

刘玉英 廖湘珍
颜启民 余耀仙 译

环境中的铜系元素及其分析方法 (译文集)

HUANJING ZHONG DE
AXI YUANSU JI QI
FENXI FANGFA

原子能出版社



环境中的铜系元素 及其分析方法

(译 文 集)

刘玉英 廖湘珍 译
颜启民 余耀仙

江苏工业学院图书馆
藏书章

原子能出版社

内 容 简 介

全文集共收集了70年代国外发表的48篇文章,内容分为两部分:第一部分介绍了环境中铜系元素的化学行为和生态学,包括在水环境和陆地环境中铜系元素对生态学和人类的影响,铜系元素在岩石和土壤等环境介质中的行为;第二部分介绍了环境和生物样品中铜系元素的分析方法。

本文集可供从事环境保护、辐射防护、放射医学、放射化学工作的分析人员、研究工作者和高等院校有关专业的师生参考。

环境中的铜系元素及其分析方法

(译 文 集)

刘玉英 廖湘珍

颜启民 余耀仙 译

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $787\times 1092^{1/16}$ ·印张 $26^{1/2}$ ·字数640千字

1985年4月第一版·1985年4月第一次印刷

印数 1—2220·统一书号: 15175·508

定价: 3.25元

译 序

自40年代中期以来,由于在大气层中进行核武器试验,使放射性核素在全球环境中广为分布。又因核工业和核动力的发展,尤其在核装置发生事故的情况下,会造成局部地区放射性核素的聚集。因此,对环境中放射性核素,尤其是对钚和其它锕系元素的监测,具有特殊的意义。

锕系元素进入人体后多半是亲骨性的,物理半衰期和生物半排期也都较长。例如, ^{239}Pu 是亲骨和亲网状内皮系统的放射性核素,其物理半衰期长达 2.4×10^4 年,生物半排期为200年,难溶性钚化合物自肺部的廓清时间为数百天, ^{239}Pu 的最大体负荷量为16毫微居里,被公认是极毒核素之一。因此,在保证国防以及核动力事业发展的同时,还应注意广大居民的健康。为此,必须评价由于核试验和核工业发展所引起的环境污染,并对环境中锕系元素经过生态系统途径进入人体的转移进行研究。为此目的,我们必须建立环境样品的低水平放射性锕系元素的灵敏而可靠的测定方法。

为了适应我国原子能工业发展过程中对环境保护工作的要求,积极吸取国外的经验,提高我国的环境监测工作水平,我们翻译了主要是70年代国外的有关文章,并整理成文集。全文集内容分为两部分:第一部分是环境中的锕系元素,其中包括生态学、环境中的化学行为和环境中的锕系元素进入人体的途径等;第二部分是环境和生物样品中锕系元素的分析方法,其中有两篇评论性文章,论述了环境样品分析方法的进展情况,存在的问题以及今后发展的趋势。这部分的其它文章针对不同的环境介质(空气、土壤、水和生物样品等),叙述了预处理(浓缩、溶解和破坏有机物等)、分离纯化(如应用离子交换法、萃取法或色层法等)、制源与测量方法等问题。

由于我们的水平有限,书中不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

译者

1981年

目 录

第一部分 环境中的锕系元素

超铀元素及其可能的化学同系物在密执安湖水和生物群中行为的研究	(1)
水环境中的钚——钚的行为、分布与重要性	(13)
钚在天然土壤中的迁移	(27)
$^{238}\text{PuO}_2$ 热源与陆地和水环境的相互作用	(38)
美国东南部大西洋海岸河口中的钚	(51)
钚进入陆地植物与动物体内的环境途径	(58)
废物处理和处置中锕系元素行为的作用	(64)
多孔介质中水气与溶质的输送	(69)
钚与镅在岩石圈中的迁移	(76)
钚和其它锕系元素在环境中的生物途径与化学行为	(92)
箱式模型原理对 PuO_2 的地球物理输送的应用—— $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ 的地球化学	(112)
奥克洛——一种长期地质贮存 试验	(117)
环境中的钚	(126)
环境中的钚——水环境与陆地环境中的钚	(144)

第二部分 环境和生物样品中锕系元素的分析方法

测量环境中的钚的几个问题	(155)
生物检验和环境分析中测定钚的若干问题	(165)
供 α 能谱测定用的锕系元素的电沉积	(175)
草酸盐-氯化物混合电解液中 α 辐射核素的电沉积	(181)
用于高分辨率 α 能谱测量的钚和镅的电沉积	(192)
用溶剂萃取和 α 能谱测定法同时测定环境物质中的锕系核素	(199)
废水与环境样品中钚的 α 和 β 放射性的同时测定	(213)
玻璃纤维滤纸吸附法测定尿中的总 α 放射性	(217)
液体闪烁计数法测量环境样品中的钚	(229)
应用萃取和液体闪烁计数法测定生物样品中的钚	(243)
离子交换法对环境和生物样品中的钚的放射测定	(247)
应用液体离子交换法进行生物检验和环境分析	(254)
国家核能委员会 (CNEN) 用于评价内污染的间接方法	(261)
动物组织和排泄物中 ^{239}Pu 的测定——液体闪烁计数法和萃取色层的应用	(274)
用液体闪烁能谱测定法测量 α 放射性——动物组织中 ^{239}Pu 的测定	(282)
Aliquat-336 萃取法测定组织中的钚	(289)
尸体解剖组织中的钚	(292)
测定软组织中的钚的溶剂萃取法	(300)

多种锕系元素的 α 能谱测定方法及其在环境放射性研究中的应用	(306)
海水、沉积物和海洋生物中的钷的放射测定	(313)
环境水样品中钷的放射测定	(321)
二氧化锰共沉淀法分离大体积淡水、海水中的钷的快速程序	(324)
海水和海洋沉积物中超铀元素的分析方法	(330)
用三(十二烷基)胺萃取法测定环境样品中的钷	(339)
熔融法测定土壤中的钷的研究	(347)
土壤中从镅至锔的 α 辐射核素的同时测定	(357)
用浸取和离子交换分离法测定土壤中的钷	(378)
负载某些选择性萃取剂的微孔聚乙烯-710反相分配色层柱的新应用	(384)
钷在尿中的化学形式	(391)
超滤法快速测定尿中的钷	(397)
测定大量食品中的沉降钷的湿法灰化法	(401)
快速比色法测定人尿中的钷	(404)
液-液萃取法自其它元素中快速分离钷	(407)
溶剂萃取法测定软组织中的钷	(411)

超铀元素及其可能的化学同系物在密执安 湖水和生物群中行为的研究

IAEA-SM-199/44 沃尔格伦 (M. A. Wahlgren) 等*

摘 要

本文将密执安湖生物群中Pu、Am和U的浓集因数,与在密执安湖水中短暂停留的一些稳定微量元素的浓集因数作了比较。密执安湖生物群摄取这些核素的相对次序为 $Am \gg Pu > U$ 。所摘述的证据表明,密执安湖水中 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 的主要价态为+4。在中型浮游生物、可滤过的微粒物质、沉积物收集器和海底絮状物样品中 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 的浓度表明,生物产生的碎屑的吸附和这些物质的沉降,可以说明在夏季成层期间表层水中观测到 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 浓度的降低,但是沉积于沉积物中主要为非生物的作用。沉积物收集器样品中 7Be 、 ^{144}Ce 和 ^{137}Cs 的浓度表明春天的对流混合效应,并说明夏季期间富集矿物质的表层沉积物的再悬浮。利用一种简单的质量-作用模型介绍了对水体中溶解的钷浓度的影响,以及对沉积絮状物不同程度的再悬浮的影响。提出了测定密执安湖环境样品中镅与钷的放化方法

一、序 言

对密执安湖的超铀元素进行研究的目的是:(1)说明密执安湖水中沉降的钷与镅的主要物理化学状态的特征;(2)确定这些超铀核素在密执安湖系统的湖水、生物群和非生物群各部分之间的特征分布;(3)将观察到的分布与初级湖沼学过程联系起来,这一过程既控制了密执安湖中溶解的超铀元素的浓度,也控制了微粒性超铀元素的浓度。

目前在密执安湖中沉降的钷与镅的浓度比稳定元素的浓度低 $\sim 10^6$ 倍,一般认为这些稳定元素是天然水中的微量组分。发现密执安湖中的pH范围为7.5—8.5,钷能以(III)、(IV)、(V)和(VI)价存在,预期镅与其后原子序数较高的锕系元素将仅有三价。对于饮水,在现有水平与最大值之间的浓度范围内(10^6 以上),超铀元素的生物可获量,既通过缔合也通过化学行为的相似性,很可能与天然水中的一些微量元素的生物可获量相当。微量元素有铝、铁、稀土(III);硅、铈、锆、钽(IV);铌(V);及铀(VI);这些元素可以说明适用于超铀元素研究的化学族特性。

现在还不了解湖沼学过程,它以转移到太湖(Great Lake)的沉积物的方法控制微量元素(包括超铀元素)的生物可获量。最近总结了钷在密执安湖中的表观停留时间、食物链行为、沉积物的沉淀模型,以及化学物种形成的初步试验^[1,2]。由沉降物的估算以及由密执安湖中的 ^{90}Sr 含量的直接测量,知道了摄入密执安湖中的钷量达20%。在几年内(1972—1975)所取的水、沉积物和浮游生物样品表明每年的钷浓度相似,证明这些浓度为近似稳定态系统的特征。已发现存在于密执安湖水中的钷主要为未知价态的可溶性及阴离子态,以及

* 美国伊利诺斯州阿贡国家试验室辐射和环境研究组。

配位基络合；而对镅的主要形式知道得很少。

本文中我们将铈的生物地球化学行为与镅，以及密执安湖中其它一些微量元素的同系物和类似物作了比较。我们提供的证据说明，沉积物的再悬浮是控制密执安湖水中超铀元素浓度的主要因素。

二、实验方法

(一) 样品的收集

本研究中使用的方法与最近发表文章中所叙述的相似^[1]。在格兰德河（密执安州大黑文）河口西南12公里的5号取样点，每月收集水样，悬浮物，浮游生物，以及非生物性悬浮物样品。用²¹⁰Po年代测定法证明^[3]。在这个取样点处的沉积物聚集率相对地高。沉积物收集器放在37米和60米深处（在水中67米深的位置），测流计是放在18、37和60米深的位置。如需要时，从其它取样点取对照样品。在测定湖水中的Am时，合并6个Pu测定样品（每个50升）测定Am。

(二) 密执安湖环境样品中镅的测定

在盐度高的溶液中生成的带电的镅络合物，可利用如象溶于二甲苯中的Aliquat 336-S（一种季铵盐化合物）之类的强碱性萃取剂在pH 2时经液-液萃取法使之有效分离^[4,5]。本报告叙述了将这一技术用于各种天然物质中低水平放射性镅（和铈）的测定方法，讨论了误差来源。沉积物和土壤中Am的测定，需要更严格的纯化步骤，这在别的文章中已有叙述^[6]。

1. 试剂

下列的试剂在其后的程序中以其缩写形式表示。全部化学试剂为试剂级。

Aliquat 336-S：三辛基甲基氯化铵，来自伊利诺斯州坎卡基通用化学试剂工厂。

30%（重量/体积）Aliquat 336-S氯化物-二甲苯：溶解300克Aliquat 336-S于1升试剂级二甲苯中。贮存于玻璃试剂瓶内。

30%（重量/体积）Aliquat-336-S硝酸盐：将Aliquat 336-S氯化物溶液与等体积的1M硝酸铝平衡3次。离心并贮存于玻璃试剂瓶内。

硝酸铝洗涤溶液：已用NH₄OH调节至pH 2的1.7—2M Al(NO₃)₃·9H₂O溶液。

²⁴³Am指示剂溶液：每毫升6N HCl含9.72衰变/分。镅用最高纯度的同位素。

电沉积溶液：1.0 M NH₄Cl-0.01M H₂C₂O₄溶液。

2. 样品制备

通常，样品贮存，制备以及铈的分离程序基本上与以前所叙述的相似^[7]。²⁴³Am指示剂与通常用于环境样品的²³⁹Pu一道加入。自离子交换分离铈和钍产生的最初流出液中含有镅放射性，也含来自样品和试剂的离子，如钙、铝、铁、铵、磷酸根、硫酸根以及氟离子，当将溶液调节至萃取镅的pH值时，这些离子会产生沉淀。在加入10M氢氧化钠到含有铝、钙、氟离子等的热溶液中，直至全部最初沉淀的氢氧化铝再溶解以后，进行氢氧化钠沉淀使

镅与这些混合物分离,如钙、镁及铁离子的碱性不溶氢氧化物载带镅,洗涤沉淀以除去多余的碱,然后使其溶解于少量的硝酸中。将此溶液用硝酸铝饱和,并用硝酸调节 pH 至 2。

3. 镅的萃取程序

初始样品的制备目的是制得一种近于被硝酸铝饱和 ($1.7-2M Al^{3+}$), 其 pH 值为 2 的简单水相。将此液相再与等体积的 30% Aliquat-336-S 二甲苯溶液接触。这两个相在约 2 分钟内彻底混合,再离心分离。然后用硝酸铝溶液 ($1.7-2M Al^{3+}$, pH 2) 洗涤含镅的有机相一次,并用等体积的 10M 硝酸铵溶液洗涤三次,从有机相中将铁与铝之类的金属离子反萃出来,然后,用等体积的 0.3M 硝酸自有机相中反萃镅,再将水相蒸发至干。与加有一点浓盐酸的浓硝酸加热,以破坏残留的任何硝酸铵残渣。随后将这些酸蒸发,并加入盐酸与样品一道蒸发以除去任何硝酸根离子。将样品残渣溶解于 1.0M 氯化铵-0.01M 草酸溶液中并电沉积一小时。利用 ^{243}Am 产额监督剂测定 ^{241}Am 放射性。在整个纯化过程中,铀伴随着镅,并在同一镀片上测量。

4. 测量 ^{241}Am 时的误差来源

密执安湖环境样品中镅的含量一般是很低的,因此,必须得到最低可能的能谱本底,而且必须消除 ^{241}Am 计数的外来来源。

通常使用的 ^{242}Pu 产额监督剂溶液,在化学法除去镅后的两年内每微微居里 ^{242}Pu 含 ^{241}Am 达 0.005 微微居里。不含 ^{241}Am 的 ^{238}Pu 可用作替代的产额监督剂,也可以在使用前立即将 ^{242}Pu 进行放化纯化。在使用 ^{243}Am 作为一种产额监督剂时, ^{241}Am 也是 ^{243}Am 的一种沾污物。现在可得到的 ^{243}Am 源中每微微居里 ^{243}Am 仅含 0.002 微微居里 ^{241}Am (美国国家标准局放射性处)。将每次试验加入的产额监督剂量减到最小以降低引入 ^{241}Am 的来源。

^{238}Pu 和 ^{228}Th 具有与 ^{241}Am 能量非常相近的 α 能量值。 ^{228}Th 天然存在于土壤和沉积物中,是 ^{228}Ac 的衰变产物,而 ^{228}Ac 是由丰富的天然同位素 ^{232}Th 衰变得来。假若在镅经过分离程序后还存在有 ^{228}Ac (6.1 小时),则在电镀片上将产生 ^{228}Th 。这个干扰的消除方法是,保证在铀及钍的阴离子交换步骤与随后萃取镅之间的时间相隔最少 60 小时 (相当于 ^{228}Ac 的 10 个半衰期的时间)。在相当少的生物样品中,观察到 ^{210}Po 与产额监督剂 ^{243}Am 的 α 峰重叠。如将样品再次萃取可消除此干扰。

生物有机体中可能混有可测量的钚同位素 (包含 ^{241}Pu), 但几乎没有镅,这或是由于被生物排除或是因为没有可利用的镅放射性。样品储存一年以上时,由 ^{241}Pu 衰变而产生的 ^{241}Am 的贡献变得重要了^[8], 对于如象鱼或浮游生物之类的样品就是这样,它们的活体内的 ^{241}Am 非常低。

三、结果与讨论

(一) 生物输送与沉积

在这些研究中,根据进入人体的可能途径,考虑超铀元素进入食物链,与其它微量元素的相似性与相关性,并在这些元素转移至沉积物中时作为潜在的主要因素。

1. 在密执安湖生物群中 ^{241}Am 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 和 ^{238}U 的浓度

密执安湖各类生物群样品中放射性元素的浓度列于表 1。由这些数据显然看出, 在湿重的基础上, 全部三种放射性核素的浓度在密执安湖食物链的较高营养层上显著降低。另外, 比较生物群与水中 $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ 的放射性比值证明, 较低营养层获取的 ^{241}Am 的放射性比 $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ 的稍高。

表 1 密执安湖生物群中 ^{241}Am 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 和 ^{238}U 的浓度

样 品 类 型*	浓 度			$^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$
	^{241}Am (微微居里/公斤湿样品)**	$^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$	^{238}U	
水	0.000024 ± 0.000009	0.00060 ± 0.00010	0.045 ± 0.005	30 $\pm$ 5
沿岸有机物	0.18 0.42 0.074 0.19 1.2	2.2 6.4 0.99 1.1 5.5	— 2.3 0.22 2.3 2.8	12 $\pm$ 2 15 $\pm$ 2 13 $\pm$ 2 6 $\pm$ 1 5 $\pm$ 1
浮游植物				
5号站, 1975年5月, 表层	0.52	7.3	9.7	14 $\pm$ 2
5号站, 1975年5月, 30米	0.40	4.6	6.6	12 $\pm$ 2
105号站, 1972年6月	0.29	6.0	4.0	20 $\pm$ 4
1号站, 1973年4月	0.031	0.65	5.8	20 $\pm$ 5
浮游动物				
3号站, 1973年7月	0.019	0.20	0.7	11 $\pm$ 3
5号站, 1974年6月	0.026	0.34	—	13 $\pm$ 4
5号站, 1975年7月	0.011	0.072	0.9	7 $\pm$ 2
6号站, 1975年4月	0.017	0.22	2.0	13 $\pm$ 5
底栖无脊椎动物	0.049 0.032 0.42	0.31 0.35 2.1	0.09 0.36 —	6 $\pm$ 1 9 $\pm$ 2 5 $\pm$ 1
鱼				
白鱼68-12号	0.0034	0.067	0.014	20 $\pm$ 4
白鱼63-13号	<0.001	<0.003	0.027	—
湖鱒66-15号	<0.001	0.001	0.031	—
湖鱒68-2-6号	<0.0006	0.003	0.025	—
鲈鱼85-55号	<0.00008	<0.00008	0.023	—

* 这一批样品是取自以前所采集的湖区样品^[10, 11], 取样点1与6(浮游生物)分别为密执安, 大黑文西南0.5公里和25公里处。

** ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 和 ^{238}U 的1 σ 的计数误差为5—10%; ^{241}Am 为9—24%。

在近海岸与远海岸植物中, ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 及 ^{241}Am 的浓度一般是相当的, 而 ^{238}U 在浮游生物样品中的浓度稍有升高。但是, ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 及 ^{241}Am 在近海岸浮游植物样品中的浓度十分低(1号取样点, 1973年4月), 以前在密执安湖食物链调查中^[6]发现 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 在近海岸和海岸植物中的差异。根菜植物与底栖无脊椎动物中的 $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ 放射性比值与在表层沉积物中所测出的较为相近(~ 4.5)^[6]。这些比值可能是由于摄取或吸收沉积物的沾污所致。

利用平均浓集因数更便于对这些放射性元素在食物链中的行为进行比较。根据表1的浓

度值以及下节所讨论的浓集因数(表2),与城市从湖中所取的饮水相比,这些核素经由密执安湖食物链到人体的转移看来不重要。

2. 超铀元素与选定的微量元素的浓集因数的比较

在表2中列出密执安湖离开湖岸的生物群中 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{241}Am 和 ^{238}U 的浓集因数。将这些数值与在密执安湖中具有短暂停留时间(<5 年)的微量元素的浓集因数相比较。根据克莱因(Klein)估算的停留时间选择微量元素^[10],浓集因数是取自柯普兰德(Copeland)等人^[11,12]的数据。表中包括有海洋环境中 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 及许多这些微量元素的数据^[13]。两种环境中,在最低的营养层中许多微量元素具有很高的浓集因数,但是在少数元素,如象 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 所显示的那样,在整个食物链中浓集因数值范围很宽,或有最高营养层中此值很低。比较表2中浓集因数可以看出,在淡水食物链中,三种放射性核素的相对摄取次序为 $\text{Am} > \text{Pu} \gg \text{U}$ 。为了确定海洋食物链中摄取核素的相对次序或者 ^{241}Am 在最高营养层中的行为是否相似于三价微量元素,目前的数据尚不充分。

表2 ^{241}Am 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 及所选定的微量元素在密执安湖及海洋生物群中的浓集因数*

	Cs	Mn	Al	Fe	Se	La	Si	Th	V	^{241}Am	$^{239}, ^{240}\text{Pu}$	^{238}U
1. 密执安湖												
浮游植物	3.6	4.0	4.2	3.7		3.0	5.1	<3.9	3.3	~ 4.2	4.0	2.2
底栖生物	3.4	3.5	3.5	3.5	3.6	2.6	—	3.5	2.5	~ 3.8	3.1	1.3
浮游动物	2.7	3.5	3.6	3.6	3.5	2.5	—	3.5	2.6	~ 2.7	2.5	1.4
浮游的鱼	3.3	3.5	2.7	3.2	3.0	1.8	—	<3.6	2.1	≤ 2.2	1.4	-0.4
食鱼的鱼	3.5	2.3	2.1	2.4	2.2	1.5	—	<3.6	1.3	≤ 1.7	0.6	-0.3
2. 海洋												
浮游植物	—	3.6	5.0	4.7	3.3	—	3.3	—	2.8	—	3.4	—
底栖藻类	—	3.4	4.2	3.7	3.3	—	2.0	—	2.8	—	3.1	—
浮游动物	—	3.2	5.0	4.4	3.0	—	2.5	—	2.8	—	3.4	—
鱼肉	1.2	1.9	4.0	3.2	2.9	—	1.3	—	2.0	—	0.5	—

* 为便于比较起见,以浓集因数的 $\log_{10}$ 表示。

虽然已发现钷与铀在密执安湖水都以阴离子形式存在,但钷的食物链行为与铀不同。因此,六价氧化态看来不可能是密执安湖中钷的主要形式。同样,预料 Pu(III) 将与 Am(III) 的行为相同,但观察表2的浓集因数表明, ^{241}Am 与 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 在较高营养层中的值大不相同。这些数据证明,在密执安湖水中 Pu(IV) 为主要价态。

根据在密执安湖中存在的主要阴离子型平衡离子(氯化物,碳酸盐,重碳酸盐,磷酸盐,硅酸盐及硫酸盐)的研究,以及实验室中对 Zr(IV) 、 Th(IV) 及 Pu(IV) 元素的研究,能够对这些络合物有较好的了解;这些络合物可能是沉降钷在天然水中生成的。 Pu(IV) 形成一种极稳定的碳酸根络合物 $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2^{2+}$;已知它是较高的碳酸根络合物,但无多大明显特征^[14]。另外,由于 Th(IV) 及 Pu(IV) 的重碳酸根络合物而产生的增溶效应的证据已有所

报道^[16]。虽然有 Pu(IV) 与羧酸及二羧酸络合的可能性存在, 但将密执安湖水中有有机碳的浓度低连同不到 7 % 的总沉积钚与密执安湖中的腐植酸及富烯酸缔合的事实联系起来, 证明没有生成重要的有机钚络合物。除了碳酸根和重碳酸根络合物外, 在稀硫酸体系中证明尚有 Pu(IV), Th(IV) 和 Zr(IV) 的阴离子硫酸根络合物^[16]。纳尔逊 (Nelson) 等人^[17]证明, 1969 年在密执安湖中大部分沉降的 ⁹⁵Zr 是以阴离子形式存在的。因此, 此时还不能做出天然水中钚络合物的明确说明, Pu(IV) 的阴离子重碳酸根和硫酸根络合物似乎是密执安湖中沉降钚的稳定形式。

3. ²³⁹Pu、²⁴⁰Pu 与微粒组分的缔合

²³⁹Pu、²⁴⁰Pu 的浓度对网采浮游生物灰含量的依赖性提供了钚的主要化学形式的另一个间接表征。图 1 示出海上浮游生物样品的数据。样品从硅藻为主的浮游植物 (60% 灰/干重) 到近乎纯的浮游动物 (5 % 灰/干重) 的范围内。矢口 (Yaguchi) 及其共同工作者们^[18]已证明, 浮游生物灰中钚浓度与硅含量有很密切的相互关系。我们注意到, ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 及 ¹⁴⁴Ce 的浓度与灰分的依赖关系, 表明与钚的趋势相同。对于钚在密执安湖水中的状态, 在活体内 ²³⁹Pu、²⁴⁰Pu 与硅的特征性比值约为 ~125 微微居里/克硅, 等于它们在湖水中的比值的 1/20 左右。

Ti/Si 在海洋硅藻藻壳中的比值^[19]与在海水中的比值^[20]相等, 使人联想到其它四价元素也能很容易地结合到藻壳上。假若硅藻摄取 ²³⁹Pu、²⁴⁰Pu 为氧化硅的一种人造制品或一种加合体, 预料钚的浓集因数与可溶性硅浓度将为一相反的关系。对于靠近支流流体所取的靠岸样品^[21]以及在利用 ²³⁷Pu 指示剂和单藻培养的实验室试验^[22]中, 看来是确实的。在密执安湖浮游植物中吸收的可溶氧化硅比吸收钚多 20 倍左右, 这一观测结果与钚在氧化硅及其它络合剂之间的竞争反应的理论相符。

对于在 8 月份采集的浮游生物与悬浮样品中的 ²³⁹Pu、²⁴⁰Pu 浓度, 观察到与正常氧化硅或灰分的依赖关系有显著的偏离 (参看图 1 与图 2), 并和现场生成碳酸钙与胶质浮游动物 (Holopedium) 的每年繁殖时期的浓度相吻合。

如图 2 中所表示的, 在各种微粒样品中, ²³⁹Pu、²⁴⁰Pu 浓度的数据提供了另一种钚分布的特征模型。这些数据也提供在沉积过程中生物转移与地球化学转移的相对重要性的资料。帕克 (Parker) 和费兰特 (Ferrante)^[23]最近的研究表明, 大部分海藻以及大部分浮游动物的粪粒在到达密执安湖的沉积物之前被分解; 因此, 浮游生物中活体内的钚直接转移到沉积物不可能是主要途径。然而, 浮游生物衍生的碎屑在降低表层水中钚的浓度方面显然起重要作用, 在 6 月末形成稳定的斜温层后由 0.6 降至 0.2 或 0.3 毫微微居里/升。从 6 月到 9 月收集的可滤过的微粒样品, 表明生物碎屑有低的灰分特征, 但其中钚的浓度很高, 即每克灰含 200 毫微微居里 Pu。我们能计算被沉降硅藻以及被矿化沉降物所输运的活体中钚浓度的上限如下: 硅藻沉降为 ≤ 每升可得到的 1.0 毫克硅 × 125 毫微微居里/克沉积物 ≤ 0.1 毫微微居里钚/升; 同样地, ≤ 0.5 克沉积物/升 × 100 毫微微居里/克沉积物 ≤ 0.05 毫微微居里/升。这就意味着, 就在碎屑上产生吸收位置, 或许是通过分解者的作用。这些过程可能包括生成无定形的 Fe-Mn 氧化物, 已证明这些氧化物对钚与镅都有强的亲合力^[6]。

将海底絮状物及沉积物收集器中 ²³⁹Pu、²⁴⁰Pu 的浓度与湖水中 ²³⁹Pu、²⁴⁰Pu 的浓度相比较, 能估算出可溶的阴离子钚在沉积物与湖水之间的分配系数值为 ~3 × 10⁵。

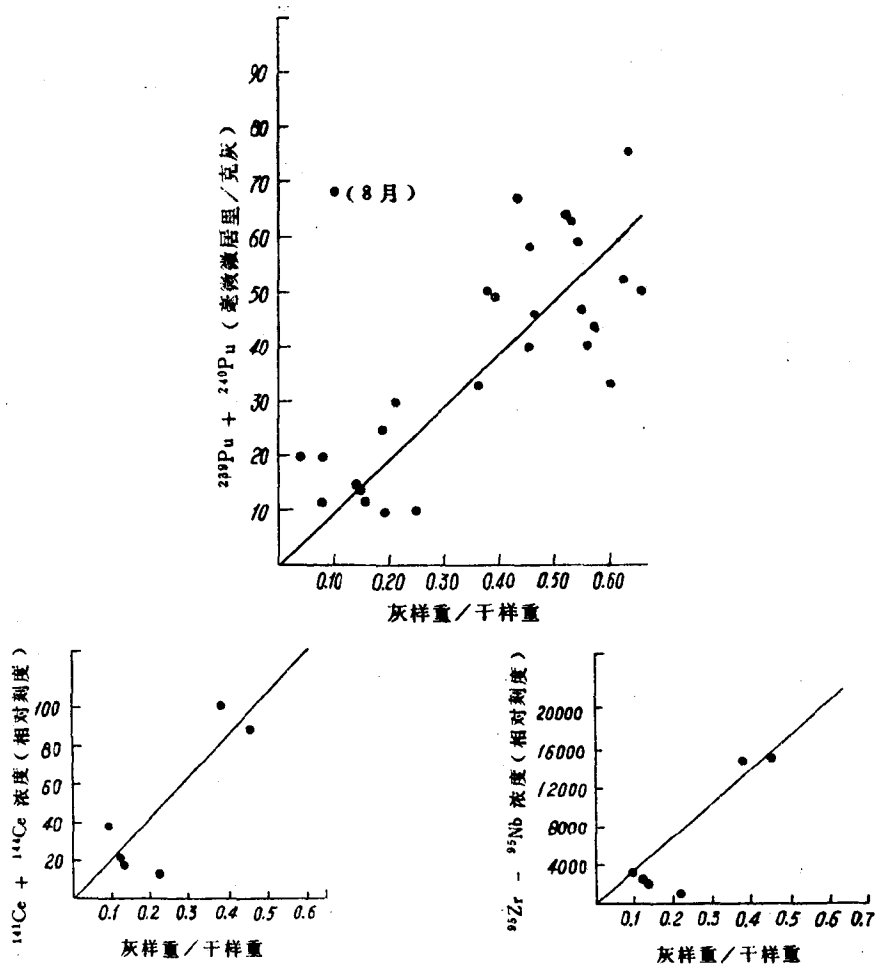


图1 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{144}Ce 和 ^{95}Zr - ^{95}Nb 浓度与浮游生物样品的灰分含量的关系

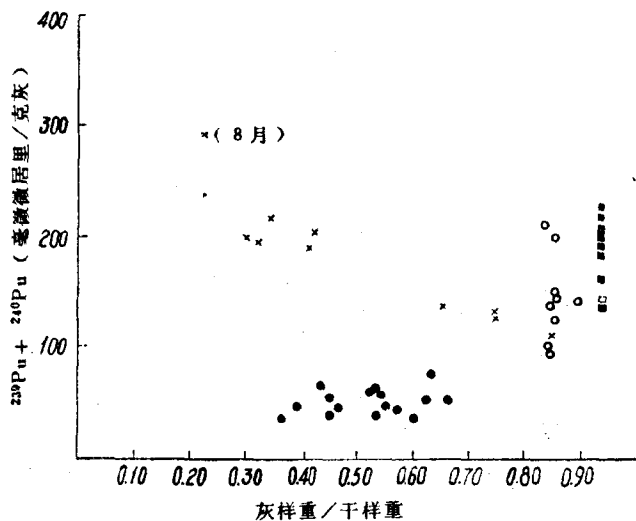


图2 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 浓度与各种微粒样品中灰分含量的关系

$\times$ 悬浮物3—35微米; $\circ$ 非生物性悬浮物; $\bullet$ 网采浮游生物; $\square$ 海底絮状物, STN.5; $\blacksquare$ 沉积物, 0—1厘米深度。

4. 沉积絮状物再悬浮的证据

利用沉积物收集器, 已能得到微粒成分在这个体系内的实际输送的资料, 并将这些资料与湖沼学过程联系起来(参看图3)。由于 ^7Be (~ 50 天) 和 ^{144}Ce (~ 270 天) 的半衰期

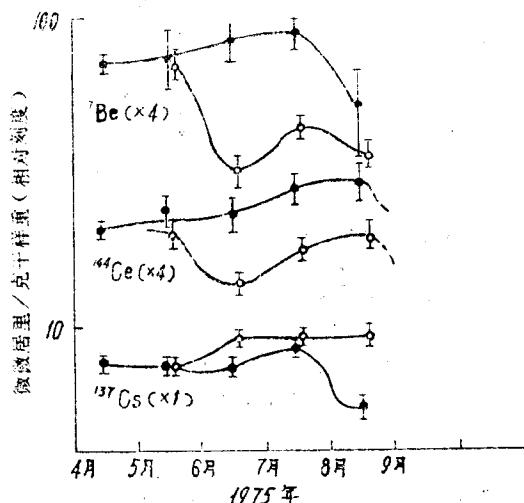


图3 夏天成层期间在37和60米深处沉降的微粒中 ^7Be 、 ^{144}Ce 和 ^{137}Cs 的相对浓度
● 37米; ○ 60米。

短, 所以在沉积物贮存器中不能累积至显著程度, 而每年由大气输入 ^{241}Pu 或格兰德河流入 ^{252}Cf 的新的 ^{137}Cs 放射性输入量, 与沉积物贮存器中现存的 ^{137}Cs 放射性相比几乎是无关紧要的。

春天在水体中的对流混合, 在5月份对于三种示踪剂的每一个都导致几乎相等的浓度, 但在6月份形成稳定的斜温层后不久, 对于短寿命与长寿命同位素来说, 浓度的歧离立即向两个相反方向迅速变化。在较低深度处 ^{137}Cs 浓度迅速增长有重大意义, 因为这种情况肯定表明底层絮状物或沉积物再悬浮。在此段时间内, 未明显地发现有 ^{137}Cs 向下输送到海底地区。

大部分表层沉积物的再悬浮为钚在沉积物与水之间的迅速再分配提供了必需的条件, 因为扩散过程是在微米数量级的距离内进行, 而不是在厘米数量级的距离内进行。

有人提出, 沉积物收集器内 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 及 ^{137}Cs 的每年增溶为积累沉积的 $\sim 2\%$ ^[27], 以说明来自于1961—1972年保存的aleuque和杜父鱼样品中 ^{137}Cs 浓度^[28]的测定, 以及1971—1973年在密执安湖水样品中 ^{137}Cs 和 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 浓度^[29]的测定所推导出的存留时间(3—4年)和表观周转时间(~ 1 年)。埃丁顿(Edgington)和罗宾斯(Robbins)^[2]曾提出再悬浮和平流输送以解释密执安湖沉积物中 ^{137}Cs 、 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的观察区域分布和深度分布。由沉积物收集器的研究对这些假定的再悬浮—输送过程提供了第一个实验证明。

(二) 密执安湖水中 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 的时间与

浓度依赖关系模型的推导

密执安湖中钚的可溶性阴离子型的浓度与分布数据暗示, 用一简单的质量作用模型可以介绍这个系统的主要特征。图 4 表示出质量-作用模型的主要证据, 它表示 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 及 ^{137}Cs 转移至沉积物中的速率与 5 个大湖 (Great Lake) 的平均湖深的关系。在一级近似条件下湖的每一个水柱中新沉积物的浓度取决于平均湖深度, 因为盆地面积与湖面积的比值的变化倍数不超过 2, 而盆地面积与湖体积的比值的变化为 $\sim 10 \times$ 。

质量-作用模型的基本方程式为:

$$\Delta T_i = D_i \Delta t + R p_i \Delta t - (R + N) s_i \Delta t \quad (1)$$

式中 $D_i \Delta t$ 代表新输入的放射性; $R p_i \Delta t$ 代表由沉积的再悬浮而获得的放射性; $-(R + N) s_i \Delta t$ 代表经过沉积而损失的放射性。变数的定义如下:

T_i ——水柱中放射性总量 (毫微微居里/厘米²)

Z ——湖的深度 (厘米);

P ——可再悬浮的沉积物的活动池 (克/厘米²);

p_i ——在 P 中钚的浓度 (毫微微居里/克);

S ——水柱中悬浮沉积物的量 (克/厘米²);

s_i ——悬浮沉积物中钚的浓度 (毫微微居里/克);

D_i ——沉积于湖表面上的钚 (毫微微居里/厘米²·月);

N ——新悬浮物质的输入率 (克/厘米²·月);

R ——在 P 中沉积物的再悬浮率 (克/厘米²·月);

t ——时间 (月);

$C_{s,01}$ ——在水柱的溶液中钚的浓度 (毫微微居里/厘米³);

$C_{s,u}$ ——水柱的悬浮物中钚的浓度 (毫微微居里/厘米³)。

因此:

$$\frac{T_i}{Z} = C_{s,01} + C_{s,u} \quad (2)$$

由 K_D 的定义得出:

$$C_{s,u} = \frac{K_D \cdot S}{Z} \cdot C_{s,01} \quad (3)$$

代入上式得:

$$T_i = Z C_{s,01} \left(1 + \frac{K_D \cdot S}{Z} \right) \quad (4)$$

重新排列得

$$C_{s,01} = \frac{T_i}{Z} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{K_D \cdot S}{Z} \right)} \quad (5)$$

代入 (1) 式得

$$\Delta C_{i,01} = \frac{1}{Z \left(1 + \frac{K_D \cdot S}{Z} \right)} [D_i + R p_i - (R + N) s_i] \Delta t \quad (6)$$

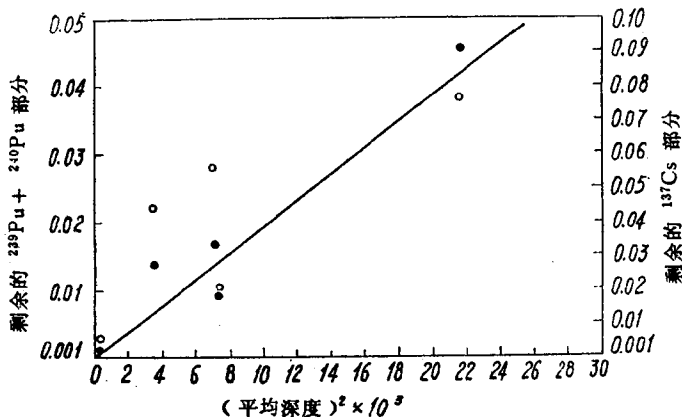


图4 大湖表层水中 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 和 ^{137}Cs 的剩余沉降物的放射性与湖深度的关系

○ ^{239}Pu 、 ^{240}Pu ; ● ^{137}Cs 。

对于5号站实验观测的无沉积物悬浮, 高速率沉积与再悬浮的有限情况, 以及对于中间情况由(6)式计算出密执安湖中钚被溶解时间与浓度的依赖关系。变数值除 P 、 N 与 R 外都为实验数据。湖面上 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 的沉积量 D_i , 按HASL所测的^[24]取 ^{90}Sr 沉降量的0.017。利用下述的一些假设条件——(1)

可再悬浮沉积物的池子 P 为 $400 \text{ 毫克} \cdot \text{厘米}^{-2}$,

(2) 每年新沉积物输入 N 为 $40 \text{ 毫克} \cdot \text{厘米}^{-2}$, (3) 利用其 K_D 为 3×10^5 的悬浮沉积物的Fe-Mn氧化物相的吸附性质——控制钚在水与悬浮沉积物之间的分布。

在图5中表示出每年再悬浮的分数对密执安湖中被溶解的钚浓度的影响; 再悬浮部分的范围为再悬浮沉积池的0—25%。

假若再悬浮达到显著程度时, 可推得:

(1) 当可溶阴离子钚的新输入量高时, 因为在湖水与大的沉积物贮存器之间的分布使得转移到沉积物的初速很快。

(2) 当新的钚输入量低时, 水中可溶与悬浮钚的浓度受沉积物贮存器的再悬浮的控制, 而与新的钚放射性输入量的变化相对来说无关。

(3) 无更多的排放时, 当原始的沉积物贮存器被新的沉积物稀释并结合为一坚固的沉

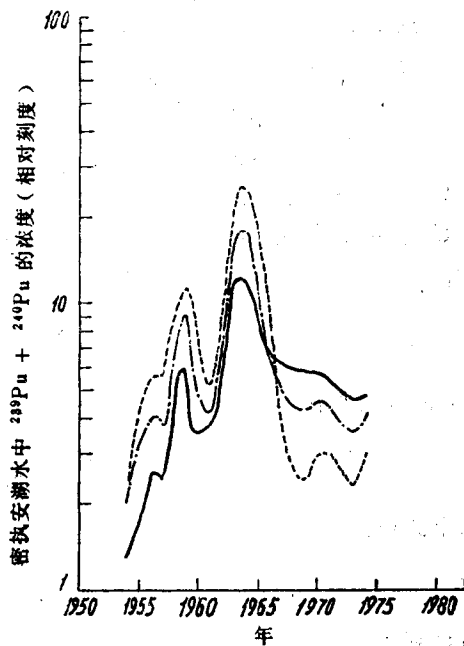


图5 密执安湖水中 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 浓度与沉积悬浮度的相互关系

再悬浮率 ——— 0 毫克/厘米²·年;
——— 25 毫克/厘米²·年; ——— 100 毫克/厘米²·年。

积物时,水中可溶钚与悬浮钚的浓度将慢慢降低。钚的各项来源最终是以侵蚀地表输入量的来源占优势,并(或)被底栖生物从沉积物中再迁移。

(4) 对于其它短的冲洗时间(5年左右)的湖,流入与流出钚量之间的差(为溶解与悬浮的钚)为控制湖水钚浓度的支配因素。

中间再悬浮情况的结果与参考文献[27-29]中所提的实验数据定性地一致。实验测定全湖范围内的基本参考 P 与 R 的平均值的附加试验尚在进行中。

四、总 结

^{239}Pu 、 ^{240}Pu 与 ^{241}Am 显示出与那些在密执安湖水中也是具有短暂停留时间的多数微量元素,在食物链中的行为有相同的基本趋势。

提出了关于四价氧化态可能为密执安湖水中沉降钚的主要化学状态的证据。

以简单的质量-作用模型可定量地介绍密执安湖水中 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 沉降的浓度与时间的相互关系。

五、讨 论

巴伯(D. E. Baber):Am、Pu和U的浓集因数的误差范围有多大?

沃尔格伦(M. A. Wahlgren): ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 的浓集因数都是以对每一营养层所分析的较早期研究结果为依据的。根据那些研究结果所得出的 ^{241}Am 和 ^{238}U 的浓集因数都列于表1。虽然在本研究工作中所用的样品数目很少,但从不同的年代和不同的湖的地区样品中得出一致的结果。在测定水中的 ^{241}Am 浓度时有较大的误差。

塞梅尔(G. A. Schmel):你说钚被浓集于细菌和浮游生物中。这是否能成为空中再悬浮钚的来源?换句话说,是否能从沾污的浮游生物以及从水的表面返回到空中去?我想,假若是这样的话,主要的机理会是由于产生薄雾和飞沫而造成的喷雾。是否进行过飞沫中钚的测量?

沃尔格伦(M. A. Wahlgren):目前由此机理而造成浓集于密执安湖的浮游生物和水中 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 的再悬浮不可能成为进入人体的重要途径。我们考虑到表面薄雾的一些研究和空气-水界面的有关研究,并且我们计算评价测量再悬浮的现实可能性。

参 考 文 献

- [1] WAHLGREN, M.A., MARSHALL, J.S., "The behaviour of plutonium and other long-lived radionuclides in Lake Michigan: I. Biological transport, seasonal cycling, and residence times in the water column", Impacts of Nuclear Releases into the Aquatic Environment (Proc. Symp. Otaaniemi, 1975), IAEA, Vienna (1975) 227.
- [2] EDGINGTON, D.N., ROBBINS, J.A., "The behaviour of plutonium and other long-lived radionuclides in Lake Michigan: II. Patterns of deposition in the sediments", Impacts of Nuclear Releases into the Aquatic Environment (Proc. Symp. Otaaniemi, 1975), IAEA, Vienna (1975) 245.