

# 稀有气体同位素地球化学 和宇宙化学

王先彬 编著

科学出版社

# 稀有气体同位素地球化学 和宇宙化学

王先彬 编著

科学出版社

1989

---

## 内 容 简 介

本书较全面系统地论述了稀有气体的地球化学和宇宙化学特征,反映了世界范围内这一研究领域所取得的新成果和新动向。全书分四篇,共二十九章。第一篇(第一章至第七章)介绍了稀有气体的物理、化学性质,天然物质中稀有气体的元素丰度和同位素组成,样品采集技术及稀有气体同位素分析技术和方法。第二篇(第八章至第二十章)论述了稀有气体的地球化学特征,各种地球物质中稀有气体的元素和同位素组成特征、成因类型及其地质学含义,讨论了地球大气的形成演化模式,以及稀有气体在地震预报、石油天然气资源、地热资源开发和海洋学研究中的应用。第三篇(第二十一章至第二十五章)论述了各类陨石的稀有气体同位素组成特征及其成因类型的宇宙化学含义。第四篇(第二十六至第二十八章)搜集了人类登月所获样品的稀有气体同位素组成资料,讨论了不同成因类型的月球稀有气体的同位素组成特征及其月质学含义和宇宙化学含义。本书最后一章综述了稀有气体同位素地球化学和宇宙化学研究领域所取得的一系列重要成果和进展,探讨了这门新学科的发展和应用前景,并介绍了当前世界范围内这一领域科学家所关注的某些研究方向和研究课题。

本书对从事地球科学、宇宙学研究的科技人员是一本有益的参考书,同时对从事天然核过程研究的核物理人员也有参考价值。也可供有关学科的高校师生参考。

## 稀有气体同位素地球化学 和宇宙化学

王先彬 编著

责任编辑 周明鉴

科学出版社出版

北京市东黄城根北街 16 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1989 年 3 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1989 年 3 月第一次印刷 印张:29

平 1—590 插页:精 2

印数:精 1—550 字数:670,000

ISBN 7-03-000714-X/P·119(平)

ISBN 7-03-000715-8/P·120(精)

平 装 28.90 元

定价:布脊精装 31.10 元

## 序

在周期表出现的各族元素中，最晚受到人们利用和重视的，恐怕应当算是稀有气体族，但后来者居上。如今，它们在生产中所占的位置，以及在地球化学和天体化学中的意义和作用，都应刮目相看。稀有气体研究正方兴未艾，决不可等闲视之。

稀有气体，或称惰性气体，是零族元素，化学性质极不活泼，不与其它元素形成化合物，而呈单独元素状态出现。这些有别于其它元素的特殊性质，决定了稀有气体的工业用途，也决定了它们在地球化学和天体化学中所能起的作用。

有意思的是，正像稀土元素并不稀少一样，稀有气体也并非稀有。它们大量存在于宇宙空间，显然，它们也赋存在地球深部，但在地球的大气层中含量却较低，因而，长期未能引起人们的注意。

在人们逐渐开拓稀有气体工业用途的同时，它们也引起了地球化学家，首先是天体化学家们的关注，因为他们像微量元素、稀有元素和某些稳定同位素一样，可以作为地球化学示踪剂。稀有气体的组成、比值以及它们的同位素成分是探索一些天体和地质体的物质来源、成岩机理和各种地质及物理化学过程的钥匙。

在美国、日本及苏联等国，稀有气体已成为若干地球化学和天体化学实验室的重要研究对象。在我国，目前这方面的工作尚不多见，还处于起步阶段。但可以相信，正像稀土元素地球化学在我国不过十年前才开始发展，而今天已处于欣欣向荣的阶段一样，稀有气体地球化学事业在我国也必将有十分广阔的前景。

在西方，稀有气体地球化学发展尽管较早，但进行系统而全面介绍的书籍并不多见。此时此刻，王先彬同志根据他多年来从事稀有气体地球化学和天体化学的经验，综合国外的最新研究成果、工作方法及动态趋势，写成一本概括性著作，便显得很有必要了。

愿此书的问世，将推动我国稀有气体工作的阔步前进。

涂光炽

一九八六年十一月十二日



## 前 言

稀有气体同位素地球化学和宇宙化学是在当代地球化学、宇宙化学、空间科学与天文学等学科的基础上,吸取现代真空技术、质谱技术、核探测技术和航天探测技术的成就建立和发展起来的新兴学科,近四分之一世纪以来取得了巨大的进展。稀有气体系指化学元素周期表中的零族元素,化学性质不活泼。在各种天然物质中,稀有气体丰度极低。在已知的各族元素中,稀有气体显示了最广泛的元素和同位素组成的变化。在自然界,我们可以区分出三个主要产生稀有气体的天然核过程。这些过程各自形成特殊的元素和同位素组成:(1)元素形成阶段的核聚变反应产生太阳系原始稀有气体组分;(2)放射性蜕变和由这些过程诱发的核反应产生放射性成因稀有气体组分;(3)宇宙射线同物质的相互作用产生散裂成因稀有气体组分。

稀有气体的化学不活泼特性,使得它们难以形成稳定的化合物。原始稀有气体常常从固相中大量地丢失。因而,各类天然物质中,由核过程引起的同位素组成变化极其灵敏。核过程和各种物理过程常常改变它们的同位素组成。稀有气体在自然界的行为了显示了若干重要的特点:

1. 同稀有气体的宇宙丰度相比较,各种天然物质中原始稀有气体的丰度极低,各种核过程和物理过程产生的各种效应十分突出,从而使得我们有可能鉴别其它成因类型的稀有气体。

2. 在多数场合,根据稀有气体的元素和同位素组成特征,我们可以讨论有关的物理过程,而不涉及极为复杂的天然化学过程,这样可使得所提出的各种理论模式更接近于真实情况。

3. 稀有气体的高度挥发性,有助于探索挥发性元素的脱气历史、各种天然物体的热历史以及与稀有气体有关的种种热力学过程。

利用稀有气体同位素探索种种地球化学过程和地球演化历史具有重要的理论意义和广泛的用途,涉及地球化学的许多领域。自然界稀有气体同位素的首次应用是用氦法测定地质年龄。继而又发展了钾-氩法及其它稀有气体同位素计时法。地幔中原始稀有气体和放射性成因稀有气体特征的研究是当前地球化学研究领域十分引人注目的课题,它们对于研究地球的形成、热演化史、构造演化史和化学演化史有深远的意义,并有助于阐明地球的脱气和大气形成、演化等问题。稀有气体同位素作为自然界各种天然核过程的产物,在核子地质学研究领域占有重要地位。

陨石和其它地外物质中稀有气体同位素的研究,近 30 年来已成为宇宙化学一个十分活跃的领域。氦、氖、氩、氪、氙五种稀有气体可提供太阳系历史中某些物理过程的记录,从而有助于了解和阐明太阳系的演化历史。这些研究包括:宇宙成因稀有气体、宇宙射线的特征、陨石的宇宙射线暴露年龄及辐射历史;放射性成因稀有气体、气体保存年龄及陨石的热历史;已灭绝放射性核素( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{244}\text{Pu}$ )、蜕变产物( $^{129}\text{Xe}$  和  $^{131-136}\text{Xe}$ )及形成间隔年龄;原始俘获稀有气体及其成因,探讨陨石形成前后的种种天文物理事件;月球物

质和其它地外物质中的稀有气体等。

稀有气体同位素研究在地球科学领域的应用,是一个既有理论意义又有重要实践意义的课题。以稀有气体作为一种重要的地震预报手段,在我国已开始了某些尝试。在石油天然气资源的开发研究中,稀有气体及其同位素组成是判别天然气成因类型的重要手段。在我国已初步利用稀有气体来判识气源、油气运移途径、气源岩年龄,判识油型气、煤型气及地球深部来源天然气的地球化学特征。

本书较全面和系统地论述了稀有气体的地球化学和宇宙化学特征,反映了世界范围内这一研究领域所取得的新成果和新动向。同时反映了与这一学科发展密切相关的另一个重要的侧面,即实验技术和实验方法的不断完善和创新。

全书共分四篇。第一篇,稀有气体概论(第一章至第七章),论述了稀有气体的物理化学特征,元素丰度及同位素组成,样品采集技术和稀有气体同位素分析方法及技术。第二篇,地球稀有气体及其同位素组成(第八章至第二十章),论述了稀有气体的地球化学特性,各种地球物质中稀有气体及其同位素组成变异和成因类型,地球原始稀有气体及其同位素组成特征,以及稀有气体同位素在研究行星大气形成演化,地震预报、石油天然气资源、地热资源开发以及海洋学研究中的应用。第三篇,陨石稀有气体及其同位素组成(第二十一章至二十五章),论述了不同成因类型的稀有气体同位素组成特征及其宇宙化学含义。第四篇,月球稀有气体及其同位素组成(第二十六章至二十八章),论述了月球放射性成因稀有气体,月球的辐射效应和宇宙成因稀有气体、俘获稀有气体等的同位素组成特征和月质学含义。最后为稀有气体同位素研究的回顾与展望。

对自然界稀有气体同位素的研究,我国尚处于起步阶段。作者希望本书的出版能有助于促进和提高我国这一领域的研究和应用工作的发展和水平,同时在培养这一学科领域的科技人才,普及其在地球科学中的应用等方面也能起一些作用。

本书是在欧阳自远研究员的建议、支持和帮助下,编著者在联邦德国马克思普朗克化学研究所工作期间完成初稿的。编著者衷心感谢马克思普朗克化学研究所和贝格曼(F. Begemann)教授所给予的大力支持和提供的种种方便条件;衷心感谢舒尔兹(L. Schultz)教授、韦伯(H. Weber)博士、布朗(O. Braun)先生和沃特(U. Ott)博士,他们给编著者提供了很多新的和重要的资料,其中有很多是他们自己的研究成果;衷心感谢负责图书管理工作的温德(H. Wende)博士,在他的帮助下编著者方便地查阅和获得了大量的文献资料。

衷心感谢欧阳自远研究员和徐永昌研究员详细地审阅了全书,并提出了许多宝贵的意见。衷心感谢杨世倬副研究员为本书出版所给予的热忱支持和帮助。裴豫敏同志负责本书的初步编辑加工,刘欣莲和徐伟范同志分别负责本书图件的绘制和植字,一并致以衷心感谢。

我的老师,涂光炽研究员为本书撰写序,这是莫大的鼓励和鞭策,谨致以崇高的敬意。

由于水平有限,书中难免有谬误之处,恳切地期望读者指正。

编 著 者

1987年12月

# 目 录

|                            |          |
|----------------------------|----------|
| 序.....                     | i        |
| 前 言.....                   | iii      |
| <b>第一篇 稀有气体概论.....</b>     | <b>1</b> |
| 第一章 自然界稀有气体的发现与研究.....     | 2        |
| 第二章 稀有气体的物理化学性质.....       | 5        |
| 第三章 稀有气体元素丰度及同位素组成.....    | 7        |
| 第一节 引言 .....               | 7        |
| 第二节 自然界稀有气体的成因 .....       | 7        |
| 第三节 氦 .....                | 9        |
| 第四节 氖 .....                | 11       |
| 第五节 氩 .....                | 14       |
| 第六节 氙 .....                | 16       |
| 第七节 氡 .....                | 18       |
| 第八节 氢 .....                | 22       |
| 第四章 物理化学作用.....            | 23       |
| 第一节 引言 .....               | 23       |
| 第二节 吸附作用 .....             | 24       |
| 第三节 溶解作用.....              | 29       |
| 第四节 晶体和熔融体之间的分配作用 .....    | 32       |
| 第五节 俘获作用 .....             | 33       |
| 第六节 笼形化合物 .....            | 35       |
| 第七节 扩散作用 .....             | 37       |
| 第八节 逐段加热 .....             | 39       |
| 第九节 同位素分馏效应 .....          | 39       |
| 第五章 用作质谱分析的天然气样品的采样.....   | 41       |
| 第一节 采样和储存样品的容器 .....       | 41       |
| 第二节 从大气中采集空气样 .....        | 43       |
| 第三节 从石油、天然气井采集气样 .....     | 43       |
| 第四节 从低压强气源采集气样 .....       | 44       |
| 第五节 采溶解气样 .....            | 44       |
| 第六节 井水溶解气和深部海水溶解气的采样 ..... | 45       |
| 第七节 从矿物气、液微包体中提取气体 .....   | 45       |
| 第八节 从固体样品中提取气体 .....       | 46       |
| 第六章 稀有气体同位素质谱计.....        | 48       |
| 第一节 质谱计工作原理 .....          | 48       |
| 第二节 质谱计的分辨本领 .....         | 49       |

|      |                         |     |
|------|-------------------------|-----|
| 第三节  | 质谱计的残余气体本底 .....        | 51  |
| 第四节  | 质量歧视效应与灵敏度 .....        | 53  |
| 第五节  | 稀有气体同位素质谱计 .....        | 55  |
| 第六节  | 稀有气体制备装置 .....          | 56  |
| 第七章  | 稀有气体同位素实验技术 .....       | 58  |
| 第一节  | 同位素稀释法 .....            | 58  |
| 第二节  | 双同位素稀释法 .....           | 60  |
| 第三节  | 质谱峰高比测定法 .....          | 60  |
| 第四节  | 中子活化分析 .....            | 61  |
| 第二篇  | 地球稀有气体及其同位素组成 .....     | 65  |
| 第八章  | 稀有气体的地球化学特性 .....       | 66  |
| 第一节  | 空气 .....                | 66  |
| 第二节  | 天然水体 .....              | 68  |
| 第三节  | 各种岩石 .....              | 69  |
| 第四节  | 地球稀有气体的元素成因类型 .....     | 73  |
| 第九章  | 地球核过程与稀有气体同位素 .....     | 77  |
| 第一节  | 地球核过程 .....             | 77  |
| 第二节  | 放射性成因的组分 .....          | 79  |
| 第三节  | 散裂成因的组分 .....           | 82  |
| 第四节  | 氦 .....                 | 83  |
| 第五节  | 氖 .....                 | 84  |
| 第六节  | 氩 .....                 | 86  |
| 第七节  | 氪 .....                 | 87  |
| 第八节  | 氙 .....                 | 88  |
| 第九节  | 奥克洛天然核反应堆和稀有气体同位素 ..... | 89  |
| 第十章  | 天然水和天然气中的稀有气体 .....     | 93  |
| 第一节  | 饱和异常 .....              | 93  |
| 第二节  | 溶解度数据 .....             | 95  |
| 第三节  | 大气降水和地下水 .....          | 95  |
| 第四节  | 海水 .....                | 96  |
| 第五节  | 海水中的氦同位素 .....          | 99  |
| 第六节  | 海水中氦同位素的分布 .....        | 100 |
| 第七节  | 喷气 .....                | 103 |
| 第八节  | 火山喷气 .....              | 104 |
| 第九节  | 天然气体 .....              | 106 |
| 第十一章 | 沉积岩中的稀有气体 .....         | 109 |
| 第一节  | 元素丰度 .....              | 109 |
| 第二节  | 同位素组成 .....             | 112 |
| 第三节  | 俘获稀有气体 .....            | 113 |
| 第四节  | 沉积岩中氩的储存量 .....         | 115 |
| 第五节  | 古大气稀有气体 .....           | 116 |
| 第十二章 | 普通火成岩和矿物中的稀有气体 .....    | 119 |



|      |                                                  |     |
|------|--------------------------------------------------|-----|
| 第一节  | 稀有气体在地壳岩石中的分布 .....                              | 119 |
| 第二节  | $^3\text{He}$ 和 $^4\text{He}$ 在岩石的不同矿物中的分布 ..... | 123 |
| 第三节  | 花岗岩中的稀有气体 .....                                  | 126 |
| 第四节  | 铀矿物和锂矿物中的氦 .....                                 | 127 |
| 第五节  | 矿物气-液微包体中的氦和氩 .....                              | 128 |
| 第六节  | 环状硅酸盐矿物中的俘获稀有气体 .....                            | 129 |
| 第十三章 | 地幔源物质中的稀有气体 .....                                | 131 |
| 第一节  | 元素丰度 .....                                       | 131 |
| 第二节  | 同位素 .....                                        | 136 |
| 第三节  | 过剩氦和过剩氩问题 .....                                  | 137 |
| 第四节  | 地球流体 .....                                       | 139 |
| 第五节  | 年轻喷出岩中的氦同位素 .....                                | 140 |
| 第六节  | 海洋玄武岩 .....                                      | 142 |
| 第七节  | 热点 .....                                         | 145 |
| 第八节  | 消减带 .....                                        | 148 |
| 第九节  | 捕虏体 .....                                        | 150 |
| 第十节  | 金刚石 .....                                        | 151 |
| 第十四章 | 地幔中的稀有气体 .....                                   | 153 |
| 第一节  | 稀有气体和地幔结构 .....                                  | 154 |
| 第二节  | 氦 .....                                          | 155 |
| 第三节  | 氩 .....                                          | 157 |
| 第四节  | $^3\text{He}/^{40}\text{Ar}$ 值 .....             | 159 |
| 第五节  | 氖 .....                                          | 160 |
| 第六节  | 氙和氡 .....                                        | 162 |
| 第十五章 | 地球稀有气体储存量 .....                                  | 164 |
| 第一节  | 大气储存量 .....                                      | 164 |
| 第二节  | 次生大气 .....                                       | 165 |
| 第三节  | 气源 .....                                         | 166 |
| 第四节  | 大气气体的漏失问题 .....                                  | 167 |
| 第五节  | 大气氦的估算 .....                                     | 168 |
| 第六节  | 氙的储存量 .....                                      | 170 |
| 第七节  | 放射性成因气体的储存量 .....                                | 171 |
| 第八节  | 地球的脱气问题 .....                                    | 173 |
| 第九节  | 原始大气问题 .....                                     | 174 |
| 第十六章 | 行星大气中的稀有气体 .....                                 | 176 |
| 第一节  | 一般挥发分 .....                                      | 176 |
| 第二节  | 放射性成因的稀有气体 .....                                 | 177 |
| 第三节  | 原始稀有气体 .....                                     | 178 |
| 第四节  | 稀有气体成因问题 .....                                   | 180 |
| 第十七章 | 大气演化 .....                                       | 182 |
| 第一节  | 地球的脱气问题 .....                                    | 182 |
| 第二节  | 灾变式脱气 .....                                      | 183 |

|       |                                                     |     |
|-------|-----------------------------------------------------|-----|
| 第三节   | 连续脱气 .....                                          | 184 |
| 第四节   | 模式结构 .....                                          | 186 |
| 第五节   | 双储集处模式 .....                                        | 187 |
| 第六节   | 氦 .....                                             | 192 |
| 第七节   | 氩 .....                                             | 195 |
| 第八节   | 氡 .....                                             | 198 |
| 第九节   | 结论 .....                                            | 204 |
| 第十八章  | 稀有气体在地震预报中的应用 .....                                 | 207 |
| 第一节   | 氦的喷气 .....                                          | 207 |
| 第二节   | 地震预报中氦的应用 .....                                     | 208 |
| 第三节   | 氦的运移模式 .....                                        | 212 |
| 第四节   | 氦信号对远距离地震的响应 .....                                  | 213 |
| 第五节   | 氦喷气 .....                                           | 214 |
| 第六节   | He/Ar 和 N <sub>2</sub> /Ar 值 .....                  | 215 |
| 第七节   | 应力喷气 .....                                          | 216 |
| 第十九章  | 地球深部来源天然气的探索 .....                                  | 218 |
| 第一节   | 天然气的化学组成 .....                                      | 218 |
| 第二节   | <sup>40</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar 值和氦过剩及气藏年龄 ..... | 219 |
| 第三节   | <sup>4</sup> He/ <sup>40</sup> Ar 值的含义 .....        | 220 |
| 第四节   | 天然气中的氮气 .....                                       | 220 |
| 第五节   | 氦同位素比值 .....                                        | 221 |
| 第六节   | 原始地球组分的发现 .....                                     | 222 |
| 第七节   | 甲烷的来源及成因探讨 .....                                    | 224 |
| 第八节   | 深部气体运移途径 .....                                      | 225 |
| 第九节   | 关于非生物成因天然气的佐证 .....                                 | 225 |
| 第二十章  | 稀有气体在海洋、地热等研究领域的应用 .....                            | 227 |
| 第一节   | 海洋示踪研究 .....                                        | 227 |
| 第二节   | 海底热液活动 .....                                        | 229 |
| 第三节   | 大陆地热区域 .....                                        | 230 |
| 第四节   | 大气稀有气体和放射性成因稀有气体用作地热示踪剂 .....                       | 232 |
| 第三篇   | 陨石稀有气体及其同位素组成 .....                                 | 237 |
| 第二十一章 | 陨石 .....                                            | 238 |
| 第一节   | 陨石的类型 .....                                         | 238 |
| 第二节   | 陨石的矿物成分 .....                                       | 239 |
| 第三节   | 陨石的化学成分 .....                                       | 240 |
| 第四节   | 陨石的成因 .....                                         | 240 |
| 第五节   | 陨石中的稀有气体 .....                                      | 241 |
| 第二十二章 | 放射性成因稀有气体 .....                                     | 251 |
| 第一节   | 放射性成因的 <sup>4</sup> He 和 <sup>40</sup> Ar .....     | 251 |
| 第二节   | 陨石的气体保存年龄 .....                                     | 251 |
| 第三节   | 陨石的热历史 .....                                        | 256 |

|       |                                                       |     |
|-------|-------------------------------------------------------|-----|
| 第四节   | 已灭绝的 $^{129}\text{I}$ .....                           | 262 |
| 第五节   | 碘-氩年龄的宇宙学意义 .....                                     | 270 |
| 第六节   | $^{244}\text{Pu}$ 假说 .....                            | 272 |
| 第七节   | $^{244}\text{Pu}$ 自发裂变氩同位素组成 .....                    | 273 |
| 第八节   | 早期太阳系的 $^{244}\text{Pu}$ .....                        | 277 |
| 第二十三章 | 宇宙射线 .....                                            | 280 |
| 第一节   | 宇宙射线的特征 .....                                         | 281 |
| 第二节   | 宇宙射线与物质的相互作用 .....                                    | 284 |
| 第三节   | 核径迹 .....                                             | 287 |
| 第四节   | 宇宙射线的历史资料 .....                                       | 288 |
| 第五节   | 地球的历史资料 .....                                         | 292 |
| 第六节   | 月球的历史资料 .....                                         | 293 |
| 第七节   | 陨石的历史资料 .....                                         | 293 |
| 第二十四章 | 宇宙成因的稀有气体 .....                                       | 295 |
| 第一节   | 宇宙成因的稀有气体 .....                                       | 295 |
| 第二节   | 理论产生速率 .....                                          | 296 |
| 第三节   | 经验产生速率 .....                                          | 299 |
| 第四节   | 石陨石的宇宙射线暴露年龄 .....                                    | 307 |
| 第五节   | 铁陨石的宇宙射线暴露年龄 .....                                    | 313 |
| 第二十五章 | 俘获稀有气体 .....                                          | 317 |
| 第一节   | 陨石中的俘获稀有气体 .....                                      | 317 |
| 第二节   | 元素丰度模式 .....                                          | 320 |
| 第三节   | 氦 .....                                               | 324 |
| 第四节   | 氩 .....                                               | 327 |
| 第五节   | 氙 .....                                               | 327 |
| 第六节   | 氡 .....                                               | 328 |
| 第七节   | 氮 .....                                               | 332 |
| 第八节   | 行星型气体的成因 .....                                        | 335 |
| 第九节   | 太阳系稀有气体同位素组成异常 .....                                  | 340 |
| 第四篇   | 月球稀有气体及其同位素组成 .....                                   | 345 |
| 第二十六章 | 放射性成因气体 .....                                         | 348 |
| 第一节   | 普通钾-氩年龄测定 .....                                       | 348 |
| 第二节   | 月球样品的 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 气体释放图 ..... | 349 |
| 第三节   | 月海玄武岩的年龄 .....                                        | 351 |
| 第四节   | 月球高地岩石的年龄 .....                                       | 357 |
| 第二十七章 | 月球的辐射效应和宇宙成因稀有气体 .....                                | 365 |
| 第一节   | 宇宙射线同月球物质的作用 .....                                    | 365 |
| 第二节   | 宇宙射线的核效应 .....                                        | 367 |
| 第三节   | 宇宙射线暴露年龄 .....                                        | 370 |
| 第四节   | 稀有气体产生速率 .....                                        | 372 |
| 第五节   | 月球表面的辐射历史 .....                                       | 378 |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 第二十八章 俘获稀有气体.....       | 388 |
| 第一节 表面相关和体积相关气体 .....   | 389 |
| 第二节 物质组成对俘获气体的影响 .....  | 393 |
| 第三节 不同地理区域俘获气体的特征 ..... | 395 |
| 第四节 有关太阳风的资料 .....      | 396 |
| 第五节 氦-40 异常 .....       | 398 |
| 第六节 过剩裂变氦问题 .....       | 399 |
| 第七节 月球大气 .....          | 403 |
| 第二十九章 回顾与展望.....        | 405 |
| 参考文献.....               | 410 |

# 第一篇 稀有气体概论

稀有气体作为元素周期表的零族元素，其独有的物理化学特征在地球化学和宇宙化学研究中占有特殊的地位。自然界各种物理化学作用对稀有气体的影响是控制它们的地球化学和宇宙化学分布状态的重要因素。稀有气体在各种天然物质中丰度极低，显示了广泛的元素和同位素组成变化。在自然界可以区分出三个主要产生稀有气体的天然核过程。这些过程各自形成特殊的稀有气体及其同位素组成。研究各种自然物质的稀有气体同位素组成要求严格的样品采集程序，适合的采样容器，全金属超高真空稀有气体制备装置和灵敏的静态真空质谱计是进行稀有气体同位素分析的极为重要的技术手段。

# 第一章 自然界稀有气体的发现与研究

稀有气体系指化学元素周期表中的零族元素,即氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)和氡(Rn)。因它们的化学性质不活泼,故又称为惰性气体。鉴于稀有气体十分稀少和难以形成化合物,在化学史上人们长期不知道稀有气体的存在。早在两百多年前(1784年),Cavendish 已经发现用化学方法从空气中分离了氮和氧后尚存在一些残余气体。但由于残余气体的量非常少( $< 1\%$ ),被认为是实验误差而将其忽略了。氦是唯一最初不是在地球上发现的。1868年日蚀期间,英国的 Lockyer 和法国的 Janssen 各自在太阳光谱中发现过去从未见过的谱线。这种未知的谱线属于地球上未知的新元素,被命名为“氦”,希腊字的意思是“太阳的”。

稀有气体的“真正发现”应归功于十九世纪末叶 Rayleigh 和 Ramsay 的工作。1892年 Rayleigh 首先发现由氨制备的氮气的密度比由空气中分离掉氧、二氧化碳和水后得到的“氮气”的密度要低  $0.5\%$ 。根据这一实验线索,Rayleigh 和 Ramsay 象 Cavendish 一样用化学方法分离掉空气中的氮和氧,得到一种残留气体,其密度大于空气。经 Crookes 用光谱证实其中有一种未知元素。1895年,Rayleigh 和 Ramsay 正式宣布发现了这种新元素,命名为“氩”。希腊字的意思是“不活泼的”、“惰性的”,氩与众不同的、不参与化学反应的特征引起了人们强烈的兴趣。Rayleigh 和 Ramsay 还进一步发现氩是单原子气体、原子量等于 40,与钙相同。当时认为化学元素周期表已经十分完善,在钾、钙和钪之后不可能再找到氩的位置。氩的发现成了一个颇为费解的问题。同年,Ramsay 在铀矿物中发现了氡。经 Lockyer 和 Crookes 检验,其谱线与太阳中发现的氡谱线相同。同一时期,瑞典化学家 Cleve 和 Langlet 也独立地发现了氡。氡也是单原子气体,原子量为 4,其化学性质与氩相同,是惰性的。1907年,Rutherford 和 Royds 指出, $\alpha$  粒子是氦的原子核。

1897年,Ramsay 指出,氦和氩在周期表中应代表一个新的元素族,并预言可能存在性质相似的其它元素。1898年,Ramsay 和 Travers 进行液化空气的分馏实验时又发现了三种新的元素:氦(新的)、氪(隐藏着的)、和氙(奇异的)。1900年,Dorn 发现了氡,当时称为镭射气。后来 Ramsay 和 Gray (1908) 正式将它命名为氡(发光的),并确定了它的密度,发现它是最重的已知气态元素,化学性质也是惰性的,占有周期表中最后一个位置。这样就完成了化学元素周期表中零族元素的发现工作。

近四分之一世纪以来,同位素地球化学和宇宙化学迅速发展,同位素分析的精确度和准确度不断提高,质谱技术广泛应用于空间科学和地球科学。大量的实验数据使我们对许多天然过程有了更深刻的了解。稀有气体的同位素研究分享了同位素研究的最新成就。继 Ramsay (1895) 在地球上观察到重氦同位素  $^3\text{He}$ ,是一种放射性衰变产物之后,Alvarez 和 Cornog (1939) 用回旋加速器发现了第二种氦同位素  $^3\text{He}$ 。

自然界稀有气体同位素研究的成果首先应用于地质年代学。Rutherford 和 Soddy



在研究铀和钍的放射性现象时,就注意到了稀有气体用来测定地质年龄的潜在价值。1904年,Rutherford提出了第一个用铀-氦法测定的地质年龄数据。铀-氦法是一种重要的地质年代学方法。后来又发展了钾-氩法,特别是 $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ 法。今天,稀有气体同位素年代学方法已广泛地应用于地球科学和空间科学,结合其它年代学方法(U-Th-Pb、Rb-Sr、Sm-Nd等)可有效地阐明地球演化的时间序列、太阳系乃至整个宇宙演化的时间序列。

Aldrich和Nier(1948)最先观察到某些地球气体和锂矿物中的氦同位素组成,锂矿物的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值( $n \times 10^{-3}$ )要比气体中的比值( $n \times 10^{-7}$ )高两个数量级。Khlopin和Gerling(1948)测出铀矿物中的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值等于 $3 \times 10^{-10}$ ,要比气体的值低两个数量级。按照Morrison和Pine(1955)的观点, $^4\text{He}$ 是 $\alpha$ 衰变的产物、 $^3\text{He}$ 是放射性衰变和核裂变诱发核反应的产物。这种观点可用来解释锂矿物中高 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值、铀矿物中低 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值的现象,并由此而得出地球氦是放射性成因的基本概念。

值得注意的是,Von Weizsäcker(1937)认为大气氩是放射性成因的。由固体地球气体传递到达大气,可用来定量地研究地球脱气的演化历史。因此稀有气体的研究受到更多的关注。后来Brown(1952)根据稀有气体丰度推断,地球现在的大气不是原始大气,而是由地球脱气形成的次生大气。

陨石中原始稀有气体的发现,暗示同样的成分应存在于地球内部。Suess(1963)、Wasson(1969)推断原始氦和其它较重的稀有气体是从固体地球脱气而进入大气。Clarke等(1969)发现海水中存在氦,表明地球这一脱气过程是不完全的,今天仍在继续进行。稀有气体同位素作为地球化学示踪剂和地球演化历史的线索有着广泛的用途。地幔中原始和放射性成因稀有气体的特征是当前稀有气体地球化学领域十分关注的问题,它对于地球的形成、热演化、构造演化和化学演化有深远的意义,并有助于阐明地球的脱气和大气形成及演化问题。稀有气体同位素研究在石油及天然气地球化学、地震预报、水文学等研究领域有巨大的潜在意义。稀有气体同位素作为自然界各种天然核过程(包括元素形成的核过程、放射性衰变、重核自发裂变及诱发裂变、天然核反应等)的产物,在核子地质学研究领域占有十分重要的地位。

陨石和其它球外物质中稀有气体同位素的研究,近三十年来已经成为宇宙化学一个十分活跃的领域。五种稳定稀有气体(He、Ne、Ar、Kr和Xe)成为探索太阳系演化历史的重要线索。这些研究包括:宇宙成因气体及暴露年龄;放射性成因气体( $^3\text{He}$ 、 $^{40}\text{Ar}$ )及气体保存年龄;已灭绝放射性核素( $^{129}\text{I}$ 和 $^{244}\text{Pu}$ )的衰变产物及形成间隔年龄;原始的或俘获的稀有气体及其成因;月球和其它球外物质的稀有气体等。追溯到五十多年前,Paneth等(1928)企图测量陨石的铀-钍-氦年龄。但这些年龄大大超过了太阳系的合理年龄。Bauer(1947)指出这是由于陨石暴露在宇宙射线中,宇宙射线诱发的核反应使铁陨石中的 $^3\text{He}$ 的含量增高的缘故。数年后,Paneth等(1953)证实了宇宙成因产物的存在。宇宙成因的氦和氩同位素也很快被发现(Reasbeck and Mayne, 1955; Gentner and Zähringer, 1957)。由于俘获组分的干扰,直到更近代才探测出和确定了宇宙成因的氦和氩(Marti *et al.*, 1966)。在最早的一批K- $^{40}\text{Ar}$ 年龄数据发表之后,才确定了放射性成因气体是陨石的组分之一。1956年,Gerling和Levskii发现无球粒陨石Pesyanoe中含有大量的氦和氩。这些气体的丰度极高,它们的同位素组成与大气、宇宙成因气体或放

射性成因的气体极不相同,于是作者认为 Pesyanoe 陨石含有另一种成因类型的气体。在早期发表的著作中这种气体被称为原始气体,但近代称之为俘获气体。Zähringer 和 Gentner (1960) 在 Kapoeta 陨石中也发现了相同的组分。同年,Reynolds (1960) 发现了两个球粒陨石 (Richarton 和 Murray) 中存在“异常”氦。这一发现促进了对重稀有气体的研究,开拓了一个新的研究领域——氦谱学。Reynolds 和其它学者证实陨石中存在超铀元素自发裂变产生的裂变成因氦。

随着其它学科的发展、稀有气体同位素地球化学和宇宙化学不仅在其研究领域取得了重大进展,而且作为这一学科的另一重要侧面的实验技术和方法也不断得到完善和创新。早期是应用 Ramsay 和 Rayleigh 提出的手工操作方法测定气体的体积。后来发展到不仅可以测铀和钍矿物,而且还可以测定普通岩石的铀-氦年龄。然而该学科发展的现代标志是质谱计的应用。Thomson (1912) 用他制造的“平行板”质量分析器第一次确定了元素氦的稳定同位素组成。Dempster (1918) 和 Aston (1919) 研制了适合于作同位素丰度测量的第一台聚焦质谱计。三十年代至四十年代期间主要是采用尼尔型同位素质谱计,这一类型的仪器一直应用至今天。在稀有气体同位素研究中有重要意义的进展是 Reynolds (1956) 提出的静态分析技术和方法。这一技术大大地提高了仪器的分析精度和灵敏度。可以说它表征着稀有气体同位素地球化学和宇宙化学研究的新纪元。

## 第二章 稀有气体的物理化学性质

稀有气体属于化学元素周期表中的零族元素。由本身原子的电子排列结构决定了它们的化学性质不活泼。它们难以同其它物质形成化合物。但这并不意味着它们完全不与其它任何物质发生相互作用，特别是重稀有气体在范德瓦耳斯力的作用下可形成一定的化合物，不过这种作用要比普通化学作用微弱得多。

稀有气体是强烈挥发性的气体，无色、无味、无嗅，可部分地溶于水中，其溶解度随分子量的增大而增高。在极低的温度下可发生液化和固化。

除氢以外，氦是宇宙中最丰富的元素，在大气中的浓度为  $5.24 \times 10^{-6}$ 。目前已知的氦同位素有六种，其中  $^3\text{He}$ 、 $^4\text{He}$  是稳定同位素。

氖在空气中的浓度为  $1.54 \times 10^{-5}$ ，通常可以从分馏液态空气获得。已知有七种不稳定的同位素。天然氖是三种稳定同位素的混合物 ( $^{20}\text{Ne}$ 、 $^{21}\text{Ne}$ 、 $^{22}\text{Ne}$ )。氖是惰性的，但在质谱计中可以形成  $\text{Ne}_2^+$ 、 $(\text{NeAr})^+$ 、 $(\text{NeH})^+$  和  $(\text{HeNe})^+$  等离子。氖可以形成一种不稳定的水合物。

氩在空气中的浓度达 0.934%，可以形成水合物。在  $0^\circ\text{C}$  时的分解压强为 105atm。在质谱计中可以观察到的离子-分子峰有  $(\text{ArKr})^+$ 、 $(\text{ArXe})^+$  和  $(\text{NeAr})^+$ 。氩还可以同  $\beta$ -对苯酚形成笼形化合物。这种化合物是稳定的，可以保存相当长的时间，其分子内部与氩的结合不是靠化学键而是靠范德瓦耳斯力的作用。氩有三种稳定同位素 ( $^{36}\text{Ar}$ 、 $^{38}\text{Ar}$  和  $^{40}\text{Ar}$ ) 和九种放射性同位素。

氙在空气中的浓度为  $1 \times 10^{-6}$ 。氙可以形成某些化合物。 $\text{KrF}_2$  为一种固体化合物，在干冰温度以下是稳定的。质谱计中形成的离子-分子有  $(\text{ArKr})^+$ 、 $(\text{KrH})^+$  和  $(\text{KrXe})^+$  等。目前已用人工方法制成了氙和对苯二酚及酚形成的笼形化合物。氙有六种稳定同位

表 2.1 稀有气体的物理和化学性质

| 性 质       | 单 位                | He     | Ne      | Ar      | Kr      | Xe      | Rn    |
|-----------|--------------------|--------|---------|---------|---------|---------|-------|
| 原子序数      | —                  | 2      | 10      | 18      | 36      | 54      | 86    |
| 原 子 量     | amu                | 4.0026 | 20.179  | 39.94   | 83.80   | 131.30  | —     |
| 三 相 点     | K                  | —      | 24.6    | 83.8    | 116.0   | 161.3   | 202   |
| 正常沸点      | K                  | 4.2    | 27.1    | 87.3    | 119.8   | 165.0   | 211   |
| 临 界 点     | K                  | 5.3    | 44.5    | 151.9   | 209.4   | 289.7   | 378   |
| 三相点压强     | Torr <sup>1)</sup> | —      | 324     | 516     | 548     | 612     | 500   |
| 在三相点的熔化热  | J/mol              | —      | 335     | 1 176   | 1 637   | 2 298   | —     |
| 在正常沸点的蒸发热 | J/mol              | 80     | 1 733   | 6 523   | 9 035   | 1 2644  | —     |
| 范德瓦耳斯常数   | l                  | 0.0237 | 0.01709 | 0.03219 | 0.03978 | 0.05105 | —     |
| 原子半径(晶体)  | $10^{-8}\text{cm}$ | 1.8    | 1.6     | 1.9     | 2.0     | 2.2     | —     |
| 原子半径(一价)  | $10^{-8}\text{cm}$ | 0.93   | 1.12    | 1.58    | 1.69    | 1.90    | —     |
| 电 离 能     | eV                 | 24.28  | 21.56   | 15.76   | 14.00   | 12.13   | 10.75 |

1) 1Torr = 133.322Pa.