

关于海洋放射化学的研究

周仲怀 徐丽君

(中国科学院海洋研究所)

海洋放射化学是研究放射性核素(或元素)在海洋中变化规律的一门学科。它的主要内容是研究天然和人工放射性核素(或元素)及放射性示踪剂(也称示踪原子或示踪剂等)在海洋学中的应用。它的研究首先是从1908年发现海底沉积物中含有镭开始的。而海洋中人工放射性核素的研究,则开始于二十世纪四十年代。五十年代后,由于美、苏等国不断进行各种核试验,海洋受到放射性污染的严重威胁,引起了人们的重视,因而人工放射性核素的研究,得到了较快的发展。从六十年代以后,由于能源的需要,掀起了海水提铀的热潮,由此带动了海洋中低浓铀化学的研究,促进了海洋放射化学的发展。现就海洋放射化学的研究动态和发展方向作一论述。

一、关于天然放射性元素 (或核素)

海洋天然放射性元素化学的研究,虽有七十多年的历史,但发展较快的是在二十世纪六十年代后期,由于核探测技术的发展,出现了利用能谱技术测量铀、钍、镭等元素的同位素和其它核素,而尤其值得指出的是由于探索海洋中新的铀资源,开展了海水提铀的研究,使海洋中天然低浓铀化学得到了全面的发展(含铀的海洋地球化学、无机化学、分析化学和物理化学等方面),成为海洋放射化学的重要组成部分。与此同时,对另一些天然放射性核素铀、钍的子体核素也相继开展了研究,并使天然放射性核素的海洋地球化学得到了发展。天然放

射性元素(或核素)的发展概况和今后主要研究内容为:

(一) 海水中铀的富集及基础研究

主要是与海水提铀结合起来。几十年来,为了使海水提铀实现工业化,沿海一些国家付出了巨大的努力,特别是缺乏资源的日本,进展是较快的,水平也是较高的,并且是世界上第一个提出和建造年产10kg级的中间试验工厂的国家(已在1986年建成),并开始运转。目前,海水提铀研究的关键,总的说来,仍然是富集剂的研究,迄今,主要还是在无机(含复合的)、有机和无机-有机复合的三大类中选择。从制备方法和成本来看,一般还是无机富集剂较为有利,对原来试验过的一些无机富集剂仍可继续作一些改进的研究,而无机和有机结合的复合富集剂(如水合氧化钛与有机物的复合),不但能提高吸铀量,而且还能改进其物理性能。目前引人注目的是有机树脂的研究,我国有的单位合成了选择性和吸铀量高的508树脂,具有独创性。日本近年来研究的聚丙烯偕肟胺树脂认为是一种有希望的吸铀树脂,我国也相继研究了这种树脂,并有提高,每g树脂吸铀量约高达4—5mg。另据日本1984年报道,含有二硫代氨基甲酸基团的螯合树脂,每g树脂吸铀量最高可达5.1mg。此外,化学与生物富集相结合的方法也是很有意义的。如日本研究了某些“放线菌”包在聚丙烯酰胺内,可以100%回收海水中的铀,并可多次再生利用。为了获得理想的提铀富集剂,在制备(或合成)及其基本物理-化学性质方面仍须进行大量的应用基础研究。

我国在富集铀的基础上,为探讨其富集的原因,有不少单位(如华东师范大学,山东海洋学院和海洋局三所等)开展了富集(吸附或吸着)机理研究,这是我国海水提铀研究的一个特点,研究工作比较深入。与此同时,英、日、苏等国也作过一些研究。

(二) 天然放射性元素(或核素)海洋地球化学(含水圈、生物圈和沉积圈)研究

国外对铀研究较多,其次是钍和镭等元素(或核素),研究的海域广而深入(主要是在水圈和沉积圈)。我国也研究过某些海域(如东海、渤海等)中铀的分布规律,其它元素(或核素)研究得还不多。国外在天然放射性元素(或核素)的生物地球化学研究方面,只是日、苏等国测定了某些海洋生物(主要是海洋植物)中铀的含量,其它方面开展很少,我国尚未开展这方面的工作。

近十年来,法、美、印度等国一些学者对某些河口铀的地球化学行为作了研究,除印度恒河铀浓度较高外,其它河流均较低,大多数河口区铀浓度与盐度成正比关系。最近(1987)本作者较详细地报道了黄河口铀的地球化学行为,在国内首次发现黄河口铀浓度较高及它的地球化学异常现象。开展河口地区放射性元素(或核素)的分布规律研究,不仅具有地球化学意义,而且在环境化学(如水质评价等)方面 also 具有重要的意义。

(三) 天然放射性元素(或核素)测定方法的研究

由于对铀的实际需要(如分布规律、海水提铀等研究方面),测定方法研究得最多。国外在二十世纪三十年代就已研究过,在实用上,一般仍以分光光度法为主)我国在用此法测定海水中铀时有自己的特色,如有的学者研究过用碱式碳酸铀及氢氧化铝-蛤蜊壳粉载体共沉淀法预富集铀,再比色测铀,有的学者研究了利用离子交换树脂作为显式载体直接比色测定海水中的铀,都是较好的方法。近年来,我国还发展了一些更好的方法,如北京第五研究所研究的吸附溶出伏安法,测铀检出限可至

10^{-10} 量级。目前,最灵敏的方法是激光荧光法测铀,北京第三研究所及中国科学院海洋研究所等单位已采用此法直接测定海水中的铀。此法简单方便、灵敏度很高,检出限为0.05ppb,是目前测水中铀最简单的一种方法。另外,裂变径迹法和中子活化法也已应用于测海水中的铀,虽然它们灵敏度都很高,但操作步骤都不如激光荧光法简单方便,并且需要有特殊的条件。从总体上来看,国内外测定海水中铀的方法的发展方向可从四个方面来考虑:一是改进预富集方法,达到简单、快速和高回收率;二是试制高灵敏的铀螯合显色剂;三是发展简单、快速、灵敏和精确的仪器分析法;四是发展铀与其它元素同时测定如利用同位素稀释质谱法可同时测定海水中的铁、镉、铜、锌、铅及铀等元素。

钍和镭在海水中的浓度比铀更低,预富集就更为重要,而且由于需要在大体积海水中进行预富集,故比较麻烦。国外在钍和镭的测定方法研究上仅次于铀。由于海洋中钍的存在形态比镭复杂,故尽管从1909年就测定过海水中的钍浓度,但总是难于测准,就从近二十余年中测定的钍浓度来看,高低之间可差3个数量级。由此可知,钍的测定方法尚需进一步研究。我国在1982年报道过这方面的研究,如四川大学曾研究过利用碱式碳酸镁预富集测定海水中的钍,有的学者正在研究用同位素稀释质谱法测定海水中的钍。海水中镭的浓度比钍更低,预富集存在的问题更大,目前虽可利用 γ 和 α 能谱进行测定,但仍需进行预富集,故急需发展一种高灵敏、快速和准确的分析方法,以加速对除铀以外的其它天然放射性元素(或核素)的研究。

(四) 天然放射性元素(或核素)低浓物理化学的研究

天然放射性元素(或核素)在海洋环境中的低浓物理化学行为的研究也是从铀开始的。早期就有学者用热力学常数计算海水铀的溶存形态为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$,实验室研究始于五十年代中期,苏联学者研究的结论为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$

络合阴离子,直至六十年代掀起海水提铀热潮后,从研究富集机理开始,推断了海水中铀的溶存形态。我国和日本学者通过某些实验事实和热力学稳定常数,计算了海水中铀的溶存形态为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 约各占一半。这说明铀的溶存形态研究工作又向前推进了一步。但是要直接证实海水中铀的溶存形态,还需要作艰巨的努力。我国有关学者正在为解决这个问题而深入地进行工作。日本在这方面也做了不少工作,特别是对海洋环境中低浓铀的物理化学行为作了不少研究,如日本在1978年报道了大洋中溶存铀形态的研究。结果证明大洋中大部分是以无机形态存在,而有机形态存在的最高约达20%。可以说,对海水中溶存铀的形态研究受到了国内外有关学者的注意,研究工作逐步深入。

海水中的铀主要以氢氧化物形态存在。近海区大部分沉入海底,有一部分以微细的胶体物或吸附在细小的碎屑物上以悬浮物存在于海水中(即假胶体),它在海水中的存在形态是比较复杂的。我国尚未开展这方面的研究。

(五) 铀系、钍系及锕系同位素及其有关子体核素的放射性活度之比(含不平衡规律)的研究

对它们的研究在理论上和应用上都具有重要的意义。如 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ 等放射性活度比,国外早已用来测定海相生物碳酸盐(如珊瑚、贝壳等)及海相软泥,利用 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比还可用于研究海水与淡水的混合过程,我国一些学者于1983年报道了应用 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比研究厦门湾海洋水文学的结果。更重要的可利用地下水铀同位素之比的变化来推导水的来源,确定地下水的循环模型和地下水的运动速度,并通过这些来估价地下水的前景,解决供水问题,这对国民经济有着重大的意义。特别是对缺淡水的沿海地区,更有其重要的现实意义。

(六) 海洋中超铀元素(或核素)包括近超铀和远超铀元素的研究还是个薄弱环节

1958年首次测定海洋生物中的钚以来,至

今,钚的研究较多些,主要侧重在分析,也有一些研究钚在海水中的形态,而镅、镎和钷的研究很少。研究海洋中超铀元素(或核素)的意义在于:(1)了解人类活动导致的海洋放射性污染程度(^{239}Pu 是极毒核素之一);(2)发现新元素,并为探索地球起源、宇宙的演化提供最重要的证据,也是评价各种关于物质演化假说的客观依据;(3)超铀元素(或核素)是原子能工业和宇航事业的最重要的燃料,而且在化工、冶金、地质和海洋科学方面都有着广泛的特殊用途。如利用 ^{238}Pu 、 ^{242}Cm 及 ^{244}Cm 等制成的核电池、可用于潜艇海底通讯设备、海上浮标以及南北极无人遥控中继站的动力源等。

关于海洋中是否存在超铀元素(或核素)尚在探索之中。据报道,在现代海洋铁-锰结核中发现了 ^{239}Pu 和108(?)元素,这是因有大量宇宙尘落入海洋,以及现代海底火山喷发会把地球深处物质带出而进入海洋之故。

根据上述情况,开展海洋中超铀元素的研究是有重要意义的。

(七) “天然反应堆”的研究

在陆地上,已发现在加蓬共和国奥克洛有“天然反应堆”。人们自然提出了在海底是否也有可能存在“天然反应堆”和富集 ^{235}U 的可能性。这不但具有理论意义,而且对 ^{235}U 作为核燃料具有重要的实用价值。由于对海洋中 ^{235}U 研究较少,因此,进行一些探索性研究,也是有必要的。

(八) 海洋中微量元素来源的研究

稀土元素及某些其它元素的相对丰度在不同的陆源材料、海水和沉积物中存在着明显的差别,稀土元素中的天然放射性核素 ^{147}Sm 经 α 衰变后,生成 ^{143}Nd , $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$ 放射性活度之比在不同来源的样品中核素丰度是不同的。利用这个不同的比值可鉴定海水、沉积物和锰结核中微量元素的来源。

二、关于人工放射性核素

海洋中人工放射性核素的研究,大量的的是从五十年代放射性污染调查开始的。日、美、

苏联等国在各海域做了大量的放射性污染调查和分布规律的研究，三十余年来，经历了从大面积调查到深入研究其物理化学性质和行为的过程，促进了海洋放射化学的发展。其概况和主要研究内容如下。

（一）人工放射性核素测定方法的研究

作为调查来说，测定方法是首要的。日本早已实现人工放射性核素测定方法的规范化。近几年来，我国也已实现放射性污染调查方法规范化，进入了相对稳定阶段。

从目前情况来看，研究测定方法主要侧重在改进和提高它的可靠性、准确性和快速性。研究内容可从以下几方面考虑：（1）发展核辐射探测器直接测量海水中的人工放射性，国外早已有试验，由于 γ 射线在水中产生其它的效应，造成探测上的困难，故此法还很不成熟，尚待进一步研究；（2）多种核素吸附法，即利用一种合适的吸附剂（如活性 Al_2O_3 等）在船上一次吸附多种核素，然后再逐个解吸下来，进行测定，显然，它的效率要比单个测定高得多；（3）新的快速测定法（包括快速预富集等）；（4）研制高效吸附剂和高选择性的离子交换剂；（5）快速预富集后直接用核辐射探测器测量，即化学与核电子学相结合的方法。

从国外的发展情况来看，七十年代后，对人工放射性核素的研究，主要的已不是大面积调查了，而是已深入到研究它们在海洋环境中的物理化学性质和行为。近几年来，日本、苏联等国的一些学者已发表了不少对某些人工放射性核素（如 ^{60}Co 、 ^{144}Ce 等）在海水中溶存形态的研究结果。有些学者还研究过超铀元素钚在海洋中的存在形态。由于我国开展海洋放射性污染调查晚于国外，故大多还停留在对人工放射性核素的测定方法和分布规律等研究内容上，今后应积极开展人工放射性核素在海洋环境中的物理化学性质和行为的研究，只有这样，才能对它们的分布、转移规律研究得更深入，促进人工放射性核素海洋地球化学的发展。

由于1963年后大气层核试验已大大减少，海洋放射性污染就这点来说，已有所降低。当

前，主要考虑的是一些国家在沿海地区的核工业设施向海洋排放放射性废液的问题，而且排放的标准一般虽有规定，但各国还有自己的标准，年复一年向海洋排放，势必会造成严重的放射性污染，随着原子能工业（如核电站等）的发展，这个问题就会显得比较突出。因此，对海洋放射性污染仍需重视。在海洋放射性污染的研究中，要特别注意人工放射性核素对海洋生物污染的研究，它还可与筛选海洋生物放射性污染的指标种结合起来，以对某种放射性核素比较敏感的海洋生物作为放射性污染的指标种，这项工作是很有意义的。

在海洋放射性污染调查中，存在的问题是缺乏本底资料，特别是近岸沿海的放射性本底资料较缺，这对今后建立核电站、建港及水产养殖等有一定的影响。在进行某些海区的所谓放射性本底调查，已失去了原来本底的含义，一般均指背景值。由于我国开展海洋放射性污染较晚，而且不全面，不系统，这对建立完整的背景值无疑是有影响的。

（二）人工放射性核素在海洋中自净能力的研究

这与解决海洋放射性污染有密切的关系。实际上，海洋的自净能力是相对而言的，它包括以下几个内容：（1）海水对核素的稀释扩散作用（与核素的稀释因子有关）；（2）悬浮物吸附放射性核素后沉入海底；（3）核素被沉积物富集，并进一步矿化。不管是局部海域还是整个大洋，核素的总量终究是在不断增加，特别是如果沉积物对某些核素浓集系数较大时，就会构成对底栖生物放射性污染的威胁，另外，沉积物富集的某些放射性核素在一定条件下也有可能产生二次污染，故对自净能力要有正确的认识。相对于自净能力还有个自净容量的问题。一般说来，自净能力高的，自净容量就大。海洋的自净作用是一种天然的处理方法。在一定条件下，它也只能起到暂时的作用，如过分相信自净能力将可能带来不应有的损失。自净能力涉及的因素较多，需要认真加以研究。

(三) 利用海洋作为处理放射性废物的研究

放射性废物包括废液(或废水)和固体废物两类,国外对低水平放射性废物一般都直接排入沿岸海域,虽各国都有自己的排放规定,而且海洋的自净能力并不是无限的,如果不加控制的话,同样存在着放射性污染的可能。关于固体放射性废物,大多为高水平放射性,有些国家采用深海埋藏的方法处理,但该法在一定时间后也会出现泄漏、扩散和渗透等问题。据1984年报道,有的学者(如美国阿贡国家研究所)认为,深海埋藏放射性废物是一个可取的想法,并进行试验,以证实他们的想法。总之,在使用深海埋藏这个问题上尚存在分歧。

三、关于示踪原子的应用

1. 利用示踪原子验证海水中微量元素的测定方法的准确性。现在的微量元素测定方法一般都是用纯化学法,在方法的可靠性和准确性方面受到限制,为了得到一个比较可靠和准确的测定方法,利用示踪原子法就可解决这个问题。该法具有简单和快速等优点,由于使用的示踪原子的放射性活度较低,只需一般条件较好的实验室就可进行。故应大力提倡利用示踪原子研究海水中微量元素测定方法的准确性。

2. 海水中微量元素物理化学性质的研究。

3. 利用高灵敏度的同位素稀释质谱法同时测定海水中铁、镉、锌、铜、镍、铅和铀等多种元素。我国尚未将此法应用在海洋化学(指同时测定多种元素)的研究中。

4. 利用铀系衰变子体核素 ^{234}U 、 ^{231}Pa 、 ^{230}Th 、 ^{226}Ra 和 ^{210}Pb 及人工放射性核素 ^{137}Cs 、 ^{55}Fe 等分别测定海水、海相软泥、珊瑚礁等沉积速度、地质年龄以及锰结核的生长速度。 ^{210}Pb 主要是测定近百年来近海沉积

物。宇宙成因的天然放射性核素 ^{14}C 、 ^{26}Al 、 ^{32}Si 及 ^{10}Be 等可以测定海洋软泥、贝壳、锰结核及海水等沉积速度、生长速度及地质年龄,测定的年限从几千年到几百万年。宇宙成因核素是新发展起来的几种测年核素,大部分仍在研究之中,这些核素中 ^{10}Be 是较有发展前途的。国外在这方面已做了大量的工作,我国除利用 ^{210}Pb 测定过近海沉积物的沉积速度外,其它方面尚未开展。

5. 利用氡、镭和铀等示踪原子测定大气与海洋之间混合以及大规模的质量交换,还常用 ^{222}Rn 研究近底层和近表层海水的垂直混合,利用 ^{226}Ra 研究海水水平混合速度,用 ^{14}C 可研究大气和海洋之间的交换速度及其与海面风的关系,还可用氡研究海水和河水的混合过程。

6. 利用各种放射性核素可测定海洋生物对放射性核素与稳定元素的浓集系数,同时还可以研究放射性核素沿食物链传递的规律,以利于估价放射性核素对海洋环境和人类健康的影响。常用的核素有: ^{60}Co 、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{55}Fe 等。我国六十年代末就已开展这项研究工作(如中国科学院海洋研究所等),目前,有的单位(如海洋局第三研究所等)仍在继续进行。在这方面,我国已积累了较多的有价值的资料。由于人工放射性核素在海洋生物中的应用,又产生了一门边缘学科——海洋放射生态学,此项工作是与海洋放射性污染密切结合的,因此,继续进行这方面的研究,仍是很有意义的。

由上述可知,海洋放射化学研究内容涉及到海洋学的各个领域。近三十年来,海洋放射化学得到了蓬勃的发展。在我国,它还是一门年青的学科,只有紧密结合生产实际和科学实验,积极开展这方面的研究,才能加快海洋放射化学和促进海洋学的发展。