

TONGWEISU HAIYANGXUE
YANJIU WENJI

同位素海洋学 研究文集

第5卷 核素的测定

黄奕普 陈 敏 刘广山 等著



海洋出版社

同位素海洋学研究文集

第5卷

核素的测定

黄奕普 陈 敏 刘广山 等著

海洋出版社

2006年·北京

内 容 简 介

《同位素海洋学研究文集》是厦门大学海洋系同位素海洋学研究组 40 多年来致力于同位素海洋学的研究成果的集粹。

本套文集首批拟出版 5 卷,本卷为第 5 卷:核素的测定。涉及的同位素有 ^7Be 、 ^9Be 、 ^{10}Be 、 ^{14}C 、 ^{15}N 、 ^{40}K 、 ^{65}Zn 、 ^{90}Sr — ^{90}Y 、 ^{137}Cs 、 ^{210}Po 、 ^{210}Pb 、 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{227}Th 、 ^{228}Th 、 ^{230}Th 、 ^{232}Th 、 ^{234}Th 、 ^{231}Pa 、 ^{234}U 、 ^{238}U 等。主要研究内容包括:(1)基于 α -能谱分析的核素测定;(2)基于 γ -能谱分析的核素测定;(3)基于 α/β 计数法的核素测定;(4)基于液体闪烁法的核素测定;(5)基于质谱分析的核素测定;(6)同位素海洋学相关的综述与词条等。

图书在版编目(CIP)数据

同位素海洋学研究文集. 第 5 卷,核素的测定/黄奕
普等著. —北京:海洋出版社,2006. 7

ISBN 7-5027-6593-X

I. 同… II. 黄… III. 同位素-海洋化学-文集
IV. P734.2-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 078252 号

责任编辑:王 溪

责任印刷:刘志恒

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)

北京画中画印刷有限公司印刷 新华书店发行所经销

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月北京第 1 次印刷

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:20.5

字数:522 千字 印数:1~1000 册

定价:55.00 元

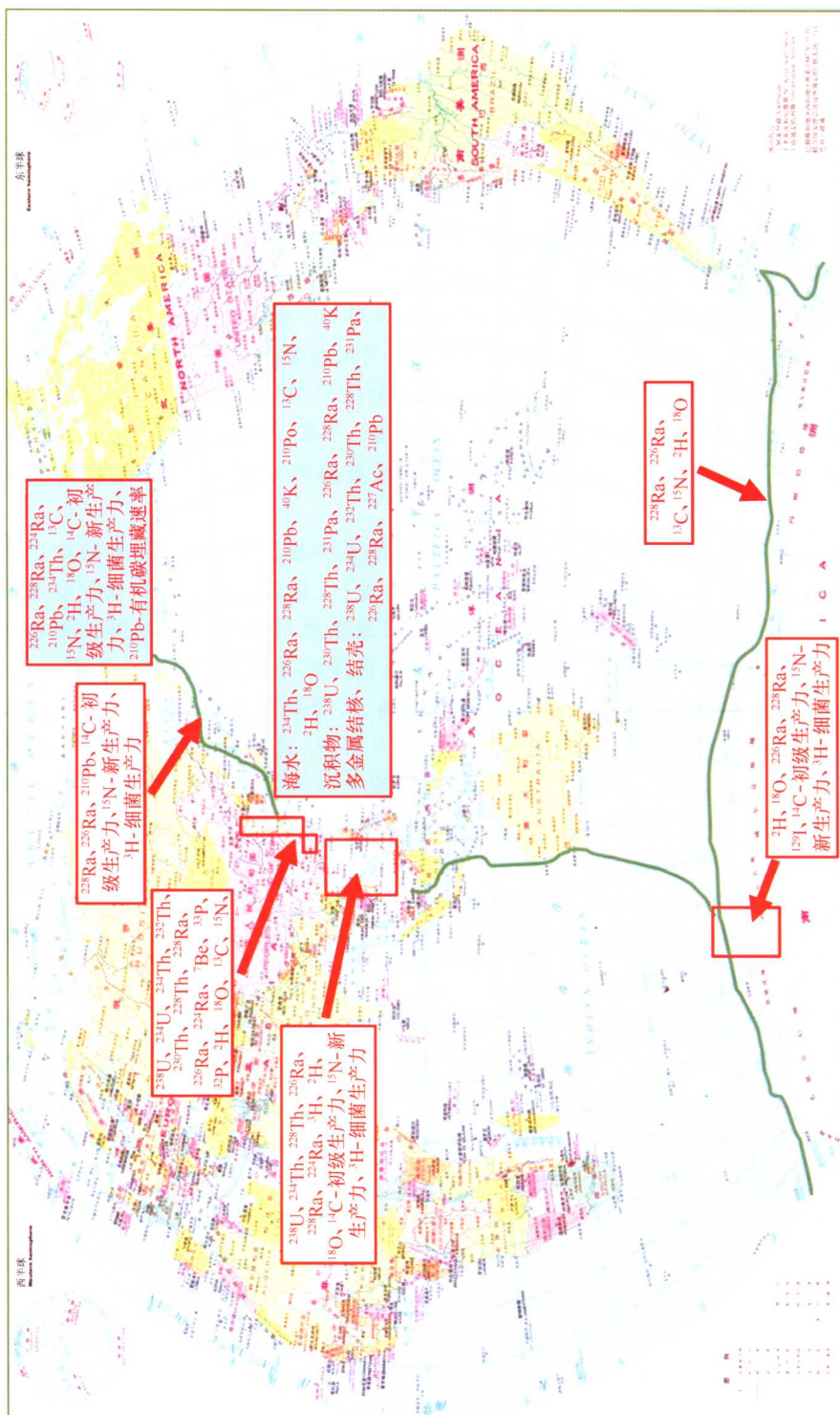
海洋版图书印、装错误可随时退换

前 言

同位素海洋学(Isotopic Oceanography)一词1965年由Craig(美国Scripps海洋研究所)提出,嗣后三宅泰雄(日本气象研究所)也提出将“不仅着眼于元素而且着眼于同位素或核素(nuclide)的研究领域称为同位素海洋学(Isotopic Oceanography)或核海洋学(Nuclear Oceanography)”(1967)。同位素海洋学顾名思义是运用同位素的理论、方法与技术研究海洋科学,它研究海洋环境中同位素(包括天然与人工放射性同位素和稳定同位素)的来龙去脉及其应用。具体说来,研究海洋中同位素的来源、含量、分布、存在形式、迁移变化规律及其在海洋学各分支学科中的应用。这是核科学、核技术与海洋学相互渗透、结合的新兴边缘学科。

海洋环境中存在着许许多多的天然放射性同位素和稳定同位素,凡是陆地上有的这两类同位素海洋中均存在。此外,由于核武器试验的进行、核工业的发展以及同位素在各个领域的广泛应用,又不可避免地海洋输入种种人工放射性同位素。各种同位素由于它们各自具有特定的核性质(蜕变类型、衰变半衰期、衰变能量或丰度等)和千差万别的化学性质、地球化学行为,使其能为各种海洋学过程提供准确、可靠的时标(time scale)或比较理想的示踪剂(tracer),给出各种海洋学过程的速率特征与机理,这就是同位素海洋学的特色或独到之处,也是它的魅力所在,即通过海洋中核素微观上核性质的微小差异和变化,洞悉宏观时、空尺度上的海洋学过程的规律性。这些海洋学过程包括海-气交换过程,水团年龄与组成、水体的扩散、混合与交换、各种尺度的海洋环流,以碳、氮、磷、硫等生源要素的生物地球化学为中心的各界面过程及通量,以海洋初级生产力、新生产力和细菌生产力等为中心的生物生产力的测算以及包括珊瑚礁、多金属结核、富钴结壳、热液硫化物、天然气水合物等近岸直至深海的各种沉积过程等。

厦门大学海洋系同位素海洋学研究组40多年来致力于同位素海洋学的研究,迄今已将 ^2H 、 ^3H 、 ^7Be 、 ^9Be 、 ^{10}Be 、 ^{13}C 、 ^{14}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O 、 ^{32}P 、 ^{33}P 、 ^{40}K 、 ^{59}Fe 、 ^{65}Zn 、 ^{75}Se 、 ^{90}Sr 、 ^{90}Y 、 ^{137}Cs 、 ^{210}Po 、 ^{210}Pb 、 ^{222}Rn 、 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{227}Th 、 ^{228}Th 、 ^{230}Th 、 ^{232}Th 、 ^{234}Th 、 ^{231}Pa 、 ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{238}U 等30余种同位素运用于我国及世界辽阔海域中的海洋学研究,包括北冰洋,白令海,东、中、西太平洋,渤海湾,黄河口,胶州湾,黄海,长江口,东海陆架,杭州湾,湄州湾,厦门湾,大亚湾,珠江口,南海东北部,南海北部,南沙群岛海域,东澳海域,南极普里兹湾及邻近海域,南印度洋,南大西洋等沿岸、近海、深海大洋区(详见下图)。在如此辽阔的海域所进行的基于同位素的海洋学研究开拓、发展了我国的同位素海洋学,相关的研究结果已撰写了近200篇学术论文,发表在中、外30种以上的书刊中,为国内外相关的研究提供了一批重要的参考资料。但由于比较分散,不便利用。为此,我组同仁产生将这相当分散的近200篇论文汇编成册出版的想法,旨在方便研究生、本科生的学习和利用,推动科研工作,促进交流并向资助研究的所有上级领导和国内外同行汇报40余年来我们在同位素海洋学这块小小园地上耕耘的点滴收获,这就是出版《同位素海洋学研究文集》的初衷。



厦门大学海洋系同位素海洋学研究组核素应用及其海域示意图

该文集为不定期的系列出版物,其特色是:反映本研究组运用同位素研究海洋学的研究成果,绝大多数论文均涉及海洋与同位素,并已正式发表,但也有两个例外,一是个别论文虽涉“海”、但未涉“核”,因为与其他论文相关,也被收入文集中,但只占极小的份额;二是个别论文尚未正式发表,但出于研究内容完整性的考虑,也收入其中。

该文集首批拟出版5卷,各卷分别以海域或领域命名,简介如下。

第1卷:南海。应用的同位素有 ^2H 、 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O 、 ^{40}K 、 ^{137}Cs 、 ^{210}Pb 、 ^{210}Po 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{234}Th 、 ^{234}U 、 ^{238}U 等。主要研究内容包括:(1) ^2H 、 ^{18}O 的分布及其在物理海洋学上的应用;(2)海水中锕同位素的分布及其水文学意义;(3)南海碳循环关键过程的同位素示踪研究;(4) $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 不平衡及其颗粒物循环与输出的意义;(5)南海沉积物中核素的分布与地球化学行为等。

第2卷:极地海洋。涉及的同位素包括 ^2H 、 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O 、 ^{40}K 、 ^{137}Cs 、 ^{210}Pb 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{234}Th 、 ^{234}U 、 ^{238}U 等。主要研究内容包括:(1)南极普里兹湾及邻近海域水团组成的同位素示踪;(2)南极普里兹湾及邻近海域的生物生产力及碳循环;(3)西北冰洋水团组成与水体运动的同位素示踪;(4)北冰洋及其邻近海域生物泵运转的同位素示踪等。

第3卷:沿岸海域。涉及的同位素有 ^2H 、 ^3H 、 ^7Be 、 ^{14}C 、 ^{18}O 、 ^{40}K 、 ^{75}Se 、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{210}Po 、 ^{210}Pb 、 ^{222}Rn 、 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{228}Ac 、 ^{228}Th 、 ^{230}Th 、 ^{232}Th 、 ^{234}Th 、 ^{234}U 、 ^{238}U 等。主要研究内容包括:(1)沿岸海域水体中核素的分布与水体运动的同位素示踪;(2)沿岸海域的颗粒动力学与生物生产力研究;(3)沿岸海域沉积物中放射性核素的分布及地球化学行为;(4)沿岸地区大气沉降与地下水中的同位素及其海洋学意义等。

第4卷:海洋放射年代学。涉及的同位素有 ^9Be 、 ^{10}Be 、 ^{137}Cs 、 ^{210}Po 、 ^{210}Pb 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{227}Th 、 ^{228}Th 、 ^{230}Th 、 ^{232}Th 、 ^{234}Th 、 ^{231}Pa 、 ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{238}U 等。主要研究内容包括:(1)海洋沉积物中放射性核素的分布与沉积速率;(2)多金属结核中核、元素的分布与生长速率;(3)富钴结壳中元、核素的分布特征与生长速率;(4)珊瑚礁等碳酸盐地质样品的铀系测年等。

第5卷:核素的测定。涉及的同位素有 ^7Be 、 ^9Be 、 ^{10}Be 、 ^{14}C 、 ^{15}N 、 ^{40}K 、 ^{65}Zn 、 ^{90}Sr 、 ^{90}Y 、 ^{137}Cs 、 ^{210}Po 、 ^{210}Pb 、 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{227}Th 、 ^{228}Th 、 ^{230}Th 、 ^{232}Th 、 ^{234}Th 、 ^{231}Pa 、 ^{234}U 、 ^{238}U 等。主要研究内容包括:(1)基于 α -能谱分析的核素测定;(2)基于 γ -能谱分析的核素测定;(3)基于 α/β 计数法的核素测定;(4)基于液体闪烁法的核素测定;(5)基于质谱分析的核素测定;(6)同位素海洋学相关的综述与词条等。

第5卷由陈志刚、彭安国、周鹏负责论文录入,黄奕普负责编辑。全书由陈志刚、黄奕普校对,最后由黄奕普校阅、修改(包括对现今认为不是十分确切的个别地方以及当时的印刷错误,都做了适当的修改)、定稿。

本卷的出版得到厦门大学985工程项目和教育部新世纪优秀人才计划(NCET-04-0593)的共同资助。海洋出版社专著出版中心的牛文生主任、王溪编辑等为本卷的出版付出了大量的心血,我谨代表文集编辑组一并表示衷心的感谢。

由于水平所限,加上时间仓促,书中不当之处,敬请读者惠予指正。

黄奕普
于厦门大学海洋楼
2006年4月6日

目 次

核素的测定	(1)
-------------	-----

第一部分 基于 α - 能谱分析的核素测定

深海锰结核中铀、钍分离与测定新方法的研究

罗尚德 施文远 陈真 黄奕普	(5)
A new method for separation and determination of U and Th in deep-sea manganese nodules	

Luo Shangde Shi Wen Yuan Chen Zhen and Huang Yipu	(11)
---	------

海洋样品中铀、钍的阴离子交换分离与测定

罗尚德 陈真 施文远 黄奕普	(18)
----------------------	------

天然海水中²³⁸U、²³⁴Th 的富集、纯化与测定

陈敏 黄奕普 邱雨生	(21)
------------------	------

锰结核中²³¹Pa 分离测定法的研究

郑爱榕 施文远 黄奕普	(27)
-------------------	------

从²³⁷Np 中分离高纯度的²³³Pa 的新方法

郑爱榕 施文远 黄奕普	(34)
-------------------	------

海洋样品中²³¹Pa 和 U、Th 同位素的联合分离测定

郑爱榕 施文远 黄奕普	(38)
-------------------	------

海洋沉积物中²²⁶Ra、²¹⁰Pb 和 U、Th 同位素联合分离测定的研究

陈绍勇 施文远 李文权 黄奕普	(44)
-----------------------	------

第二部分 基于 γ - 能谱分析的核素测定

锰纤维富集— γ 能谱法测定海水中的²²⁴Ra、²²⁶Ra 和²²⁸Ra

刘广山 黄奕普 陈性保	(55)
-------------------	------

Measurement of ²²⁴Ra, ²²⁶Ra and ²²⁸Ra in seawater using Mn-fiber adsorption - γ spectrum method

Liu Guangshan Huang Yipu and Chen Xingbao	(62)
---	------

大体积海水镭同位素现场快速富集与 γ 谱直接测定

刘广山 杨伟锋 贾成霞 黄奕普	(70)
-----------------------	------

不平衡铀系和钍系核素的 γ 谱测定

刘广山 黄奕普 李静 叶林	(79)
---------------------	------

深海沉积物岩心锕放射系核素的 γ 谱测定

刘广山 黄奕普 彭安国	(91)
-------------------	------

沉积物中²³⁸U 等 9 种放射性核素 γ 谱法同时测定

刘广山 黄奕普	(99)
---------------	------

海洋沉积物 γ 射线质量衰减系数	
刘广山 黄奕普	(105)
海洋生物样品基质 γ 射线质量衰减系数	
刘广山 黄奕普	(112)
栖息于核工厂蒸发池的水鸟组织 γ 放射性含量的测定	
刘广山 黄奕普 周彩芸	(117)

第三部分 基于 α/β 计数法的核素测定

天然水体中 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 的联合富集与测定	
谢永臻 黄奕普 施文远 邱雨生	(127)
海水中 ^{224}Ra 快速富集和测定的新方法	
黄奕普 谢永臻 陈性保 陈 敏 邱雨生	(133)
MnO_2 共沉淀—直接 β 计数测定小体积海水中的 ^{234}Th	
马 墙 陈 敏 邱雨生 黄奕普	(141)
沿岸沉积物中 ^{210}Pb 的分离和测定的研究	
施文远 黄奕普 陈伟琪 关怀民 邹汉阳 陈进兴	(152)
The separation and determination of ^{210}Pb in the coastal marine sediments	
Shi Wen Yuan Huang Yipu Chen Weiqi Guan Huaimin	
Zhou Hanyang and Chen Jinxing	(156)
8-羟基喹啉铜浓集海水中痕量锌的示踪法研究	
黄奕普 邹汉阳 王国蕴 唐文兴	(157)

第四部分 基于液体闪烁法的核素测定

超低水平液闪谱仪测定雨水、海水中的宇生核素 ^{32}P 、 ^{33}P	
陈锦芳 刘广山 黄奕普	(167)
海水中 ^{234}Th 的超低水平液闪谱仪测定	
李鸿宾 黄奕普 陈 敏 刘广山 邱雨生	(178)
三种体系萃取分离—液闪测定海水中 ^{234}Th 的比较研究	
李鸿宾 黄奕普 陈 敏 刘广山 邱雨生	(188)
浮游植物释放的溶解有机碳对初级生产力测定的低估偏差研究	
郑爱榕 李文权 陈 敏	(198)

第五部分 基于质谱法的核素测定

海洋悬浮颗粒物中氮同位素的 EA-IRMS 法测定	
曹建平 黄奕普 刘广山 陈 敏 李鸿宾	(207)
两种分析溶液介质中 ICP-MS 测定大洋多金属结核中多种元素的比较	
胡广林 蔡毅华 黄奕普 杨朝勇 王小如	(215)
两个大洋多金属结核标准物质中 27 种元素的等离子体质谱法测定	
胡广林 蔡毅华 杨朝勇 庄峙厦 王小如 黄奕普	(222)

等离子体质谱法测定大洋多金属结核样品中痕量稀土元素的研究	
胡广林 杨朝勇 蔡毅华 庄峙厦 王小如 黄奕普	(229)

第六部分 同位素海洋学相关的综述、词条

海洋同位素示踪技术研究进展	
黄奕普 陈 敏	(235)
海水入侵问题研究综述	
郭占荣 黄奕普	(248)
环境样品中 ⁹⁰ Sr的分析方法及其在海洋学研究中的应用	
陈锦芳 刘广山	(257)
GPS 数据采集技术及其在海洋调查中的应用	
邱雨生 陈 敏 刘广山	(269)
海洋核污染监测问题	
刘广山	(275)
同位素海洋化学(Ⅰ)	
黄奕普	(283)
同位素海洋化学(Ⅱ)	
黄奕普	(290)
同位素海洋化学(Ⅲ)	
黄奕普	(293)
同位素海洋化学(Ⅳ)	
黄奕普	(295)
核素在海洋学中的应用	
黄奕普 李培泉	(297)
海洋中放射性核素	
李培泉 黄奕普	(301)
天然放射性核素在海洋学中的应用	
黄奕普	(307)
人工放射性核素在海洋学中的应用	
黄奕普	(309)
海洋环境中的铀系不平衡	
黄奕普	(311)

核素的测定

“核素(或同位素)的测定”顾名思义将叙述海洋中感兴趣核素的各种测定方法。显然,核素的测定是同位素海洋学研究的前提和先决条件。我们的目的是利用同位素研究海洋学过程及其机制,理所当然首先必须能够准确测定海洋中的同位素。不解决海洋中核素的测定,同位素海洋学研究就只能望洋兴叹。

鉴于海洋中某一感兴趣的核素它总是与许许多多核素共存于海洋(海水、沉积物、悬浮物、生物以及海洋大气层或气溶胶等)这个极为复杂的体系中,而且它在海洋中的含量极低(例如,通常海水中宇生 ^{33}P 的浓度低至 $1.44 \times 10^{-17} \text{g/m}^3$),因此对于大多数核素测定法来说,测定之前首先要进行核素的富集、分离与纯化,解决不好这一问题,核素的准确测定就无法实现。所以,海洋中核素的富集、分离与纯化构成了核素测定的重要组成部分,并成为核素准确测定的先决条件。在本卷将介绍的各种核素测定法中,绝大多数都包括核素的富集、分离、纯化及核素测量两方面的内容,两者互为依存,缺一不可。测量是富集、分离、纯化的目的,而富集、分离与纯化是测量的前提。

一个实验室核素测定的能力与水平取决于实验室拥有测试手段、测试仪器的多寡与水平,而这又依赖于核素测试技术的进步与国家综合国力的提高。20世纪60年代初,当我们进行“8-羟基喹啉铜浓集海水中痕量锌的示踪法研究”时,用的是基于钟罩型计数管加64进位定标器的核素测量方法。1980~1998年间,我们实验室仅拥有 α -能谱仪与 α/β 低本底测量仪,这一期间我们的同位素海洋学研究全依赖于 α/β 计数法与 α -能谱法,所建立的核素测定法也都局限于这两方面(与北京大学协作进行的海水中 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的测定除外)。随着我国综合国力的增强与提升,随着我国高等教育“211工程”的实施,厦门大学同位素海洋学实验室迎来了快速发展的春天。Canberra低本底 γ 能谱仪和ORTEC电制冷低本底 γ -能谱仪的先后引进,拓展了我们的研究领域和发展空间。一批基于 γ 能谱的核素测定法的先后建立,催生了一批基于 γ -能谱分析的同位素海洋学研究成果。 α -能谱分析,我们实验室从1个探头发展到4个探头(北京核仪器厂)到21个探头(增加两套ORTEC的八路 α -能谱仪),换来了实验室 α -能谱数据的骤增,使南、北极研究、南沙海域以及北太平洋的许多相关研究成为可能。超低水平液闪谱仪(1220 QuantulusTM, Wallac)的引进,使我们终于有了闯进某些研究禁区的勇气和能力,帮助我们拓展了基于超低本底液闪谱仪测量的研究领域,例如,海水中基于宇生孪生核素 ^{32}P 、 ^{33}P 的一系列研究。而同位素比值质谱仪Delta^{plus} XP(Thermo Finnigan公司)的引进,结束了本实验室只能测定放射性同位素,而不能测定稳定同位素的历史,大大地拓展了基于 ^2H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O 测量的同位素海洋学研

究领域。厦门大学同位素海洋学研究组的历史从此翻开了新的一页,利用此仪器测出的 ^{13}C 、 ^{15}N 数据的研究结果已在《Geophysical Research Letters》上发表,得到国外同行的肯定。

目前,厦门大学同位素海洋学实验室拥有 α -能谱仪、 γ -能谱仪、 α/β 低本底计数装置、自动 γ -计数仪、液闪计数器、超低水平液闪谱仪等多种类型的辐射测量仪器,配以相关的核素富集、分离与纯化的方法,基本上满足各种放射性核素的测量要求。同位素比值质谱仪则使基于C、N、O、S、H稳定同位素的同位素海洋学研究成为可能。随着本实验室核素测量技术的进步与提高,基于各种测量手段(或仪器)的核素测量方法也应运而生,构成了本卷的主要内容。它们既是同位素海洋学研究的必然产物,又为国内外同行提供了可资参考、应用的方法,有力地推动了我国同位素海洋学的发展。正是由于这一系列紧密结合我国国情的方法的研究与建立,才使我们研究组40余年来(尤其是近20余年来)得以运用30余种同位素研究从南大洋到北冰洋以及各中国海、沿岸海域如此辽阔海域中的海洋学过程,并使《同位素海洋学研究文集》的1~5卷和读者见面。

随着“985工程”的实施,深信本实验室的测试手段与能力还将不断增强与提高。未来,核素的测定方法将继续增多,同位素海洋学研究的领域与内容必将继续拓展与充实,我们有理由期盼第5卷之后的《同位素海洋学研究文集》早日问世。

第一部分 基于 α -能谱分析的核素测定

利用 α -能谱法主要是测定海水、海洋沉积物(包括沉积物、锰结核、锰结壳、珊瑚礁等)和悬浮颗粒物中的 ^{238}U 、 ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{231}Pa 、 ^{227}Th 、 ^{228}Th 、 ^{230}Th 、 ^{232}Th 、 ^{234}Th 、 ^{210}Po 、 ^{210}Pb 等核素。在许多同位素海洋学研究中,这些核素分别担任着主角或重要角色。例如, $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 不平衡、 $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 不平衡开辟了真光层颗粒动力以及POC输出通量、输出生产力研究的新领域,十多年来,成了JGOFS所有过程研究与时间系列研究中必不可少的核心研究内容; $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 不平衡(子体过剩与子体不足), $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ 不平衡、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 不平衡、 $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 不平衡等构成了近岸与深海沉积物、大洋多金属结核、富钴结壳、珊瑚礁等的铀系测年的理论基础。 $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 不平衡是海底雾状层(BNL)研究的重要手段, $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ 比值法是海洋古生产力的潜在代用指标……

α -能谱法是基于 α -放射体核素所放出的 α -粒子能量的不同而加以区分的核素测定法,根据能量的不同对核素进行定性分析,根据核素能谱峰的峰高(或峰面积)进行核素的定量分析。由于 α -射线的穿透能力极弱,决定了进行 α -能谱测量的核素首先应当进行精细的富集、分离与纯化,以便将待测核素制成纯净、均匀、几乎无厚度的测量源。所以, α -能谱分析的主要优点是核素检出限低,灵敏度高,测量结果准确,但伴随而来的是化学分离程序比较冗长、费时、测量费用也较高。

收入这一部分的8篇论文都在相关的国家自然科学基金项目的研究中发挥了作用。尤其是《深海锰结核中铀、钍分离与测定新方法的研究》一文,所建立的基于 $\text{HNO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$ 体系的阴离子交换单柱法,具有简便、高效、高回收率、低成本等优点,不仅在国内,而且在海外实验室获得推广、应用。用此法不仅为我国测出第一批深海锰结核的生长速率和中、西太平洋一大批富钴结壳的生长速率,而且为东澳珊瑚礁定出新的铀系年龄,为墨西哥火山区土壤碳酸盐提供铀系年龄,使东澳珊瑚礁铀系测年和海平面变化研究中出现的混乱得以澄清,使墨西哥火山区土壤碳酸盐的成因机制得以阐释。

这部分研究得到国家自然科学基金多项面上基金的资助,有些方法作为本课题组理论研究成果——“海洋环境中铀系不平衡的研究”的一部分获得国家教委科技进步二等奖。

相关的链接:

海水和悬浮颗粒物中的 ^{210}Po 、 ^{210}Pb 的 α -能谱法测定,虽未作为核素测定法列入本卷,但对此感兴趣的读者可分别在第1卷的《南沙海域表层水中 $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 不平衡及其海洋学意义》一文的中、英文文稿和第3卷的《九龙江河口区不同粒级 ^{210}Po 的输入/迁出速率及其意义》一文的中、英文文稿中找到相关的内容。

深海锰结核中铀、钍分离与测定新方法的研究*

罗尚德 施文远 陈 真 黄奕普

(厦门大学海洋系, 厦门 361005)

摘 要: 本文研究了铀和钍在 $\text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ 体系中的阴离子交换分离, 提出了仅用一根离子交换柱从深海锰结核这种复杂体系中有效地分离出微量的放射化学纯的铀和钍的新方法。结果表明 $\text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ 体系中阴离子交换分离铀和钍具有较高的选择性, 而且体系的酸度下降或硝酸铵浓度提高均有利于铀或钍在树脂相的吸附。该分离方法可定量回收锰结核样品中的钍和铀, 且流程简短、操作方便, 特别适用于成批的海洋环境样品的分析。

关键词: 深海锰结核; 铀-钍分离; 新方法

关于环境样品中铀、钍分离与测定方法前人已作了许多研究, 其中主要有溶剂萃取法、共沉淀法、离子交换法、萃淋树脂法等^[1~3]。这些方法对某些样品有独特之处, 但未必能普遍适用, 特别是对于组成复杂、含铁量高的海洋样品, 如深海锰结核、海洋沉积物等更是如此。而且普遍存在的缺点是分离效果较差且化学回收率较低。

在为测试国内铀系标准样而建立的离子交换分离铀、钍流程^[3]的基础上, 我们又考虑了一种只用一根离子交换柱, 同时吸附铀和钍, 而分步洗提的方法。据报道^[1], 在 7 mol/L 的硝酸体系中, 铀和钍在阴离子交换树脂相中分配系数达最大, 其值分别为 20 和 300。我们用国产强碱性阴离子交换树脂进行了试验, 发现在该体系中, 钍能被树脂定量吸附, 而铀充其量只能部分被吸附。但在稀硝酸介质中, 加入硝酸铵, 则能使铀和钍同时吸附在树脂相中, 而那些在纯硝酸体系中不被吸附的元素, 如 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Al}(\text{III})$ 、 Cu 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Mg 、 Mn 、 Ca 、 Pb 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 、稀土、碱土、碱金属、磷酸盐等, 在 $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3$ 体系中亦不被吸附^[1,2], 从而使铀、钍吸附的选择性显著提高, 被吸附的钍和铀依次用 8 mol/L 盐酸和 0.1 mol/L 硝酸分别洗脱。这就是该法分离、纯化铀和钍的简单原理。

1 方法

1.1 主要仪器及化学试剂

$^{232}\text{U} - ^{228}\text{Th}$ 平衡溶液, 放射性比度为 $13.90 \pm 0.16 \text{ dpm}^\text{①}/\text{g}$; 分析纯硝酸、盐酸、硝酸铵、硝酸钍和硝酸铀酰。717 型强碱性阴离子交换树脂(上海树脂厂生产, 磨成 65 ~ 160 目), 离

* 本文发表于: 海洋学报, 1986, 8(3): 324 ~ 330.

① $\text{dpm} = 1/60 \text{ Bq}$.

子交换柱:内径 1.0 cm,树脂床高 12 cm。加热铜管(内装 40 W 电热丝)。由真空探测室、活性面积为 $\phi 30$ mm 的金硅面垒型探测器、电荷灵敏前置放大器、主放大器及 1024 道脉冲幅度分析器组成的 α 能谱仪,均系北京核仪器厂产品。谱仪放大倍数为 5.9 keV/道,分辨率为 49.0 keV(相对于 ^{239}Pu 的 5.155 4 MeV 能峰而言)。

1.2 锰结核样品的处理

根据文献[5]描述的方法选择合适的手术刀,从一定面积的锰结核表面上小心地刮取锰结核粉末。各层均为连续而均匀的薄层,其厚度视其 ^{230}Th 放射性比度而定。实际测定中由锰结核的平均密度(取 1.96 g/cm^3)^[5]、取样面积和刮取的粉末重量算出每一层的厚度,在这样的深度估算中误差约为 $\pm 20\%$ [5]。

将刮取的粉末样品 20 ~ 300 mg 称重,并在 110°C 下烘至恒重,然后用 7 mol/L HNO_3 - 8 mol/L HCl 混合液(体积比为 2:1)在电炉上温热消化 1 h,离心,不溶残留物烘干后称重,并计算各层的残留物含量,而上清液中加入 ^{232}U - ^{228}Th 平衡溶液做产额示踪剂,温热蒸干,用 5 mL 0.1 mol/L 的硝酸溶解之,再加入固体硝酸铵至饱和,然后进行离子交换分离。

1.3 铀、钍的化学分离程序

铀、钍化学分离与测定的全流程如图 1 所示。样品经处理后,转移到预先用 30 mL 8 mol/L NH_4NO_3 - 0.1 mol/L HNO_3 混合溶液处理过的 NO_3^- 型阴离子交换柱上,并用该混合溶液淋洗至流出液用 NH_4CNS 溶液检验不出 Fe^{3+} 离子为止。再用 70 mL 8 mol/L HCl 洗提钍,最后用 50 mL 0.1 mol/L HNO_3 洗提铀,流速均为 0.5 mL/min。

将含铀和钍的流出液分别蒸干,含钍组分用 1 mL 0.1 mol/L HNO_3 (pH:1 ~ 3.5) 溶解,并转移到带磨口塞的离心管中;含铀组分用 1 mL 0.001 mol/L HNO_3 (pH:3 ~ 1.5) 溶解,并转移到另一带磨口塞的离心管中。然后各用 0.25 mol/L TTA/苯溶液 1.5 mL 分两次萃取之,每次萃取需振摇 5 min,离心分相,吸出有机相,直接滴加到由铜管传热的不锈钢片上制成 α 薄源。灼烧除去有机物,然后分别进行铀、钍的 α 能谱测量。

1.4 铀、钍同位素的 α 能谱测量^[3]

采用 α 能谱仪进行铀、钍各 α 放射体的放射性活度的测定。

在测量过程中,探测器的本底是可变的,故每次测量样品前后各测一次本底,以平均值作为该次测量的本底值。由于 ^{224}Ra α 谱的低能峰落在 ^{228}Th α 谱的高能峰内,故必须从 ^{228}Th 总计数中扣除这部分 ^{224}Ra 的贡献, ^{224}Ra 对 ^{228}Th 计数的校正系数取 5.5% [3]。此外, ^{223}Ra 落在 ^{224}Ra 峰位内的计数也应扣除。

锰结核中还含有 ^{228}Th ,示踪剂的 ^{228}Th 计数应考虑扣除这部分 ^{228}Th 计数。实验发现在不加 ^{232}U - ^{228}Th 示踪剂的情况下。锰结核中 ^{228}Th 与 ^{232}Th 计数几乎相等,所以可以近似地把 ^{232}Th 计数作为锰结核样品本身的 ^{228}Th 计数而直接扣除,得示踪剂中的 ^{228}Th 计数。

对于某些质量不太好的源,能峰的前沿拖尾较严重。对此,我们采用如下校正: ^{232}U 对 ^{234}U 计数的贡献为 0.7%, ^{228}Th 对 ^{230}Th 、 ^{230}Th 对 ^{232}Th 以及 ^{224}Ra 对 ^{228}Th 计数的贡献均为 0.6%,其他峰的影响予以忽略。

对于深海锰结核及沉积物,有人曾假定其中的 ^{231}Pa 与其子体 ^{227}Ac 和 ^{227}Th 处于放射性平衡,故测定 ^{227}Th 放射性可代表 ^{231}Pa 放射性^[5]。按照 Nozaki 报道的方法^[4],由实测的 ^{215}Po 计数换算出离子交换时刻的 ^{227}Th 计数。

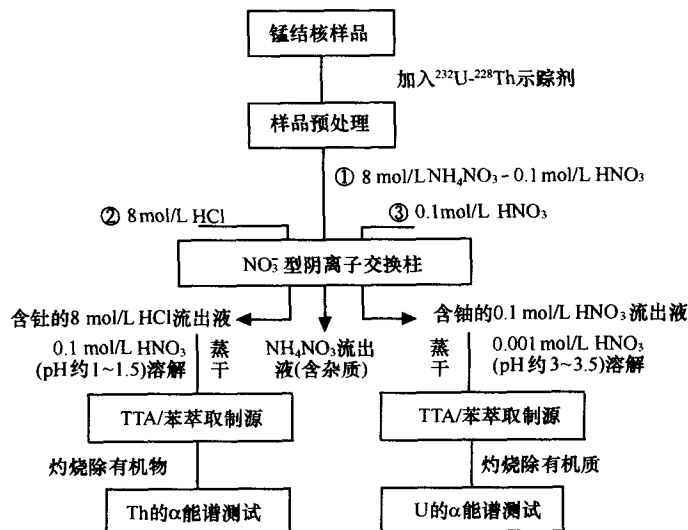


图1 铀、钍的化学分离程序

最后通过 $^{232}\text{U} - ^{228}\text{Th}$ 示踪剂进行回收率校正,分别得出铀、钍各 α 放射体的放射性比活度。

2 结果和讨论

2.1 硝酸铵的加入与分离方法的高度选择性

本文着重研究了硝酸及硝酸铵的浓度分别对铀和钍在树脂相吸附的影响,结果如表1至表3所示。即在含有500 μg 铀或钍的溶液中保持一定的硝酸浓度,改变硝酸铵浓度;或者保持一定的硝酸铵浓度,改变硝酸浓度,确定在不同条件下,铀或钍开始从交换柱上漏出的流出液体积(定为始漏点),流速均为0.5 mL/min。

表1 硝酸铵浓度对树脂吸附铀或钍的影响^①

NH_4NO_3 浓度 (mol/L)	始漏点 (mL)	
	铀	钍
8	> 300	> 300
6	80	130
4	< 20	< 15

① 介质均为0.1 mol/L HNO_3 。

表2 硝酸浓度对树脂吸附铀的影响^①

HNO_3 浓度 (mol/L)	1.0	0.5	0.2	0.1
始漏点 (mL)	140	190	> 300	> 300

① NH_4NO_3 浓度均保持为8 mol/L。

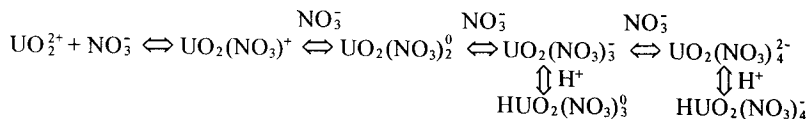
表3 硝酸浓度对树脂吸附钍的影响

NH ₄ NO ₃ 浓度 (mol/L)	6	6	8	8	8
HNO ₃ 浓度 (mol/L)	0.5	0.1	2.0	1.0	0.1
始漏点 (mL)	100	130	>300	>300	>300

表1的结果表明随着硝酸铵浓度增加,铀和钍在树脂相的吸附均加强。在0.1 mol/L HNO₃介质中,当硝酸铵浓度为8 mol/L时,流出液体积超过300 mL,仍未发现有铀或钍漏出;当硝酸铵浓度小于6 mol/L时,铀和钍的吸附均明显下降,当硝酸铵浓度降为4 mol/L时,铀或钍几乎不能被树脂吸附。此外,还可以看出,在相同介质中,钍在树脂相的吸附比铀强。

表2、表3的结果表明,当硝酸铵浓度一定时,硝酸浓度的提高将会削弱铀和钍在树脂相的吸附,而且对铀的影响比对钍的影响要显著。对铀来说,在硝酸铵浓度为8 mol/L时,硝酸浓度分别为0.1 mol/L和0.2 mol/L,其始漏点均大于300 mL,该酸度下铀强烈地吸附在树脂相;但当硝酸浓度增至0.5 mol/L或1.0 mol/L时,其吸附程度均明显下降。对钍来说,在硝酸铵浓度为8 mol/L时,硝酸浓度从0.1 mol/L提高到2.0 mol/L,其始漏点均大于300 mL,几乎看不出酸度对钍的吸附有什么影响。只有当硝酸铵浓度降至6 mol/L时,才能看出钍在树脂相的吸附随硝酸浓度的提高而减弱的趋势。

根据离子交换机理,铀的吸附关键取决于 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ 或 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$ 络阴离子的活度。在溶液中存在如下平衡:



可见,有两个影响 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ 或 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$ 络离子活度的因素,其一是 NO_3^- 离子活度。提高 NO_3^- 离子活度,有利于 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ 或 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$ 络离子形成,铀在树脂相的分配也随之增加。其二是 H^+ 离子活度。 H^+ 离子活度提高,不利于 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ 或 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$ 络离子形成,因而使铀在树脂相的分配减少。因此,提高硝酸铵浓度和降低体系的酸度均有利于铀的吸附。但酸度太低时,不利于杂质铁等的除去。实际表明选择0.1 mol/L的硝酸浓度是合适的。另一方面,饱和硝酸铵最有利于铀的吸附,但是饱和溶液的浓度与温度有关(20℃时约12 mol/L),温度下降时,可能会析出晶体,不利于柱分离操作。此外,太高的硝酸铵浓度势必造成不必要的浪费。而且实验表明在0.1 mol/L HNO₃浓度下,8 mol/L NH₄NO₃浓度足以保证铀完全吸附在树脂相而与杂质有效分离。

对于钍也存在类似的机理,只是 $\text{Th}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ 络合物相对于 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ 或 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$ 络合物要稳定些^[6],钍在树脂相的分配比铀高一些。

2.2 锰结核样品的铀、钍的 α 能谱

用本方法对中太平洋北部几个站位的深海锰结核样品进行了铀、钍的化学分离,并测定了它们的 α 能谱,结果主要用于测定锰结核的生长速率等(另文发表)。这里主要以 M₆ 站位的锰结核表层样品的铀、钍同位素的 α 能谱为例,说明该方法的适用性。