

放射性核素及其应用

常桂兰 译
吴慧山 等校
谈成龙



海洋出版社

866

放射性核素及其应用



海洋出版社

2001 年·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

放射性核素及其应用/常桂兰译. —北京: 海洋出版社, 2001.7

ISBN 7-5027-5302-8

I. 放… II. 常… III. ①放射性同位素 ②放射性同位素-辐射危害 IV. 0615

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 046229 号

责任编辑 王加林

海洋出版社 出版发行

<http://www.oceanpress.com.cn>

(100081 北京市海淀区大慧寺路 8 号)

北京市燕山印刷厂印刷 新华书店发行所经销

2001 年 7 月第 1 版 2001 年 7 月北京第 1 次印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 3.75

字数: 800 千字 印数: 01~200 册

定价: 12.00 元

《放射性核素及其应用》内容简介

本文集的文章主要讨论气体氡及其母体铀、钍及镭在水中的化学性质，对人体健康的影响，并对迄今为止国际上研究的一些结论进行概括性的描述，指出铀有几种可能的氧化状态，它在天然环境中的活动性除了受溶液中的 pH 值的影响外，还直接受氧化作用变化的影响。钍和镭很少受氧化-还原作用的影响，但对溶液 pH 值的变化很敏感。氡主要受环境的温度和某些固体表面的吸附作用的影响，它可溶于水，在地下水含量通常高于其母体的含量。研究表明，高度变质岩和火成岩区地下水中氡往往非常高。因此，研究天然放射性核素，尤其是氡的变化，必须结合地质、水文地质及地球化学方面的研究。文章对自然界中氡的含量及其影响因素作了详细探讨，指出土壤中氡的活动性主要取决于其本身的扩散性及土壤的渗透性，其含量主要受土壤性质、温度和湿度、大气压、空气温度、地区气候等因素及其相互作用的影响。文中列举了氡的观测方法和结果及其讨论议题。

文章考证了希腊境内受切尔诺贝利核电站事故的影响。对 1000 多个采自希腊境内的核电站事故坠尘样品进行了认真分析和研究，对其中的长寿命放射性核素（主要是¹³⁷Cs）进行了地区性填图，并公布了结果。文章详细讨论了航空伽马能谱测量中的模拟探测器响应和低温热液系统上的地球物理异常方面的有关问题。

目 次

综述影响天然水中放射性核素活动性的化学过程及 应用.....	(1)
影响日常和季节性土壤气体氡含量环境因素的初步 评价.....	(20)
航空伽玛能谱测量中的模拟探测器响应.....	(36)
用土壤特性法评价建筑工地室内氡含量.....	(72)
希腊境内切尔诺贝利坠尘中长寿命放射性核素的粒级 分析与地区性填图.....	(95)
低温热液系统上的地球物理异常.....	(101)

综述影响天然水中放射性核素活动性的 化学过程及应用

1 引言

氡-22(^{222}Rn)来源于铀-238(^{238}U)的放射性衰变,但从某种程度上讲 ^{238}U 可以在所有岩石之中产生。 ^{238}U 衰变系列可概括为(见图1): ^{238}U 衰变成钍-234(^{234}Th),然后依次衰变为镤-234(^{234}Pa)、铀-234(^{234}U)、钍-230(^{230}Th)、镭-226(^{226}Ra)和 ^{222}Rn , ^{222}Rn 又通过几个连续步骤衰变,最终成为无放射性的铅-206(^{206}Pb)。本文讨论的大部分内容只限于 ^{222}Rn 及其更丰富的母体铀、钍和镭,这些元素中每种元素在水中的化学性质是不同的,所以要想了解每种元素的化学特性首先应了解地下水中氡源的产生。由于饮水供应中铀和镭可以对人体健康产生不利影响,所以对氡的母体的研究是十分重要的。本文主要对氡及其母体元素对人体的健康的影响和化学性质进行了讨论,并对迄今为止研究的一些结论进行了概括性的描述。在所有研究项目中,我们选择几种不同类型的有代表性的地质环境,试图将这些地质环境与其他地质环境进行对比。其他已进行过的更多的研究内容本文不再进行讨论。

铀、钍和镭在溶液中都是作为溶解的离子种类存在的。铀有几种可能的氧化作用状态,它们在天然环境中的活动性除了pH和诸如溶液成分的某些络合物含量等其它因素外,还直接受氧化作用变化的影响。钍和镭都只有一个氧化作用态,因此很少受氧化-还原过程的影响,但二者对pH变化和其溶液性质非常敏感。另一方面, ^{222}Rn 是一种惰性气体,在溶液中不会被离子化。因此, ^{222}Rn 主要受温度和某些固体表面吸附作用的影响。

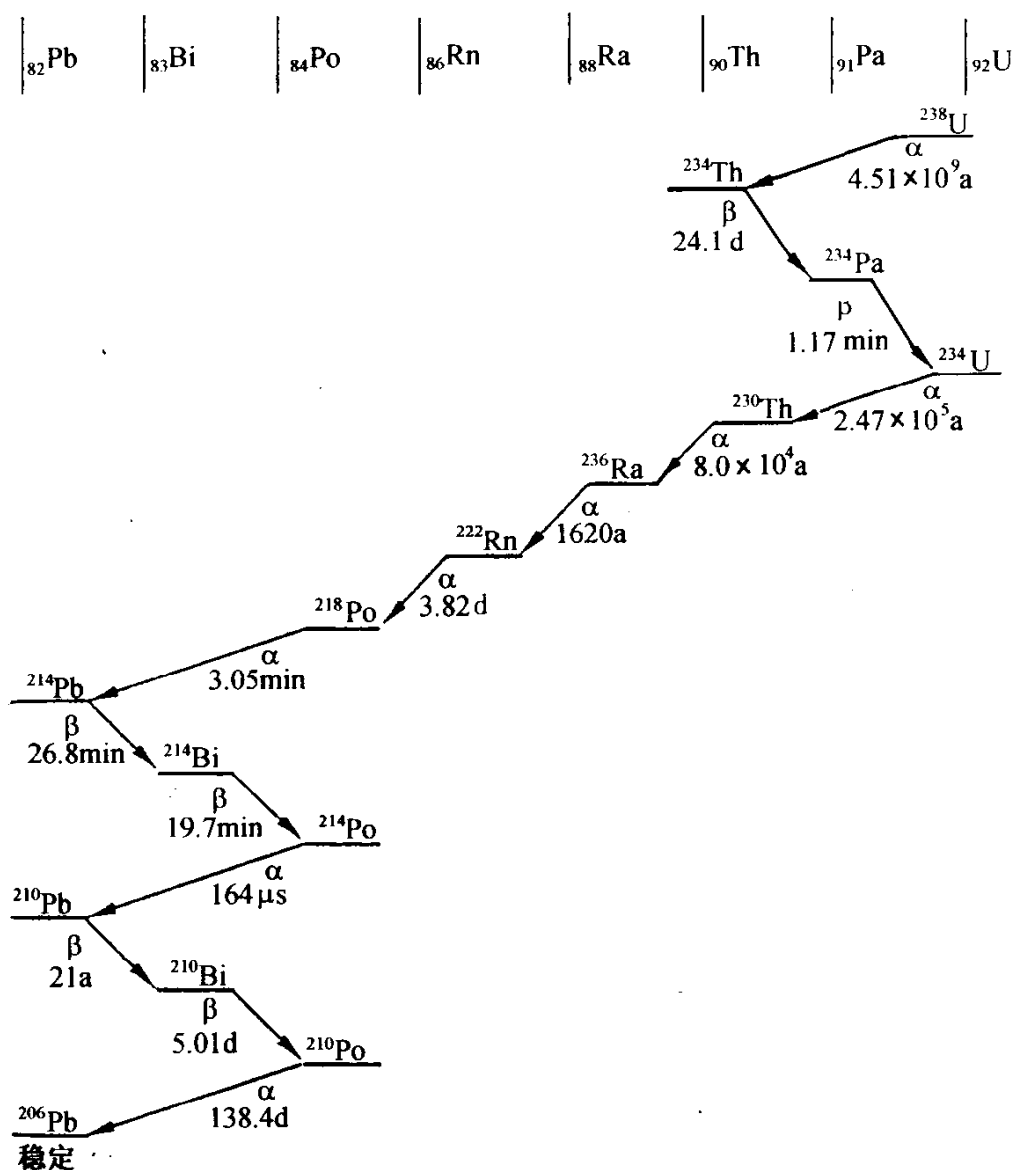


图 1 铀-238 衰变系列，图中说明放射性核素的半衰期及衰变形式。

↙表示 α 衰变，↘表示 β 衰变。

需要区分长期平衡和化学平衡之间的重要差别。本文中涉及的放射性核素的地球化学的讨论焦点是关于天然水中的化学平衡。按照热动力学定律来确定天然水和固体相之间的化学平衡。反应随反应物和生成物之间有利的能量变化而发生，有利的能量

变化是指其能够朝较低能状态进行的反应。化学平衡取决于天然系列中驱动力的趋势。另一方面，长期平衡是当衰变系列中所有核素的放射性衰变速率相等时所达到的一个条件。一个系列中长期平衡的获得，仅仅是满足或不满足的一个条件，它主要取决于该系列的定义，不管它所定义的系列是开放的还是封闭的。例如，这种系列可包括地下水和岩石，或二者之一。这个系列是随时间达到长期平衡而产生的化学变化。如果一个系列中达到长期平衡，可以说系列中每一种元素的放射性都受其母体的影响。如果一个元素的母体的放射性极小，则它的放射性就达不到平衡。在许多情况下，一个衰变系列中的两个或多个顺序存在的放射性核素之间达到长期平衡，而不是在整个衰变系列中。因此，不考虑衰变系列中的其他元素（见图 1），也可在 ^{226}Ra 和 ^{222}Rn 之间的共同比较中进行。

2 天然放射性核素对健康的影响

尽管美国地质调查所未对天然放射性核素对健康方面所产生的影响进行过研究，但这里根据以下几方面的原因，对此进行简单的回顾是很有必要的。第一是社会对使人体健康造成严重威胁物质的显著关切。全面了解这种物质的产生、搬运和毁灭是对它们实行控制所必须开展的第一步工作；第二是对毒物学和流行病学研究现状的了解可使地球科学家将他们的研究重点放在其物质的产生、过程影响及反应等方面，这些方面似乎与健康防护学家所研究的内容密切相关。最后，在进行元素的研究中，仍要确定它们对健康的意义，了解这些内容，可使地球科学家在对这些元素的研究中引起更大的重视。

美国供水协会杂志编辑部刊登了一篇有关水中铀、镭和氡对

人体健康影响的一些非常值得一读的文章。要想获得更多的信息，读者应查阅这些文章及它们所引用的参考文献。（1985年5月卷的有害辐射防护学杂志）在许多文章都可发现对这些问题的更详细报道。最近的两本出版物中，一是由全国科学研究委员会出版的，另一本是由 Nazaroff 和 Nero（1988）出版的，它们更进一步提供了相关内容的概述。

2.1 铀

自然界中的铀由三种同位素 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{234}U 组成，比例分别为99.28%、0.72%和0.005%。 ^{238}U 和 ^{235}U 的半衰期分别为 $4.51 \times 10^9 \text{a}$ 和 $7.13 \times 10^8 \text{a}$ ，而 ^{234}U 的半衰期只有 $2.5 \times 10^5 \text{a}$ ，所以来自天然铀中 ^{238}U 和 ^{234}U 的放射性是相同的。如果 ^{238}U 和 ^{234}U 同位素处于放射性平衡状态， $100 \mu\text{g/L}$ 的天然铀含量产生的放射性为 67pCi/L 。众所周知，吸收的铀对骨骼的透视产生的是镭，然而与镭不同，迄今未见吸收的天然铀引起癌症的确切报道。天然铀对健康的影响似乎完全与其作为重金属的化学毒性有关，尤其与肾毒性（能引起肾损害）有关。证实天然铀中辐射毒性的程度可能与以下事实有关：引起肾毒性的天然铀含量可以通过骨头和骨髓提供一定剂量的 α 辐射。

根据使用含镭工具的油漆工的经验，人们早已知道吸收的镭对人体健康的主要影响是其诱发骨癌。镭是一种碱土阳离子，容易补充骨骼中的钙。由于对骨头照射，可以预测镭通过其对骨髓的辐射影响诱发白血病，然而与镭引起的骨瘤的数量比较，这种影响似乎是很微小的。有意思的是， ^{226}Ra 与 ^{228}Ra 或 ^{224}Ra 不同，它可能引起鼻癌和乳头状的透气细胞，人们认为脑癌疾病可能与 ^{226}Ra 到 ^{222}Rn 的衰变和 ^{222}Rn 气体及其子体在脑腔内的积累有关。 ^{228}Ra 衰变到 ^{224}Ra ，而 ^{224}Ra 的子体 ^{220}Rn 的半衰期只有54.5s，这

么短的半衰期不可能使 ^{220}Rn 到达脑腔内并产生积累。根据现行环境保护机构有关 $^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$ 对人体最大摄入量为 5pCi/L 的规定, 100 万人的一生中诱发癌症的最大数量为: 5pCi/L 的 ^{226}Ra 摄入量能够导致 9 个骨瘤和 2 个脑癌, 5pCi/L 的 ^{228}Ra 摄入量能够导致 22 个骨瘤和 0 个脑癌, 而 5pCi/L 的 ^{224}Ra 摄入量能够导致 1.6 个骨瘤和 0 个脑癌。为此国家科学研究委员会要求进一步对此进行研究, 进一步证明鼻癌和乳头状癌与骨头中镭衰变期间所释放物与氡之间的关系。

2.2 氡

毫无疑问, 自从第一个人修建房屋以来, 氡就已存在于室内空气。发现这种天然产生的放射性气体在地下水、天然气、土壤中很丰富, 它可以通过地下水、燃烧天然气、土壤中的气体渗透到建筑物下以及从建筑物材料本身进入居室中。

尽管自建筑物修建以来, 天然产生的氡就存在于修建的建筑物中, 但发现在室内较高值的氡与采矿和选矿活动无关的事实只是最近 10 年的事。在此之前, 人们只认为只有建筑物修建在铀尾矿上才会产生高含量的氡异常。现在人们发现, 岩石和土壤中接近正常的低含量的铀、镭和氡在合适的条件下, 也能在室内大气中产生高含量氡的异常。

根据研究受到高含量氡照射达数年之久, 最后发展成肺癌的铀矿工人的经历推断, 环境保护机构已对生活在具有低到中等含量氡的家庭中患肺癌的危险进行了估计。这些研究促使环境保护机构制定出住宅居室内氡的平均生存空间含量为 4pCi/L , 相当于 150Bq/m^3 , 以此作为一个标准, 高于该标准认为对人体产生危险会增加, 但就目前的情况而言, 将氡水平降至该值以下其费用昂贵, 根本不可能达到。冬天, 当将窗户和门关闭并常常用挡

风条密封时，氡含量一般达到最高。让居室外更多的空气透入到房子内，氡含量会相应降低，因为正常的室外空气氡含量极低，只有 0.10 到 0.15pCi/L。

人们常常认为氡引起肺癌是因为，它作为一种气体被吸入肺中，使肺遭受 α 粒子和 γ 射线的放射性照射，使肺细胞受到致癌物损害。事实上，人们吸入的大多数氡气在几次呼吸后被吐出，因为氡的半衰期只有 3.825d，且只有少量的氡原子存在于自然界的大气中，当氡气在肺中停留时，即使存在着放射性衰变，也很少。当氡含量极高，超出天然产生的水平时，即使氡停留在肺中期间短暂，也可能产生足够的衰变，直接影响到人体的健康。

氡对人体健康的有害影响是由其持续存在于有限的空间中引起的，例如家中或单个房间中，在这些地方由于不经常产生衰变的产物，故积累相对比较慢（见图 1）。 ^{222}Rn 有一系列放射性同位素，前 4 个是 ^{218}Po 、 ^{214}Pb 、 ^{214}Bi 和 ^{214}Po ，半衰期总共不到 50min。作为一种固态的带电粒子，这些金属离子几乎随时吸收室内大气中任何地表或灰尘粒子，而大部分保持自由状态。当吸入这些尘粒和自由状态的离子时，它们往往积聚在肺中，在它们共有的短暂的半衰期期间，肺组织会遭受到相对快速的放射性衰变的照射。

由于科罗拉多高原铀矿工人中患肺癌的人与氡辐照之间的关系成正比，因此对氡研究的焦点是针对氡及其子体的摄入途径。人们已对氡含量高的饮用水中氡的摄取进行了较少量的工作。人们通常认为，具有高含量氡富集的水，对人体健康的主要影响是由于脱气作用对室内空气而产生的影响。

由氡从水中脱气进入到室内空气中的研究已得出了平均转换系数 f 的值，范围在 1.0 到 2.5×10^{-4} 。在下述方程中， C_a 是空气中的氡含量， C_w 是水中的氡含量：

$$C_a = fC_w,$$

该方程表明，由于水中氡的脱气作用引起的室内氡的含量大约只是水含量的 1/10 000。目前由这种转换系数进行过评价的少数研究已经发现，主要的误差来源是提供给每个居住者的室内体积的量以及所使用的平均空气交换率。人们还天真地认为，脱气的氡及其子体均匀分布于整个房间的空间中，而不是富集在脱气点。

关于水氡，全国科学研究委员会建议对摄取氡富集水对人体可能造成的长期影响应进行进一步的研究。Nazaroff 和 Nero (1998) 指出了必须改进对确定换算系数 f 参数的估计。最后，在使用氡富集水确定室内氡及其子体的含量中，为了检验整个房子空间中氡均匀分布的假设，对其随时间的空间分布进行测定是有用的。

3 氡及其母体元素的无机化学

本节中，对天然环境中影响²²²Rn 母体元素的活动性和稳定性的地球化学过程进行了概述。限制这些元素活动的自然过程是沉积、共沉积、吸收和离子交换。在本节中，我们在这些过程范围内对铀、钍、镭和氡的化学作用进行了综述。

3.1 铀

铀可能以三种形式的氧化作用价态即 IV、V 和 VI 存在于天然水中。一般说来，铀在氧化水中大多数是可溶解的。铀 (VI) 在溶液中是作为铀酰离子 UO_2^{2+} 或其他的某些络合物而存在。铀酰离子是铀的最可能溶解的形式，且在 pH 值大于 4 时，与碳酸盐和磷酸盐形成强络合物。pH 值低于 5 时，含氟化物和硫酸盐的络合物可能产生重要的作用（见图 2）。同样有依据表明，

当 pH 值在 3.5 和 7 之间时, 铀酰可有效地被腐殖酸络合, 而 Shanbag 和 Choppin (1981) 提出了其他的依据: 铀酰腐殖酸络合物相对来说是不可溶的, 且处于固态的腐殖酸会有效地从溶液中清除铀酰。

在天然环境中, 铀酰矿物很少从含水溶液中淀积。铀酰氢氧化物 (铀矿: $\text{UO}_2[\text{OH}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 在天然水中是完全可溶的, 而钒酸铀酰矿物例如钒钾铀矿 ($\text{K}_2[\text{UO}_2]_2[\text{VO}_4]_2$) 或钒钙铀矿 ($\text{Ca}[\text{UO}_2]_2[\text{VO}_4]_2$) 在钒酸盐和钾或钙含量足够高时, 可以淀积。

在氧化的水中, 铀酰离子可以不同程度的被吸收到固态物质上, 例如氧化铁、有机矿物、粘土矿物、云母矿物。铀酰离子被吸收到这些物质上时, 在接近天然 pH 值时最强烈, 而在高得多的和低得多的值时会相对变弱。pH 值低时, 氢离子有效争夺表面区, 而 pH 值高时, 铀酰的碳酸盐络合作用导致解吸作用。

铀酰离子只是在氧化系统中是稳定的, 且在逐渐还原的条件下被还原到 U(V) 或 U(IV)。U(VI) 的还原在 H_2S 存在时很容易产生, 且反应强烈地被矿物表面催化。这种反应的最终产物是还原的氧化铀矿物沥青铀矿 (UO_2), 或某些具有类似化学配比法的非晶质形式 (见图 2)。在具有显著硅含量的天然水中, 取而代之的可能是含硅水铀矿 ($\text{U}[\text{SiO}_4]_{4-x}[\text{OH}]_{4x}$) 发生淀积。如果在含水层中有一个从氧化到还原条件突变的过渡带, 铀的还原和淀积可导致铀的显著堆积。为了得到有效的富集, 这种过渡带对于在地质上有意义的时期必须是稳定的。在美国西部, 尤其在科罗拉多高原、怀俄明山间盆地和南得克萨斯的海岸平原, 在许多情况下会遇到这样的条件。在许多这些情况下, 铀可以富集到占岩石百分之几的水平。这些铀矿床是特别有意义的, 因为已知岩石中铀富集在地下水中会产生异常高的氡含量。Nash 等 (1981) 对许多已知类型的铀矿床进行了概述, 并对它们的成因进行了叙述。

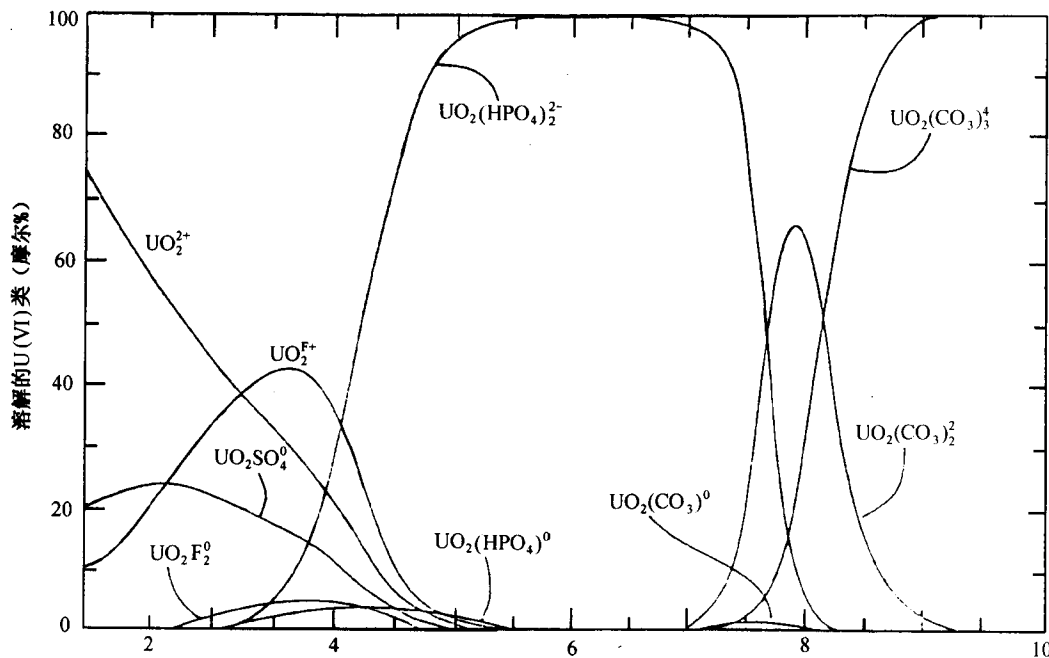


图 2 铀的无机含水类的分布随 pH 值的变化。在曲线图的计算中,使用以下含水浓度: $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2.5} \text{ atm}$,
 $\Sigma \text{F} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ m}$; $\Sigma \text{Cl} = 2.8 \times 10^{-4} \text{ m}$; $\Sigma \text{SO}_4 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}$; $\Sigma \text{PO}_4 = 1.1 \times 10^{-6} \text{ m}$; $\Sigma \text{SiO}_2 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ 。

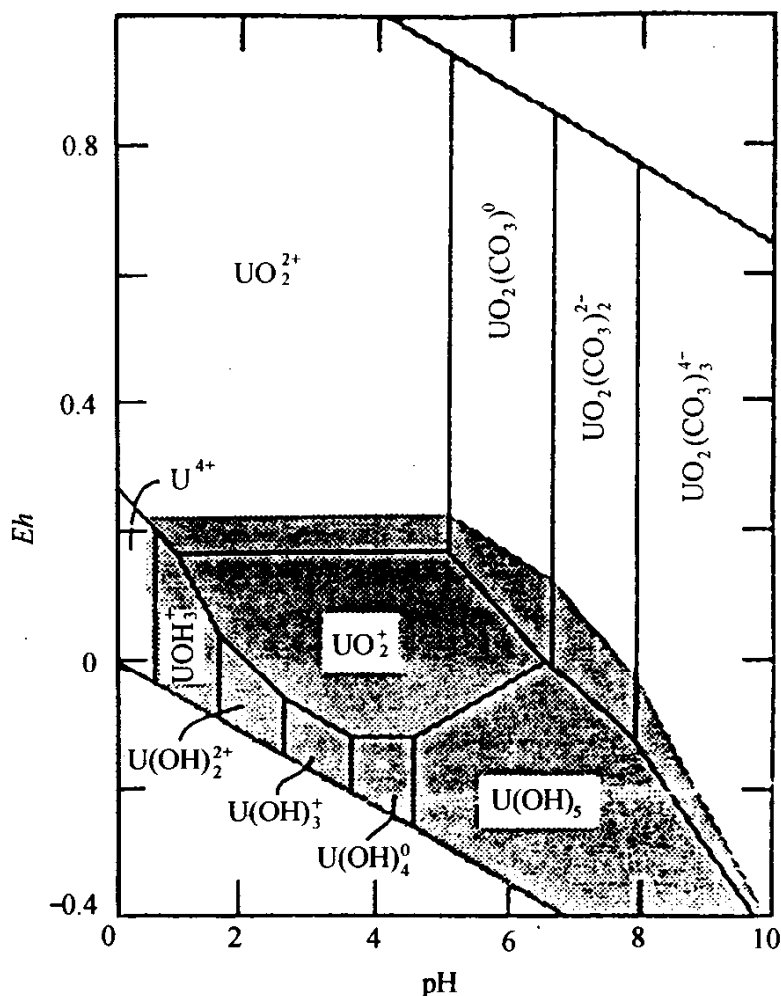


图3 25°C 和 $10^{-2.5}$ atm CO_2 时系统 $\text{U}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$ 的 $Eh-\text{pH}$ 空间中无机铀类的分布。阴影区表示总铀含量为 10^{-6} mol/L 时沥青铀矿的稳定区域。

3.2 钍

自然界中钍只有一种形式的氧化作用态，即 $\text{Th}(\text{IV})$ 。水成钍在系列 $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$ ($n=0\sim4$) 中被强烈水解； $\text{Th}(\text{OH})_4^0$ 类的 pH 值主要在大约 4.5 以上。已知强络合物以自然界通常发现的 pH 值存在于钍和磷酸氢盐、草酸盐及乙二胺四醋酸之间。

通常认为钍在大多数天然水中是不可溶的。它以固态的形式

产出，最常见的是在磷酸盐、氧化物或硅酸盐矿物中作为次要成分存在于固体溶液中。在较稀有的矿物方钍石 (ThO_2) 和钍石 (ThSiO_4) 中，它是主要矿物。钍的最重要的工业来源是独居石 ($[\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th}] \text{PO}_4$)，它富集于河流沉积物和再造的海滩砂中。所有这些矿物都是不可溶的，即使在具有极高含量络合剂的溶液中，在 pH 值高于 5 时，计算的方钍石的溶解度很少超过 $1 \times 10^{-9} \text{Th}$ 的。

研究表明，在 pH 值高于 4 时，钍被强烈吸收到高岭石和石英上。Rise (1982) 发现，钍的吸收由于硫酸盐含量的增加而受到抑制，但即使在这种情况下，pH 值高于 5.5 时，吸收实际上也是很完全的。因此，如果钍不存在于某些矿物的结晶构造中，它很可能被吸收到氧化物或硅酸盐表面，只有接近于 0 的极少量通常存在于含水溶液中。有关钍的地球化学特性的更详细的情况，请读者参考 Langmuir 和 Herman (1980) 的研究结果。

3.3 镭

像钍一样，镭在天然系统中只有一种氧化作用态，即镭 (II)。但在这一点上，其相似性不存在；在天然系列中镭的化学特性和钍更不相同，因为镭被水解的趋势要小得多。镭在许多方面的特性类似碱土元素 (II a 组)。它与硫酸盐和碳酸盐形成强络合物 (图 3)，与硝酸盐和氯化物形成较弱的络合物。人们没有对镭与有机物的络合物作用做很好的说明，但 Schubert 等 (1950) 已经探测到具有几种有机酸类的弱 1:1 的络合物。

在天然系列中镭的活动性受几种作用过程的限制，主要是共沉积、吸收和离子交换。尽管固体 RaSO_4 和 RaCO_3 和少量可溶 (pK_{sp} 值分别为 8.30 和 10.26，据 Langmuir 和 Riese 1985 报道)，它们也很难形成，因为镭含量受到其他过程局限，以致使地下水

相对很少产生过饱和。如果镭沉积在固态相中，它通常就是在重晶石的固态溶液中取代钡。镭还可以共沉积在方解石中。

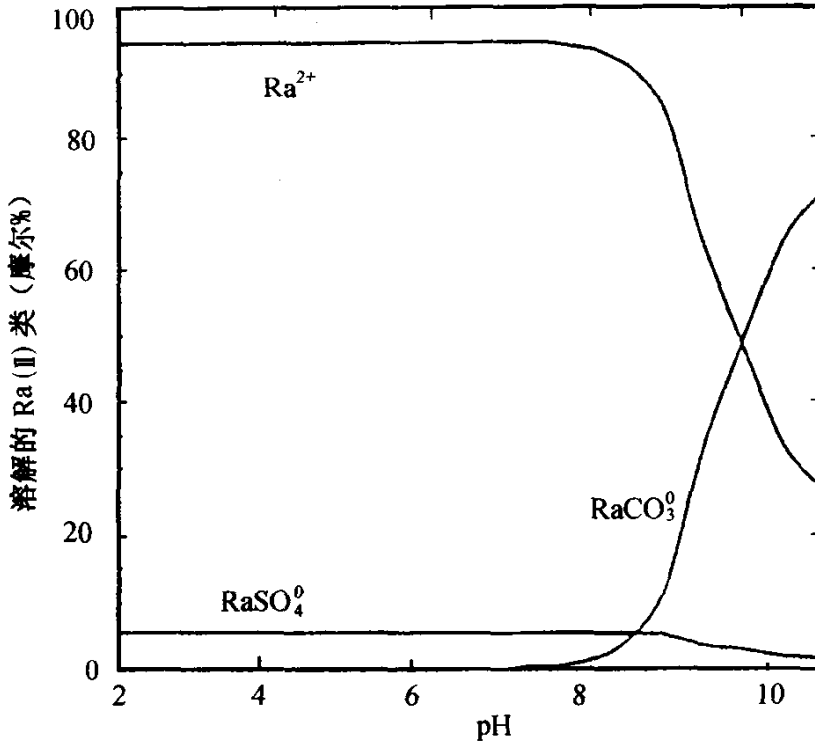


图4 在下列条件下无机含水镭类的分布随 pH 值的变化：
 $\Sigma\text{CO}_3 = 1.0 \times 10^{-2}\text{m}$; $\Sigma\text{SO}_4 = 1.0 \times 10^{-4}\text{m}$; $\Sigma\text{Cl} = 1.0 \times 10^{-4}\text{m}$ 。

图中所绘的氯化物络合物曲线不是很明显。

镭被矿物包括石英、高岭石和其他粘土矿物表面强烈吸收。它还被强烈吸收在铁(Ⅲ)氢氧化物上，且 Levinson (1980) 证实，被吸收在沉积的氢氧化铁上的镭可能随着氢氧化铁的持续增长而被吸收。想详细了解镭的化学性质的读者请参考 Weigel (1977) 的资料。

3.4 氧

天然水中氧的活动性主要受物理而不是化学过程的影响。由