

天然锶系元素 化学与工艺概要

朱永瞻 编著

清华大学出版社

天然锕系元素 化学与工艺概要

朱永瞻 编著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书概述 4 种放射性天然锕系元素锕、钍、镤、铀的化学和工艺学。第 1 章绪论介绍它们在现代元素周期表中的位置、天然放射系及主要文献。以后几章分别介绍各元素的历史和现状、化学性质和放射性质、分离方法及应用等。重点是钍和铀这两个具有长半衰期的元素,包括资源和获取方法、钍的核能利用、铀的同位素分离浓缩等。

本书可用作核燃料循环和核化学化工有关专业研究生的教学参考书,也可供相关专业科学研究和工程技术人员阅读参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

天然锕系元素:化学与工艺概要/朱永贍编著. --北京:清华大学出版社,2014
ISBN 978-7-302-37586-9

I. ①天… II. ①朱… III. ①锕系元素—介绍 IV. ①O614.35

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 186694 号

责任编辑:柳 萍 洪 英

封面设计:常雪影

责任校对:王淑云

责任印制:宋 林

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

邮 编:100084

社总机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:三河市中晟雅豪印务有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:165mm×240mm

印 张:9.5

字 数:145 千字

版 次:2014 年 11 月第 1 版

印 次:2014 年 11 月第 1 次印刷

印 数:1~2000

定 价:36.00 元

产品编号:059211-01

前言

PREFACE

天然锕系元素在 20 世纪科技发展中扮演着重要角色。19 世纪和 20 世纪之交,在天然锕系元素铀和钍中发现了放射性,使人类对物质世界的认识踏上了一个新台阶。20 世纪 30 年代末到 40 年代初发现和研究铀核裂变现象,开启了人类利用核裂变能的新纪元。当前世界大规模核能利用均以铀为物质基础。作者在多年教学和科学实验研究中不同程度地接触到锕、钍、镤、铀这 4 种天然放射性锕系元素,感到掌握一些天然锕系元素的基本知识对核化学化工领域的科技人员是有用和必要的,因而查阅文献书籍,选取材料,结合个人的体会和认识,经过几年时间编写成此书。

本书扼要地介绍锕、钍、镤、铀 4 种锕系元素的历史和现状、化学性质、放射性质、提取与获得、纯化与分离以及在核能领域的利用等。

本书可作为核燃料循环与材料、核化学化工专业研究生的教学参考书,也可供进入此学科领域的科技人员阅读参考,希望能对他们有所裨益。书中缺点、错误在所难免,望批评指正。

本书的出版得到清华大学核能与新能源研究院领导的大力支持,核化学工艺研究室安排人力把手稿转换成电子文稿,副研究员何千舸博士协助进行仔细的编排、校对、修改、制图并完成最后的文稿,在此表示衷心的感谢!

朱永贍

2014 年 5 月

目录

CONTENTS

第 1 章 绪论	1
第 2 章 钒	10
2.1 钒的发现	10
2.2 钒的同位素	11
2.3 钒的一般性质	13
2.4 钒的提取和制备	14
2.5 钒的常用分离方法	19
2.6 钒的应用	23
2.7 钒中钒-227 的去除	25
第 3 章 钍	28
3.1 钍的发现和历史	28
3.2 钍在自然界的存在及钍资源	30
3.3 钍的同位素	31
3.4 钍的放射性	33
3.5 钍的化学性质	34
3.6 钍的溶剂萃取	37
3.7 钍的获得	42
3.8 钍的核能利用	44
3.9 钍基核燃料的制造	57
3.10 钍和钍基辐照核燃料后处理	62

第 4 章 镨	72
4.1 镨的发现和历史	72
4.2 镨的同位素	74
4.3 镨的一般化学性质	75
4.4 天然镨-231 的提取和获得	78
4.5 辐照钍燃料中镨的分离提取	80
第 5 章 铀	85
5.1 铀的发现和历史	85
5.2 铀的同位素	89
5.3 铀的放射性	91
5.4 天然铀的放射性	92
5.5 铀资源	94
5.6 从铀矿石和其他资源中提取铀	96
5.7 金属铀	107
5.8 铀的化合物	110
5.9 水溶液中的铀离子	123
5.10 有机溶剂中的铀化合物	126
5.11 铀同位素分离(^{235}U 浓缩)	130

第 1 章

绪 论

本书介绍的是锕、钍、镤、铀 4 种天然锕系元素的一些基本知识。这些元素是原子序数为 89~103 的 15 种锕系元素中最前面的 4 个成员。在 1944 年 G. T. Seaborg 提出锕系元素概念之前,它们在元素周期表中被放在第七周期Ⅲ B 族、Ⅳ B 族、Ⅴ B 族、Ⅵ B 族的位置,分别处于第六周期 d 区元素镧、铈、铕、钆之下。它们之间确实有相似之处,特别是化合物中的价态。从 1940 年开始,用中子或加速器产生的带电粒子轰击重核引发人工核反应生成了铀后元素(transuranium element,又称超铀元素): 93 号元素镎(1940),94 号元素钚(1940—1941),95 号元素镅(1944—1945),96 号元素锔(1944),97 号元素锫(1949),98 号元素锿(1950)。到 1961 年人工合成了直到 103 号元素的全部锕系元素。1969 年至今,又陆续合成了由 104~118 号的锕系后元素(transactinide element)(到 2013 年,其中 4 个尚未经国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)确认)。

在研究铀后元素镎、钚、镅、锔的化学性质之后,发现不可能将它们安排在周期表中Ⅶ B 族、Ⅷ B 族等位置,而镅、锔的化学性质和 4f 区镧系元素越来越接近。Seaborg 于 1944 年提出锕系元素假说: 在锕之后,由于 14 个电子在 5f 轨道的逐个填入,形成了从锕开始到 103 号元素为止的锕系元素(5f 区元素)。5f 区元素和 4f 区元素的主要差别在于原子序数低于 94 的元素的原子和离子中的 5f 电子轨道较为扩展和弥散,处于此轨道的电子是非局域化(delocalized)的,且 6s 和 6p 轨道对 5f 轨道屏蔽作用较弱,易参加化学反应。这些元素具有多种化合价态。到镅以上的元素,5f 电子局域化了,化学行为才与镧系元素相近。

原子电子构造的信息可以从原子发射光谱、X 射线光电子光谱、电子顺磁共振、电子转移光谱、晶体结构数据等手段获得。研究表明,在镧系中,从铈($Z=58$)到镱($Z=71$)电子逐个加入 4f 电子层;在锕系中,从钍($Z=90$)到镅($Z=103$)电子逐个加入 5f 电子层,但规律性不如镧系,特别是钍原子中并没有 5f 电子。f 区元素电子构型见表 1-1。现代元素周期表见图 1-1。

图 1-1 中,带“*”的元素是 2013 年时已经报告被合成发现并被其他单位或方法验证过,但尚未被国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)正式承认者,命名为临时的。待发现的元素用括号示出。

“锕系元素”概念的提出已 70 年,锕系元素和锕系后元素化学取得了巨大进展。除了科学上的意义外,它还为解决人类迫切的技术和环境问题提供了科学基础,如利用核反应堆发电,核武器生产及拆除,核废物处理和贮存,冷战时期核材料生产场所的退役清理等。

锕系元素(和锕系后元素)全部是放射性元素,即各元素的所有同位素都是放射性的,不存在稳定同位素。放射性是某些原子核自发放出粒子(α 、 β 或少见的 p、重粒子)或放出 γ 射线,或俘获壳层电子发出 X 射线或自发裂变的性质。迄今已知 118 种元素中,仅 81 种元素有稳定同位素,其中最重的是铋 Bi($Z=83$)。而已发现的 3000 种核素中,只有 250 多种是稳定的(Wikipedia, 2013)。

锕系元素的前 4 位成员锕、钍、镤、铀有天然存在的放射性同位素,故是天然的锕系元素。与地球年龄相比,它们的母核 ^{232}Th 、 ^{235}U 和 ^{238}U 衰变的半衰期足够长,现仍然在自然界中存在。它们分别是 3 种天然放射性衰变系的起始核素,即钍系($4n$ 系,从 ^{232}Th 开始)、铀系($4n+2$ 系,从 ^{238}U 开始)和锕-铀系($4n+3$ 系,从 ^{235}U 开始)。

放射性核素是不稳定的,它们经过一次或多次衰变(decay)直到稳定核为止。放射性衰变是一个统计过程,每个放射性核素有其特征的衰变概率。对某个放射性核素来说,单位时间衰变的原子核数 $-dN/dt$ 与此时存在的原子核数 N 成正比:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

式中, λ 为放射性衰变的概率,称为衰变常数。在时间 0 到 t 内对上式积分,

18																	
2																	
He																	
10																	
Ne																	
18																	
Ar																	
36																	
Kr																	
54																	
Xe																	
86																	
Rn																	
118*																	
Uuo																	
17																	
F																	
8																	
O																	
16																	
S																	
Cl																	
7																	
N																	
15																	
P																	
14																	
Si																	
13																	
Al																	
5																	
B																	
C																	
6																	
Ge																	
32																	
Ga																	
31																	
Zn																	
30																	
Cu																	
29																	
Ni																	
28																	
Co																	
27																	
Fe																	
26																	
Mn																	
25																	
Cr																	
24																	
V																	
23																	
Ti																	
22																	
Zr																	
40																	
Nb																	
41																	
Mo																	
42																	
Tc																	
43																	
Ru																	
44																	
Rh																	
45																	
Pd																	
46																	
Ag																	
47																	
Cd																	
48																	
In																	
49																	
Sn																	
50																	
Sb																	
51																	
Te																	
52																	
I																	
53																	
Br																	
35																	
Se																	
34																	
As																	
33																	
Po																	
84																	
Bi																	
83																	
Pb																	
82																	
Tl																	
81																	
Hg																	
80																	
Au																	
79																	
Pt																	
78																	
Ir																	
77																	
Os																	
76																	
Re																	
75																	
W																	
74																	
Ta																	
73																	
Hf																	
72																	
La																	
57																	
Ba																	
56																	
Sr																	
39																	
Y																	
38																	
Ca																	
20																	
Sc																	
21																	
Ti																	
22																	
V																	
23																	
Cr																	
24																	
Mn																	
25																	
Fe																	
26																	
Co																	
27																	
Ni																	
28																	
Cu																	
29																	
Zn																	
30																	
Ga																	
31																	
Ge																	
32																	
As																	
33																	
Se																	
34																	
Br																	
35																	
Kr																	
36																	
Ar																	
17																	
Cl																	
16																	
S																	
15																	
P																	
14																	
Si																	
13																	
Al																	
5																	
B																	
C																	
6																	
Ge																	
32																	
Ga																	
31																	
Zn																	
30																	
Cu																	
29																	
Ni																	
28																	
Co																	
27																	
Fe																	
26																	
Mn																	
25																	
Cr																	
24																	
V																	
23																	
Ti																	
22																	
Zr																	
40																	
Nb																	
41																	
Mo																	
42																	
Tc																	
43																	
Ru																	
44																	
Rh																	
45																	
Pd																	
46																	
Ag																	
47																	
Cd																	
48																	
In																	
49																	
Sn																	
50																	
Sb																	
51																	
Te																	
52																	
I																	
53																	
Br																	
35																	
Se																	
34																	
As																	
33																	
Po																	
84																	
Bi																	
83																	
Pb																	
82																	
Tl																	
81																	
Hg																	
80																	
Au																	
79																	
Pt																	
78																	
Ir																	
77																	
Os																	
76																	
Re																	
75																	
W																	
74																	
Ta																	
73																	
Hf																	
72																	
La																	
57																	
Ba																	
56																	
Sr																	
39																	
Y																	
38																	
Ca																	
20																	
Sc																	
21																	
Ti																	
22																	
V																	
23																	
Cr																	
24																	
Mn																	
25																	
Fe																	
26																	
Co																	
27																	
Ni																	
28																	
Cu																	
29																	
Zn																	
30																	
Ga																	
31																	
Ge																	
32																	
As																	
33																	
Se																	
34																	
Br																	
35																	
Kr																	
36																	
Ar																	
17																	
Cl																	
16																	
S																	
15																	
P																	
14																	
Si																	
13																	
Al																	
5																	
B																	
C																	
6																	
Ge																	
32																	
Ga																	
31																	
Zn																	
30																	
Cu																	
29																	
Ni																	
28																	
Co																	
27																	
Fe																	
26																	
Mn																	
25																	
Cr																	
24																	
V																	
23																	
Ti																	
22																	
Zr																	
40																	
Nb																	
41																	
Mo																	
42																	
Tc																	
43																	
Ru																	
44																	
Rh																	
45																	
Pd																	
46																	
Ag																	
47																	
Cd																	
48																	
In																	
49																	
Sn																	
50																	
Sb																	
51																	
Te																	
52																	
I																	
53																	
Br																	
35																	
Se																	
34																	
As																	
33																	
Po																	
84																	
Bi																	
83																	
Pb																	
82																	
Tl																	
81																	
Hg																	
80																	
Au																	
79																	
Pt																	
78																	
Ir																	
77																	
Os																	
76																	
Re																	
75																	
W																	
74																	
Ta																	
73																	
Hf																	
72																	
La																	
57																	
Ba																	
56																	
Sr																	
39																	
Y																	
38																	
Ca																	
20																	
Sc																	
21																	
Ti																	
22																	
V																	
23																	
Cr																	
24																	
Mn																	
25																	
Fe																	
26																	
Co																	
27																	
Ni																	
28																	
Cu																	
29																	
Zn																	
30																	
Ga																	
31																	
Ge																	
32																	
As																	
33																	
Se																	
34																	
Br																	
35																	
Kr																	
36																	
Ar																	
17																	
Cl																	
16																	
S																	
15																	
P																	
14																	
Si																	
13																	
Al																	
5																	
B																	
C																	
6																	
Ge																	
32																	
Ga																	
31																	
Zn																	
30																	
Cu																	
29																	
Ni																	
28																	
Co																	
27																	
Fe																	
26																	
Mn																	
25																	
Cr																	
24																	
V																	
23																	
Ti																	
22																	
Zr																	
40																	
Nb																	
41																	
Mo																	
42																	
Tc																	
43																	
Ru																	
44																	
Rh																	
45																	
Pd																	
46																	
Ag																	
47																	
Cd																	
48																	
In																	
49																	
Sn																	
50																	
Sb																	
51																	
Te																	
52																	
I																	
53																	
Br																	
35																	
Se																	
34																	
As																	
33																	
Po																	
84																	
Bi																	
83																	
Pb																	
82																	
Tl																	
81																	
Hg																	
80																	
Au																	
79																	
Pt																	
78																	
Ir																	
77																	
Os																	
76																	
Re																	
75																	
W																	
74																	
Ta																	
73																	
Hf																	
72																	
La																	
57																	
Ba																	
56																	
Sr																	
39																	
Y																	
38																	
Ca																	
20																	
Sc																	
21																	
Ti																	
22																	
V																	
23																	
Cr																	
24																	
Mn																	
25																	
Fe																	
26																	
Co																	
27																	
Ni																	
28																	
Cu																	
29																	
Zn																	
30																	
Ga																	
31																	
Ge																	
32																	
As																	
33																	
Se																	
34																	
Br																	
35																	
Kr																	
36																	
Ar																	
17																	
Cl																	
16																	
S																	
15																	
P																	
14																	
Si																	
13																	
Al																	
5																	
B																	
C																	
6																	
Ge																	
32																	
Ga																	
31																	
Zn																	
30																	
Cu																	
29																	
Ni																	
28																	
Co																	
27																	
Fe																	
26																	
Mn																	
25																	
Cr																	
24																	
V																	
23																	
Ti																	
22																	
Zr																	
40																	
Nb																	
41																	
Mo																	
42																	
Tc																	
43																	
Ru																	
44																	
Rh																	
45																	
Pd																	
46																	
Ag																	
47																	
Cd																	
48																	
In																	
49																	
Sn																	
50																	
Sb																	
51																	
Te																	
52																	
I																	
53																	
Br																	
35																	
Se																	
34																	
As																	
33																	
Po																	
84																	
Bi																	
83																	
Pb																	
82																	
Tl																	
81																	
Hg																	
80																	
Au																	
79																	
Pt																	
78																	
Ir																	
77																	
Os																	
76																	
Re																	
75																	
W																	
74																	
Ta																	
73																	
Hf																	
72																	
La																	
57																	
Ba																	
56																	
Sr																	
39																	
Y																	
38																	
Ca																	
20																	
Sc																	
21																	
Ti																	
22																	
V																	
23																	
Cr																	
24																	
Mn																	
25																	
Fe																	
26																	
Co																	
27																	
Ni																	
28																	
Cu																	
29																	
Zn																	
30																	
Ga																	
31																	
Ge																	
32																	
As																	
33																	
Se																	
34																	
Br																	
35																	
Kr																	
36																	
Ar																	
17																	
Cl																	
16																	
S																	
15																	
P																	
14																	
Si																	
13																	
Al																	
5																	
B																	
C																	
6																	
Ge																	
32																	
Ga																	
31																	
Zn																	
30																	
Cu																	
29																	
Ni																	
28																	
Co																	
27																	
Fe																	
26																	
Mn																	
25																	
Cr																	
24																	
V																	
23																	
Ti																	
22																	
Zr																	
40																	
Nb																	
41																	
Mo																	
42																	
Tc																	
43																	
Ru																	
44																	
Rh																	
45																	
Pd																	
46																	
Ag																	
47																	
Cd																	
48																	
In																	
49																	
Sn																	
50																	
Sb																	
51																	
Te																	
52																	
I																	
53																	
Br																	
35																	
Se																	
34																	
As																	
33																	
Po																	
84																	
Bi																	
83																	
Pb																	
82																	
Tl																	
81																	
Hg																	
80																	
Au																	
79																	
Pt																	
78																	
Ir																	
77																	
Os																	
76																	
Re																	
75																	
W																	
74																	
Ta																	
73																	
Hf																	
72																	
La																	
57																	
Ba																	
56																	
Sr																	
39																	
Y																	
38																	
Ca																	
20																	
Sc																	
21																	
Ti																	
22																	
V																	
23																	
Cr																	
24																	
Mn																	
25																	
Fe																	
26																	
Co																	
27																	
Ni																	
28																	
Cu																	
29																	
Zn																	
30																	
Ga																	
31																	
Ge																	
32																	
As																	
33																	
Se																	
34																	
Br																	
35																	

铜系元素													
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
钢系元素													
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
超钢系元素													
(122)	(123)	(124)	(125)	(126)									(153)

图 1-1 现代元素周期表
引自：Chem. Ans. 3rd ed. 2006, p2, 用 Wikipedia 2013 年的材料进行修改补充。

表 1-1 f 区元素原子和离子的电子构型

铜系				铜系						
元素	气态原子	M ³⁺ (g)	M ³⁺ (aq)	元素	气态原子	M ⁺ (g)	M ²⁺ (g)	M ³⁺ (g)	M ³⁺ (aq)	M ⁴⁺ (g)
La	5d6s ²			Ac	6d7s ²	7s ²	7s			
Ce	4f5d6s ²	4f	4f	Th	6d ² 7s ²	6d7s ²	5f6d	5f		
Pr	4f ³ 6s ²	4f ²	4f ²	Pa	5f ² 6d7s ²	5f ² 7s ²	5f ² 6d	5f ²		(5f)
Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ³	4f ³	U	5f ³ 6d7s ²	5f ³ 7s ²		5f ³	5f ³	5f ²
Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	4f ⁴	Np	5f ⁴ 6d7s ²			5f ⁴	5f ⁴	(5f ³)
Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	4f ⁵	Pu	5f ⁶ 7s ²	5f ⁶ 7s	5f ⁶	5f ⁵	5f ⁵	(5f ⁴)
Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	4f ⁶	Am	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 7s	5f ⁷	5f ⁶	5f ⁶	(5f ⁵)
Gd	4f ⁷ 5d6s ²	4f ⁷	4f ⁷	Cm	5f ⁷ 6d7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁸	5f ⁷	5f ⁷	(5f ⁶)
Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	4f ⁸	Bk	5f ⁹ 7s ²	5f ⁹ 7s	5f ⁹	5f ⁸	5f ⁸	(5f ⁷)
Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	4f ⁹	Cf	5f ¹⁰ 7s ²	5f ¹⁰ 7s	5f ¹⁰	5f ⁹	5f ⁹	(5f ⁸)
Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	4f ¹⁰	Es	5f ¹¹ 7s ²	5f ¹¹ 7s	5f ¹¹	5f ¹⁰	5f ¹⁰	(5f ⁹)
Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	4f ¹¹	Fm	5f ¹² 7s ²			5f ¹¹	5f ¹¹	(5f ¹⁰)
Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	4f ¹²	Md	5f ¹³ 7s ²			5f ¹²	5f ¹²	(5f ¹¹)
Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	4f ¹³	No	5f ¹⁴ 7s ²		(5f ¹⁴)	5f ¹³	5f ¹³	(5f ¹²)
Lu	4f ¹⁴ 5d6s ²	4f ¹⁴	4f ¹⁴	Lr	5f ¹⁴ 6d7s ² 或 5f ¹⁴ 7s ² 7p			5f ¹⁴	5f ¹⁴	(5f ¹³)

引自：Chem. Ans. 3rd ed. 2006, p1772, Tab 15.3.

得到

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

即放射性核素的衰变服从指数衰减规律。放射性核的数目衰减一半所需要的时间称为该核素的半衰期(half-life),用 $T_{1/2}$ 表示,显然:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \approx \frac{0.693}{\lambda}$$

半衰期,加上放出粒子和/或射线的类型和能量,可用来表征核素的放射性质。

单位时间内衰变掉的放射性核的数目称为放射性活度,简称活度(activity),常用 A 表示:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

式中, A_0 是 $t=0$ 时的放射性活度。放射性活度的 SI 单位是贝可,用 Bq 表示,1Bq 相当于每秒 1 次衰变:

$$1\text{Bq} = 1\text{s}^{-1}$$

1987 年以前是用居里(Ci)来表示放射性活度的。1Ci 近似地相当于 $1\text{g}^{226}\text{Ra}$ 的放射性活度。 $1\text{Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{Bq} = 37\text{GBq}$ 。其导出单位有毫居里(mCi)和微居里(μCi)。由于习惯和使用方便,居里及其导出单位并未完全停止使用。

放射性核素母体衰变成的子体核素也可以是放射性的,要衰变成第 2 代、第 3 代的子体。这些放射性子体一方面由母体生成,一方面又衰变成下一代子体,形成衰变链,直到稳定核素为止。在天然铀系元素和重核裂变反应初级产物中都存在这种衰变链。3 个天然放射性衰变系,分别从 ^{232}Th 、 ^{238}U 、 ^{235}U 开始,终结于 ^{208}Pb 、 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb ,见图 1-2~图 1-4。

在 3 个天然放射系中,由于原始母核的半衰期比各代放射性子体都长得多,放置足够长时间后(如寿命最长的子体半衰期的 10 倍),整个衰变链处于长期平衡状态,即母核以恒定的速度衰变,各代放射性子体核的生成速度与裂变速度相等,且等于母体的衰变速度,也就是说各个放射性子体的活度都等于母体核的活度,而它们存在的原子核数则与其半衰期成正比。因此,一些较长寿命的子体,如 ^{231}Pa 、 ^{230}Th 、 ^{234}U 、 ^{226}Ra 以较大的量存在,而很短

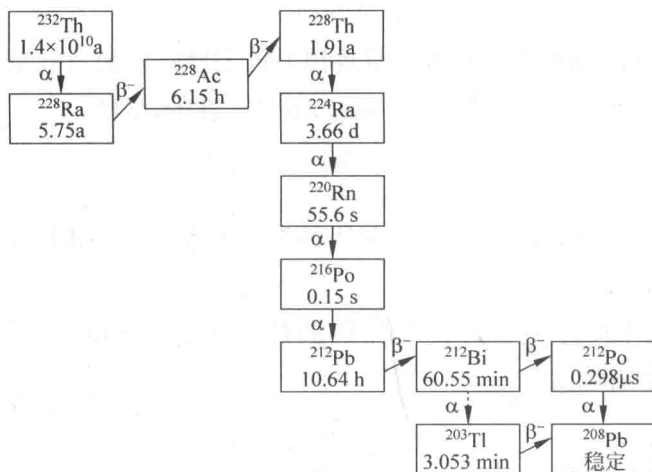


图 1-2 钍系(4n 系)

引自: Chem. Ans. 3rd ed. 2006, p23.

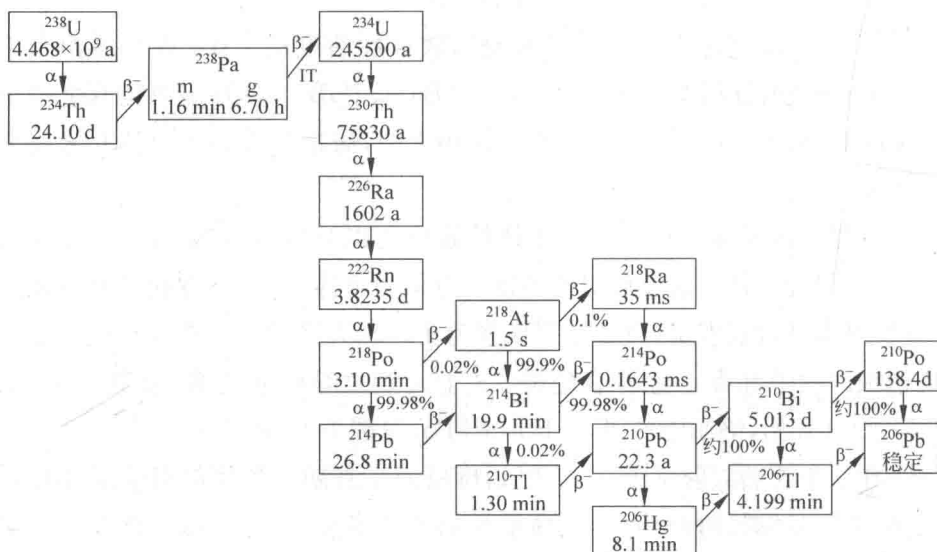
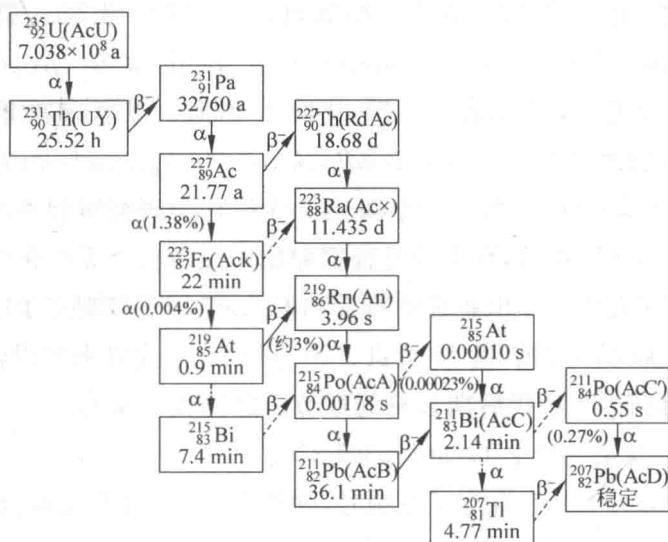


图 1-3 铀系(4n+2 系)

引自: Wikipedia, 2013. 稍有删减, 本图为自制。

图 1-4 锕铀系($4n+3$ 系)引自: Chem. Ans. 3rd ed. 2006, p21.

寿命子体的量是微乎其微的。

本书向读者介绍锕、钍、镤、铀 4 种天然放射性锕系元素的历史和现状、化学和放射性质、工艺学、应用等方面的基本知识。辐照铀燃料的化学后处理因其内容广、发展快,牵涉到多个铀后元素和裂变产物元素,足以写一部专著,本书未包括此部分内容。

本书的主要参考资料如下。

(1) *The Chemistry of The Actinide Elements*, 第 1 版, J. T. Katz, G. T. Seaborg 著, 1957 年出版 (Methuen); 第 2 版, J. T. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss 编, 共 2 卷, 1986 年出版 (Chapman & Hall); 第 3 版, 改名为 *The Chemistry of The Actinide and Transactinide Elements*, L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger 编, 共 5 卷, 2006 年出版 (Springer), 2008 年校正重印。参考了第 2 版和第 3 版的前 5 章——绪论、锕、钍、镤、铀。选择一些对核化学化工科技人员适用的部分写入本书, 深入的化学内容并未涉及, 有兴趣者可查阅原书。本书中引用时简写为: Chem. Ans. 2nd (或 3rd) ed. 1986 (或 2006)。

(2) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 第 8 版补编中有关

元素的分卷。该手册是完备的大型无机化学手册(德文)。第1版原名 *Handbuch der Theoretischen Chemie*, 由德国化学家 Leopold Gmelin (1788—1853) 主编, 共3卷, 1817—1819年出版。以后多次重版、改名。1922年第8版改名为 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 1946年成立的 Marx-Planck 学会下属 Gmelin 无机化学研究所和德国化学会共同负责编辑第8版补编, 其宗旨是根据原始文献对整个无机化学及其有关领域的全部研究成果作出系统的概括和汇总, 并用现代观点予以评价。到1989年已出版470多册, 约15万页。20世纪70年代以来加用英文写标题及内容, 20世纪70年代后期起有的章节已经用英文来写。以上情况参看《中国大百科全书》, 化学1, 1989, p369-370。

该手册对每个元素规定了系统号, 除稀有气体、镧系元素、超铀元素每族一个系统号外, 其他元素各有一个系统号, 锕为40, 钍为44, 镤为51, 铀为55。在第8版中, 锕有补编1卷(1981), 钍有补编4卷, 共21册(1979—1997), 镤有补编2卷(1977), 铀有补编4卷, 共32册(1979—1996)。详情可查 Chem. Ans. 3rd ed. 2006, vol. 1, 锕、钍、镤、铀各章后面 References 中 Gmelin 条。

Gmelin 手册第8版补编锕、钍、镤、铀各卷中的一小部分, 现存于清华大学核研院201室资料室, 是德国 Cornelius Keller 教授在1990年前后友情赠予的清样本。本书中引用时简写为: Gmelin (8th ed.), 元素名, 卷号(年份)。

(3)《核化学工程》, 原名 *Nuclear Chemical Engineering*, 2nd ed. M. Benedict, T. H. Pigford, H. W. Levi 著, McGraw-Hill, 1981。汪德熙等译, 原子能出版社, 1988。参看书中第5章铀、第6章钍、第12章稳定同位素分离及第14章铀同位素分离。本书中引用时简写为:《核化学工程》, 汪德熙等译, 原子能出版社, 1988。

(4)《铀化学》, 原名 *The Chemistry of Uranium, including its Application in Nuclear Technology*, E. H. P. Cordfunke 著,《铀化学》翻译组译, 原子能出版社, 1977。

(5)《核燃料化学工艺学》, 吴华武编, 原子能出版社, 1989。参看书中第4章核燃料的提取与纯化。

(6)《溶剂萃取手册》, 汪家鼎, 陈家镛主编, 化学工业出版社, 2001。

参看第 13 章从矿石中提取及分离铀、钍,第 14 章关于钍辐照核燃料的部分。

(7)《同位素分离》,肖啸菴主编,原子能出版社,1999。参看有关铀同位素分离部分。

(8) *Thorium Fuel Cycle—Potential Benefits and Challenges*, IAEA TECDOC-1450, 2005。本书中引用时简写为: IAEA-TECDOC-1450。

其他引用材料在书中分别列出,在此不列举。

2.1 钢的发现

1899 年,在 Curie 夫妇手下工作的法国化学家 A. L. Debierne(1874—1949)宣称在沥青铀矿残渣中发现了一种新的放射性元素,化学行为(主要是沉淀行为)与钍相近,放射性比强度是钍的 10^5 倍。次年他宣布此物质并非在所有化学反应中与钍相似,而是与镭相似。因为已知镭只有很弱的放射性,又因此物质行为与钍和镭显然不同,Debierne 声称他发现了一种新元素,命名为 actinium。actinium 由希腊文 aktis、aktinos 而来,意为射线。

Debierne 对于新元素发明权的声明当时被接受了,但根据现在的认识,Debierne 的似钍样品中是否含有钢值得怀疑。他得到的样品中主要的放射性组分可能是 ^{230}Th 和 ^{227}Th ,而 ^{227}Ac 只放出软 β 射线,是较难探测到的。

1902 年德国化学家 F. O. Giesel(1852—1927)在沥青铀矿残渣中发现一种与草酸轻稀土发生共沉淀的放射性物质,分级结晶时在镭组分中浓集。它放出放射性气体,行为与此前不久发现的钍射气和镭射气相似。1904 年,他根据新物质的独特性质,认为可确定是一种新元素,并命名为 emanium。此时,Debierne 也改用钍族稀土来富集钢,并也证明它放出放射性气体。1904—1905 年间,经过国际比对,由于两种射气的衰变系数等都非常接近,认为 actinium 和 emanium 是同一元素,定名为 actinium,并确认 Debierne 为

发现者。因锕的化学行为最类似于镧,确定其在周期表中的位置应在第三族副族镧之下,原子序数为 89。对锕的发现者一直存在不同意见,Giesel 当时力争发明权未获成功。《Gmelin 无机化学手册》(第 8 版)的 Actinium, supplement vol. 1, p7-8 的 Table 1/2 中把²²⁷Ac 的发现者定为 Giesel。有关锕发现的争论可参看: Adloff J P. The centenary of controversial discovery: actinium. Radiochimica Acta, 2000, 88(3-4): 123-127。

20 世纪初是核科学和放射化学的黎明时期,很多基本规律都未被人们发现。锕在铀矿中含量极低,当时不可能取得可称量的纯物质来进行元素鉴定(如原子光谱、原子量测定),产生混淆可以理解。

2.2 锕的同位素

已经知道质量数从 206 到 236 的 31 种锕的同位素全部是放射性核素,其中 3 种具有实际的重要性,它们是²²⁷Ac、²²⁸Ac 和²²⁵Ac,它们的重要核性质见表 2-1。²²⁷Ac 是天然放射性衰变系锕铀($4n+3$)系的成员,²²⁸Ac 是天然放射性衰变系钍($4n$)系的成员,都是在自然界存在的天然放射性核素,见图 1-4 和图 1-2。²²⁵Ac 是人造放射性衰变系镭($4n+1$)系的成员,一般不认为它是天然存在的核素。

表 2-1 锕的重要同位素

质量数	半衰期	衰变类型	主要辐射/MeV	来源
227	21.772a	β^- 98.62% α 1.38%	α 4.950(47%) 4.938(40%) β^- 0.045 γ 0.086	天然
228	6.15h	β^-	β^- 2.18 γ 0.991	天然
225	10.0d	α	α 5.830(51%) 5.794(24%) γ 0.100(1.7%)	²²⁵ Ra 子体