 β 和 γ 射线。

α 射线是带正电的氦原子核流，其运动速度为 $1.4 \times 10^{-3} - 2.6 \times 10^{-3}$ 公里/秒。每个 α 粒子所带的电荷等于两个基本电荷，其质量等于氢原子的四倍。 α 粒子在空气中的射程等于2.5—9厘米，在固体和液体中该值显著降低。 α 粒子在运动中能强烈地电离空气，每个 α 粒子在其射程上能造成 1.16×10^5 离子对。

β 射线是高速运动着的带电荷的电子流，其电荷等于一个基本电荷，质量等于氢原子质量的 $1/1840$ 。 β 粒子的速度

等于 $1 \times 10^4 - 3 \times 10^4$ 公里/秒。 β 射线比 α 射线具有高得多的穿透能力，但其电离能力较低。 β 粒子在其射程上能造成 1×10^3 至 2.7×10^3 离子对。

γ 射线类似于伦琴射线，是一种电磁波，但波长较短 (1.5×10^{-11} 厘米以下)。 γ 射线具有最大的穿透能力 (它能穿透数十厘米厚的金属)，但电离能力最低。

α 、 β 、 γ 射线的吸收按下述规律进行：

$$I = I_0 e^{-\mu a}$$

式中：

I_0 —初始辐射的强度；

I —穿过 a 厚度层后的辐射强度；

μ —在该物质中的吸收系数。

放射性辐射电离气体的能力，即从中性分子中激发出电子，是用来测量放射性元素数量的最重要的特性。

化学元素原子的衰变，伴有 α 粒子或 β 粒子的释放，其数量与衰变的原子数相符。但是，放射性衰变不仅可通过放射性辐射的途径来实现，而且也可通过原子核俘获最外层轨道上电子的途径来完成 (K 层电子俘获)。不管是第一种过程，或是第二种过程，均能导致原子核总电荷的变化。

大家知道，在门捷列夫周期表中，元素的位置决定于元素的原子序数，因此它的物理-化学特性决定于用电荷基本单位表示的原子核的电荷值。原子核释放带电粒子之后，原子核的总电荷便发生变化，元素在周期表中便转换位置，因为它已转变成具有新的物理-化学特性的另一种元素。因此，弄清放射性现象的实质，可以得出这样的结论：一种元素通过衰变可变成另一种元素，后者又可变成第三种元素，直到最后变成不再衰变的稳定元素。该元素的所有衰变产物的总合

称为放射性系列。

放射性衰变服从于下列位移定律: 1) 在释放 α 粒子之后, 元素在周期表中向左移两位, 原子质量则减少四个单位; 2) 释放 β 粒子后, 元素在周期表中向右移一位, 而原子质量保持不变; 3) 在发生“K 俘获”时, 元素在周期表中向左移一位, 原子质量保持不变。

根据这些定律, 确定了所有放射性元素的相互关系, 并把它们置于周期表中的各自的位置上。但是发现, 有一系列的元素, 其原子质量和放射性性质不同, 而具有一样的核电荷, 故在元素周期表中处于同一位置上。这种现象称为同位性。这种现象不仅对放射性元素如此, 而且非放射性(稳定)元素也有这种特点。

目前所有已知的放射性元素及其同位素(其中包括超铀元素)被归并为四个系列:

1) 符合方程 $A = 4n$ 的为钍系, A 是元素的质量数(同位素的原子质量), n 是整数; 2) 镎系: $A = 4n + 1$; 3) 铀系: $A = 4n + 2$; 4) 锕系: $A = 4n + 3$ 。

从放射性系列的衰变图上可以看出, 这些系列中的元素非常复杂地相互联系着, 而且数量很多, 往往有几个起始元素。此外还有许多不同的放射性元素(同位素), 而其化学特性相同。这种化学特性的相同性表现在所有这些同位素都具有相同的原子序数。同时还有另外一类元素, 它们之间的辐射性质和半衰期相差很大, 这种情况具有极重要的意义。

在放射性衰变的理论基础中有一个假说。按照这个假说, 应该把放射性元素的原子看成是不稳定的、不断衰变的体系。而且, 在无限小的时间 dt 内, 衰变着的某一放射性元素的原子数 dN , 与原来的原子数 N 和时间 t 成正比:

$$dN = -\lambda N dt$$

通过积分得到:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.1)$$

式中: N_0 ——开始时 ($t = 0$) 原子数; N ——经过时间 t 后剩余的原子数; λ ——衰变常数。

每个放射性元素的衰变速度是相差很大的, 通常用所谓的放射性衰变常数来表示。衰变常数说明放射性元素的总原子数在 1 秒钟内衰变了多少部分。衰变常数越大, 元素衰变得越快。然而, 衰变速度在整个衰变时间内并不是保持不变的, 随着时间的增长而降低。因为在每一给定时刻内, 放射性元素衰变着的原子数量, 与仍然留存的原子数成正比。衰变常数的倒数称为放射性元素的平均寿命 (τ):

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \quad (1.2)$$

放射性元素衰变到原来一半数量时所需的时间称为半衰期 (T)。该值用来说明元素的寿命, 对不同放射性元素来说, 该值的变化范围从 1 秒以下至几十亿年。

T 、 τ 和 λ 各值之间的关系用下列方程式表示:

$$T = 0.693; \quad \tau = 0.693 \frac{1}{\lambda} \quad (1.3)$$

表 1 中列出了某些放射性元素 T 、 τ 和 λ 值。

在放射性元素衰变时, 通常形成的也是放射性元素。利用放射性衰变规律, 可以根据各放射性元素给定的原始数量, 计算它们在任何一个时间内的含量。如果我们有 N_1 个放射性物质的原子, 那么根据基本规律, 这些原子每秒钟将衰变 $N_1 \lambda$ 个原子, 同时也将形成另外一种放射性元素的同样数量的原子 N_2 , 即 $N_2 = N_1 \lambda$ 。然而这后一种放射性元素也将衰

表 1 放射性同位素一些常数

组号	同位素	俗称	符号	原子序数	质量数	衰变方式	半衰期 (T)	衰变常数 (λ), 秒 ⁻¹	平均寿命 (τ)
VI	²³⁸ U	铀	U	92	238	α	4.51×10^9	4.87×10^{-18}	6.5×10^9 年
VI	²³⁵ U	铀	AcU	92	235	α	7.14×10^8	3.08×10^{-17}	1.03×10^9 年
VI	²³⁴ U	铀 II	UII	92	234	α	2.33×10^5	7.4×10^{-14}	4.3×10^5 年
V	²³⁴ Pa	铀 X ₂	UX ₂	91	234	α	1.14	1.01×10^{-2}	1.64 分
V	²³⁴ Pa	铀	UZ	91	234	α	6.7	2.87×10^{-5}	9.7 时
V	²³¹ Pa	镤	Pa	91	231	α	3.2×10^4	6.86×10^{-13}	4.6×10^4 年
IV	²³⁴ Th	铀 X ₁	UX ₁	90	234	β	24.5	3.28×10^{-7}	35.4 天
IV	²³² Th	钍	Th	90	232	α	1.39×10^{10}	4.38×10^{-17}	2.0×10^{10} 年
IV	²³¹ Th	钍	UY	90	231	β	24.6	7.81×10^{-6}	35.5 时
IV	²³⁰ Th	钍	Io	90	230	α	8.3×10^4	2.6×10^{-13}	1.2×10^5 年
IV	²²⁸ Th	射钍	RdTh	90	228	α	1.9	1.16×10^{-8}	2.74 年
IV	²²⁷ Th	射钍	RdAc	90	227	α	18.9	4.24×10^{-7}	27.3 天
III	²²⁸ Ac	新钍 II	MsTh II	89	228	α	6.13	3.14×10^{-5}	8.84 时
III	²²⁷ Ac	镤	Ac	89	227	α	13.5	1.63×10^{-9}	19.4 年
II	²²⁸ Ra	新钍 I	MsTh I	88	228	β	6.7	3.26×10^{-9}	9.7 年
II	²²⁶ Ra	镭	Ra	88	226	α	1590	1.38×10^{-11}	2295 年
II	²²⁴ Ra	钍 X	ThX	88	224	α	3.64	2.20×10^{-6}	5.25 天
II	²²³ Ra	镤 X	AcX	88	223	α	11.2	7.14×10^{-7}	16.2 天
0	²²² Em	氡	Rn	86	222	α	3.825	2.097×10^{-6}	5.518 天
0	²²⁰ Em	钍射气	Th	86	220	α	54.5	1.27×10^{-2}	78.7 秒
0	²¹⁹ Em	镤射气	An	86	219	α	3.92	0.177	5.66 秒

续表

组号	同位素	俗称	符号	原子序数	质量数	衰变方式	半衰期 (T)	衰变常数 (λ), 秒 ⁻¹	平均寿命 (τ)
VI	²¹⁸ Po	钷A	RaA	84	218	α	分	3.78×10^{-2}	4.40
VI	²¹⁶ Po	钷A	ThA	84	216	α	秒	4.95	0.20
VI	²¹⁵ Po	钷A	AcA	84	215	α	秒	347	2.88×10^{-5}
VI	²¹⁴ Po	钷C'	RaC'	84	214	α	秒		
VI	²¹² Po	钷C'	ThC'	84	212	α	秒		
VI	²¹¹ Po	钷C'	AcC'	84	211	α	秒	1.4	0.75
VI	²¹⁰ Po	钷F	RaF	84	210	α	秒	5.73×10^{-8}	202
V	²¹⁴ Bi	钷C	RaC	83	214	α	分	5.86×10^{-4}	28.5
V	²¹² Bi	钷C	ThC	83	212	α	分	1.91×10^{-4}	87.3
V	²¹¹ Bi	钷C	AcC	83	211	α	分	5.35×10^{-3}	3.12
V	²¹⁰ Bi	钷E	RaE	83	210	α, β	天	1.63×10^{-6}	7.07
IV	²¹⁴ Pb	钷B	RaB	82	214	β	分	4.31×10^{-4}	38.7
IV	²¹² Pb	钷B	ThB	82	212	β	时	1.82×10^{-5}	15.3
IV	²¹¹ Pb	钷B	AcB	82	211	β	分	3.21×10^{-4}	51.9
IV	²¹⁰ Pb	钷D	RaD	82	210	β	天	1.0×10^{-9}	31.7
IV	²⁰⁸ Pb	钷D	ThD	82	208	无放射性			
IV	²⁰⁷ Pb	钷D	AcD	82	207	无放射性			
IV	²⁰⁶ Pb	钷G	RaG	82	206	无放射性			
III	²¹⁰ Tl	钷C''	RaC''	81	210	β	分	8.7×10^{-3}	1.9
III	²⁰⁸ Tl	钷C''	ThC''	81	208	β	分	3.73×10^{-3}	4.47
III	²⁰⁷ Tl	钷C''	AcC''	81	207	β	分	2.43×10^{-3}	6.87
III	²⁰⁶ Tl	钷E	RaE	81	206	β	分		

变，其衰变程度与其累积的程度相同。待达到某一时刻时，第二种物质每秒钟衰变的原子数将等于产生它的那种原子的数量，即

$$N_1 \lambda_1 = N_2 \lambda_2 \quad (1.4)$$

这种关系是放射性平衡的基本规律，在所有关于放射性作用的学说、放射性元素的运移学说和同位素水文地质学中，都起着极大作用。

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (1.5)$$

方程 (1.5) 指出，处于放射性平衡状态的两个放射性元素的原子数，与其衰变常数成反比，与其半衰期和平均寿命成正比。

新形成的放射性元素的寿命越长，放射性平衡的建立也越慢。相当于半衰期七倍的时间，实际上可以认为对达到放射性平衡状态是要足够的时间，甚至对于它的完全衰变也是足够的。

如果放射性平衡状态尚未达到，则 $N_2 \lambda_2$ 值将低于 $N_1 \lambda_1$ 值。 N_2 值随时间的变化（即它的积累）将在 N_1 值按 $N_1 = N_1^0 e^{-\lambda_1 t}$ 规律变化时服从于方程 (1.6)：

$$N_2 = \frac{N_1^0 \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (1.6)$$

如果第二种放射性元素以恒定的速度从寿命很长的（与第二种元素的寿命相比）元素衰变和累积时，则长寿命母体元素数量在短促的时间内实际是不变的（即 $N_1 = \text{常数}$ 和 $t =$

0), 那么便可得出表示 ^{238}U 衰变成 ^{234}U 、 ^{238}U 衰变成 Ra、 ^{238}U 衰变成 Io、Ra 衰变成 Rn 等的累积方程:

$$N_2 = \frac{N_1 \lambda_1}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (1.7)$$

放射性元素的运移和运移因素

各种放射性元素的辐射特性和化学性质的差异, 使它们在岩石中具有不同的状态, 这就在很大程度上决定了它们被天然水搬运的条件。И. Е. 斯塔利克曾研究了放射性元素在岩石中的存在形式, 在其著作中阐述的基本理论前提如下:

1. 三个天然放射性系 (^{238}U 系、 ^{232}Th 系和 ^{235}U 系) 的起始元素均具有很长的寿命, 它们甚至在岩石和矿物形成的时刻就存在于岩浆或溶液中, 因而它们能够进入矿物的结晶格架中。

2. 由上述三种起始元素形成的所有其它放射性元素, 从地质时间的角度来看, 都具有短的寿命。因此, 现在存在于矿物和岩石中的这些放射性元素的原子是在矿物和岩石形成之后形成的。

3. 由铀 (^{238}U)、钍 (^{232}Th) 和镭 (^{235}U) 形成的各放射性元素, 与其起始元素相比, 有着不同的结晶化学性质。

4. 放射性元素, 尤其是能从原子核中放射 α 粒子的放射性元素, 能把在结晶格中占据母体位置所形成的原子“推出去”(反冲现象)。

根据上述情况的逻辑推论, 可以确定放射性元素在岩石

中存在的可能形式。起始元素（铀、钍和锕铀）的原子能够进入矿物晶格中，而衰变产物的原子将积累在晶格的损伤处，包括各种类型和成因的含水空隙，或者是所谓的“毛细管”。随着晶格损伤数量的增加，反冲原子进入损伤带中的几率将增大。

铀、钍、镭、氡及其同位素在岩石构造中的分布也同样如此，但当放射性元素由水中沉淀到透水的空洞和裂隙壁上时则例外。在这种情况下，不仅镭而且铀也能处于被吸收的状态，即游移状态。

由于铀、钍和锕铀存在于矿物晶格中，它们由岩石向水中迁移与矿物的溶解现象有关。И.Е.斯塔利克称这种迁移为第一类运移。凡能影响溶液 pH 溶解度的所有因素（溶液的化学和气体成份、温度等），均应影响铀、钍由岩石向水中的迁移。

三种放射性元素的衰变产物（铀-234，钍的同位素，镭及其同位素，氡及其同位素）存在于岩石的“毛细管”中，一部分存在于溶液中，一部分呈吸附的状态存在于“毛细管”壁上。所以它们由岩石向水中迁移可能与矿物的溶解无关。这种迁移称为第二类运移。

放射性气体同位素的运移决定于射气释放过程，即岩石释放出放射性气体的过程。这些放射性气体是由存在于岩石中的起始放射性元素形成的。

镭及其同位素、铀同位素和钍同位素从岩石向水中的迁移是由于岩石被淋滤而发生的。淋滤过程的实质是元素从矿物转入溶液中，而晶格的完整性却不受破坏。

淋滤是一种普遍的现象，而且通常与一系列其它天然因素有关。由于淋滤的作用，在岩石和水中都会发生放射性平

衡破坏。

可以认为淋滤过程由三个阶段组成：1) 由于反冲作用，镭及其同位素（铀、钍的同位素）在含水岩石的“毛细管”中积累；2) 溶液中的镭与被吸附在“毛细管”壁上的镭之间建立起吸附平衡；3) 由于扩散作用建立平衡：“毛细管”水中的镭=重力水中的镭。

镭及其同位素以及铀和钍的同位素向重力水中扩散是很缓慢的。它取决于岩石颗粒的比面积值，即取决于岩石的破碎程度^[115]。

进入矿物损伤部分的放射性原子的命运，将决定于它的化学性质和寿命。如果在矿物晶格中没有该原子的结晶化学类似物，那么它们很可能部分地被吸附在“毛细管”和裂隙壁上，部分地溶解于损伤处的水中。在被溶解的和被吸附的原子之间能建立起动态平衡。溶解于“毛细管”中水中的原子，通过扩散能运移到矿物周围的重力水中。

放射性原子也能由于“毛细管”壁受到某种破坏和从晶格中向外扩散的作用而进入矿物的微裂隙中。在这些过程中，甚至由淋滤而运移的母体物质也能部分地进入“毛细管”中。

正如H.Γ.塞罗米亚特尼科夫的实验所指出的那样，在矿物吸附带中各种放射性元素相互连结的牢固性随其价态的提高而增强。例如，当水和弱溶液作用于矿物时，放射性元素的淋滤性按下列顺序降低：



此外还确定，阳离子对放射性元素淋滤性的作用取决于其化学亲合力和价态关系。例如，阳离子 Ba^{2+} 能选择性地增大 Ra^{2+} 的淋滤性，对 Ac^{3+} 的淋滤性则影响较低，而对