

海水中人工放射性核素存在形式及研究方法*

徐明德 宋书林 高 艳

(国家海洋局第一海洋研究所)

海水中放射性核素的迁移变化规律在很大程度上取决于该元素或其化合物在海洋环境中的存在形式——简单的或是络合的离子,中性分子和悬浮颗粒。

海洋放射性的研究近几年来取得了很大进展,研究放射性物质对海洋环境的污染必须先弄清有关核素在海洋的分布情况,而这种分布与它们的存在形式也是紧密联系的。此外,测定海水中放射性核素含量之前对样品的富集,探讨海洋生物对某些核素的吸收,一般也都要对有关核的存在形式加以研究。

一、超稀释溶液中放射性核素的存在形式

放射性核素在海洋环境中的物理-化学状态有赖于它们进入海水的方式,并且与有机物、无机悬浮物对它们的吸附以及海洋生物对它们的富集有关。

所谓“物理状态”,是指元素或它们的化合物在海洋环境中的分散度(真溶液,胶体,固体等);“化学状态”是指元素的化学结合方式(分子,原子,离子和其结晶等)。但一般统称“物理-化学状态”。多数研究“状态”的学者只将其分为简单的或络合的离子,中性分子,胶体及悬浮物几种形式(见表)。

在溶液高度稀释的情况下,海水的许多物理-化学参数(如引起等离子强度的盐分,氧化

还原电位,溶解氧饱和度以及特效吸附剂——无机和有机吸附剂的存在等)对元素分析方法提出了一些附加要求,其中有很多方法可以不同程度地测定放射性核素的状态。尤以模拟实验法为佳,它能可靠地弄清微量元素在一定海水参数范围内的相态和价态,有时在此基础上,从离子与水的相互作用考虑它的存在形式。

当研究放射性核素在海水中的存在形式时,放射性胶体以及生物的活动占有很重要的地位。

1. 放射性胶体 И. А. Скульский 指出,当溶液中的元素处在超低浓度状态时,它们的一些性质就和一般情况有很大差别,放射性核素尤为突出,它通常是以胶体形态存在。胶体的显著特点之一是吸附作用,其对溶液中放射性核素的存在形式和行为有很大的影响,这是精细地研究它的原因之一。低浓度的放射性核素在实验条件下转变成胶体,其吸附规律特别复杂。各种放射性核素的难溶化合物和其它阴离子(包括有机物)都能够形成胶体。

在超低浓度情况下,对研究水解元素的放射性吸附时出现的一些现象难以解释,例如,各元素的同位素都有一个特征pH范围,即在这个pH下,弱阳离子交换吸附剂上的吸附作

* 赵德兴、马树森等同志对本文提出了宝贵意见,特此致谢。

表 海水中元素的可能形式

元素存在状态	真溶液	胶体	悬浮物	生物
形式	简单离子、络合离子,中性分子	(带电或中性的)真胶体和假胶体	陆源粒子、水生生物代谢产物及尸体	浮游生物,细菌等
粒子大小(微米)	$<10^{-3}$	$10^{-3}-10^{-1}$	$10^{-1}-10^2$	$\geq 10^{-1}-10^2$

用最大。在很多情况下，溶液中微量放射性元素的胶体形成达 90—100%。同时还发现，在不溶的非离子交换剂中的吸附作用更加厉害，甚至在 pH 相同时，电荷多的正离子比电荷少的放射性核素的吸附作用弱得多。还可看出，当水解形成胶体时，吸附作用有时增强。这可能是，由于水解导致了在中心阳离子周围形成很多含大量羟基的负电荷络合物；此外，单位正电荷上络合的金属原子数目也增加了。当非离子交换吸附时，吸附剂表面上的原子与羟基间形成的氢键起着重要作用。水合氢离子聚合物上每个正电荷所吸附的放射性核素原子，在静电吸附情况下增加。由于水解聚合作用，放射性同位素能转变成胶体形式并具有高度吸附的特征。

用研究放射性胶体的新方法——“子体原子”法可证实以上结论。例如，在 $^{144}\text{Ce}^{4+}$ 和 $^{143}\text{Ce}^{3+}$ 离子强烈水解的 pH 下研究它们的状态。在 pH 为 2 时，微量的 $^{144}\text{Ce}^{3+}$ 和它的子体 $^{144}\text{Pr}^{3+}$ 的吸附作用相同，在氟塑料-4 上吸附较少，此时水解离子份额极小。在 90°C 时向溶液中加入氧化剂，再停止加热 90 分钟以便使半衰期为 17.5 分钟的 ^{144}Pr 聚积。此时将放射性同位素的可吸附性作为时间的函数制成图 1。其中 K_a 为吸附系数（毫克/厘米²）； R 为聚积

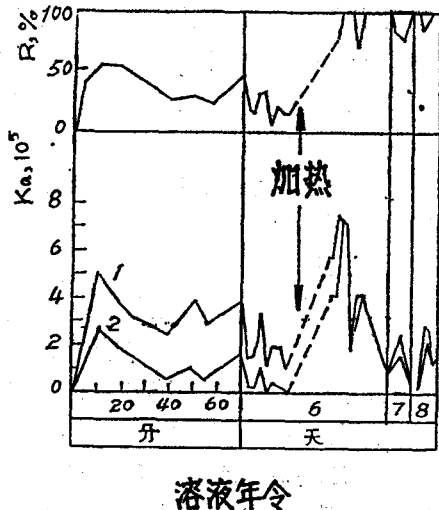


图 1 $^{144}\text{Ce}^{4+}$ (1) 及 $^{144}\text{Pr}^{3+3+}$ (2) 在氟塑料-4 上的吸附和子体 $^{144}\text{Pr}^{3+3+}$ 在水解产物 $^{144}\text{Ce}^{4+}$ 相中的聚积

率；溶解年龄为 1 分钟；pH 2.0—2.2。 $^{144}\text{Ce}^{3+}$ 氧化为 $^{144}\text{Ce}^{4+}$ 后，在 $\text{pH} \geq 2$ 时强烈水解，此时吸附性有所增加。镨呈三价， $^{144}\text{Pr}^{3+}$ 能随时由 ^{144}Ce 形成，其聚积率 R 极小， R 值越大，由镨水解产物形成的微粒就越大。在微量放射性胶体中，加热可加速氢氧化物胶体的凝聚。

当然溶液中除了放射性胶体镨之外，还形成了放射性假胶体。加大量载体可能减小或防止放射性同位素离子在假胶体上的吸附。

上面的情况，不仅对水解时形成的放射性胶体，而且对别的难溶化合物，例如有机胶体，也是如此。И. А. Скульский 还在四苯硼钠溶液中研究了各种吸附剂对铯的吸附(图 2)，可以看出，表面越疏水，对 ^{137}Cs 的吸附越甚。

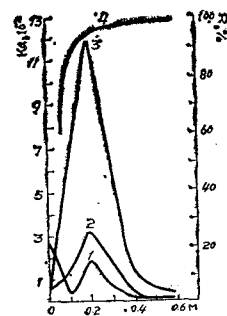


图 2 ^{137}Cs 在玻璃 1、聚乙烯 2 和氟塑料-4 上的吸附，以及 ^{137}Ba 在四苯硼钠 4 胶体相中的聚积率 (R)

总之，①可吸附性与 pH 关系曲线上的最大值由水解的不稳定产物决定；②可吸附性能使胶体微粒合并，使相应元素呈稳定的氢氧化物沉淀而使可吸附性减小；③可吸附性相当不稳定，与 pH 值，溶液的制备、储存过程，温度及其它电解质等有关；④吸附与沉淀之间有相似之处；⑤吸附的可逆程度可以从氢氧化物沉淀时的可逆程度这方面来研究。

2. 核素的物理-化学状态与生物活动的联系 放射性核素在海水中的状态不仅取决于元素的性质，而且还与周围介质有关。海水本身是一个极为复杂的体系，不仅包括已知的绝大多数元素，还包括生物，细菌，大量的有机物和悬浮物。海洋生物能够吸附、浓缩某些微量元素及其放射性同位素，使核素呈“活的”形式。例如，海洋生物吸收铁组成叶绿素和血红蛋白，吸收锌合成酶，吸收锰和钒就成为各种色素；浮游细菌能有效地吸收钴而成为维生素 B_{12} 。尽管这些元素的生理意义还不清楚，但生物能吸收这些金属，通过代谢，以有机物的形

式转移到海水中是十分明显的。Goldberg指出,海洋生物富集金属的能力一般取决于金属形成络合物的倾向;Bowen认为化学元素的共同物理-化学规律对活生物有很大意义。图3是B.H.Иванов在太平洋和大西洋的实验结果。

浮游生物对放射性元素的聚积值与鲜重的关系见图3。图中a、b和c是用新对虾属的某些种(Metapenaeus)富集 ^{65}Zn 、 ^{60}Co 和 ^{106}Ru 的情况。可以看出聚积系数与鲜重呈相反的关系。这些核素在短期内被吸附并富集在生物的表面。此外,Иванов还研究了 ^{54}Mn 和 ^{59}Fe ,

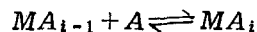
证明了这些核素多半是以离子或带弱电荷的水解缩合形式存在于海水中,如锰和钴在玻璃上的吸附比在氟塑料上强。多数核素的吸附活性未发现强烈的变化, ^{59}Fe 例外,可能大部分呈中性水解缩合状态。小哲水蚤(Nannocalanus minor)和丹氏厚壳水蚤(Scolecithrix danae)在新配制的溶液中,6小时内对 ^{59}Fe 的聚积系数达32,而15天则达348。 ^{106}Ru 也表现出类似的情况,并且浮游动物对它的聚积不仅与它的物理化学性质有关,也与其进入海水中的化学形式有关。如挪威磷虾(Meganctiphanes norvegica)聚积和排出 ^{106}Ru 的氯化物比它的亚硝酸酯-硝酸盐络合物要快。还应指出,当用大量浮游生物聚积它们时,吸附表面起的作用比较小。上述实验资料证明,生物活动对放射性核素物理化学过程影响的研究是不可缺少的。

将各实验加以比较,可以看出不论在实验室还是在天然条件下,核素的行为相当复杂,因而不论在物理化学过程还是在生物过程中,均会影响实验结果,故要尽量统一实验方法。

二、研究方法

1. 电迁移法 在电场中通过测定离子和带电粒子的迁移可以确定它们的电荷、有效半径、各络合物形成的平均浓度、形成物的作用等。

由于该法是根据溶液中元素在电场作用下其迁移速度和方向取决于离子的电荷数、符号及其大小的原理,因此,络合物形成、氧化还原过程、聚合作用、水解作用及胶体形成等引起液相中元素的任何变化均可影响到离子的力学性质。水解和络合作用是溶液中的突出特征,它们可能引起下列变化:



其中M为微量元素;A为羟基离子,络合剂或其它基团;i为平衡形式数量。上式可转化,使电场W中之M的平均速度 \bar{u} 与稳定常数 K_i 、

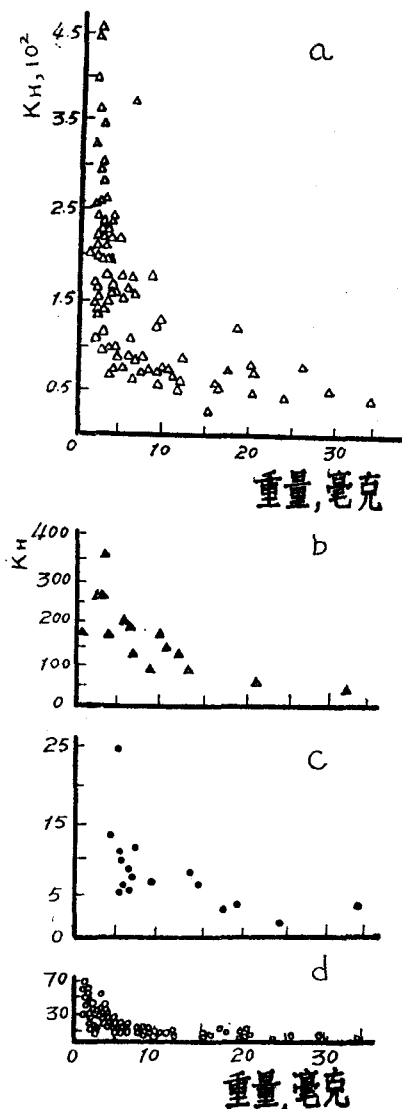


图3 ^{65}Zn (a,d), ^{60}Co (b)及 ^{106}Ru (c)的聚积系数与水生生物重量的关系

A的浓度以及*i*状态的迁移率 u_i 有以下关系:

$$\bar{u} = (u_K + \sum u_i K_i (A)^i) / (1 + \sum K_i (A)^i)$$

其中 u_K 为阳离子的分速度, 根据测量的离子迁移率由Stokes公式计算电荷 Z_i :

$$eZ_i = 6\pi r_i \eta$$

式中 r_i 为离子半径; η 为溶液粘度; e 为电子电荷。比较离子在相同条件下的迁移率, 实际上改变电荷而不改变半径, 根据 Z_0 和 u_0 可得到 Z_i :

$$Z_i = u_i / u_0 Z_0$$

本法必须在一切形式的离子间平衡速度大于迁移速度的条件下才成立, 否则外加电场会破坏溶液中的平衡。测定核素的络合物形成及氧化程度常用此法。

2. 离心法 在离心力作用下离子产生沉降, 此过程与离子大小、介质粘度和其它因素有关。沉降离子的有效半径 r 用下式计算:

$$r^2 = g\eta \ln \frac{x_2}{x_1} / 2(\rho - \rho_0)W\tau$$

其中 η 为液相粘度; g 为重力加速度; W 为转动角速度; τ 为时间; x_1 、 x_2 分别为自转动中心到悬浮体表面及离心管底的距离; ρ 、 ρ_0 分别为沉降离子和相应溶液的密度。该法由于必须先推算出沉降离子的密度(这是比较难的)而受到限制。此外还要计算出离心管壁因吸附放射性核素而造成的误差。然而用该法还是能提供很多有用的资料的。

3. 过滤法 这是一种简单的方法, 它仅用规格不同的滤器直接确定溶液中粒子的大小。长屋裕、中村清用本法对太平洋鹿岛滩近岸及一个外海站采集的样品详细地进行了研究, 得出了关于 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 及 ^{144}Ce 状态的可靠资料。

4. 超滤法 超滤法是在上法的基础上, 采用特殊方法使滤器上的压力增加或使滤器下的压力减小改进而成。常用乙酸戊酯胶质薄膜和玻璃纸作滤膜。这种方法直接确定溶液中存在的胶体微粒部分 x :

$$x = 1 - \frac{A_{\text{滤液}}}{A_{\text{溶液}}} 100\%$$

其中 $A_{\text{滤液}}$ 、 $A_{\text{溶液}}$ 分别为滤液和过滤之前溶液的比放射性。滤膜孔径不能再小(一般最小为0.1微米), 这是该法技术上的一个限制。为防止溶液和容器壁发生作用, 容器需用不锈钢、列普玻璃等惰性材料制成。

除以上几种经典方法外, Ю. В. Кузнецов还推荐用模拟法、间接法。

5. 模拟法 模拟法是在实验的条件下将放射性同位素加进海水中, 溶液放置一定时间(一般加进同位素的各种形式在体系中应能达到平衡), 再用各种方法研究体系中的同位素形式。该法能保证体系中同位素放射性测量的一定可靠性。在这里, 为了使加进海水中的同位素的物理-化学形式与它在天然条件下海水中真实的存在形式尽量相同, 就采用了通过浮游生物加进放射性同位素的方法。若直接加进, 就会不准确。如, 直接将钍的放射性同位素加入海水中来研究 ^{230}Th 的存在形式是不恰当的, 就以 ^{234}Th 模拟 ^{230}Th 的形式而加进海水。实验中加的是铀的可溶性盐, 使其逐渐生成 ^{234}Th 。这样, 铀的物理-化学状态(溶解的碳酸铀酰络合物)与海水中的铀的真实状态一致。Кузнецов已经证明, 由海水中 ^{238}U 衰变的 ^{234}Th 完全可以模拟 ^{230}Th 。

6. 间接法 如果不用上述诸法, 有时采用一系列措施, 也可得到放射性同位素在海水中存在状态的某些资料。①研究大洋水、悬浮体及表层沉积物中放射性同位素的空间分布; ②研究放射性同位素与悬浮体和沉积物的化学、粒度及矿物学组分的相互关系; ③用放射性同位素选择性的浸析研究它们在沉积物中迁移。

根据沉积物形成过程的物理-化学状况, 沉积物来源以及海底沉积物的深度、距岸远近等因素, 曾经得到关于同位素进入海洋中的一些形式。Greendal等用此法研究表明, 海水中大部分 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 是离子或溶解状态, 70%以上的 ^{144}Ce 呈微粒状。这与上述过滤法所得到的结论基本一致。