沉积物中钍同位素分析样品的 处理方法比较研究*

顾德隆 朱校斌 康兴伦 唐玉鸿 (中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

(Department of Earth Sciences University of Southern California, LA, CA 90089-0740, USA)

分别用 HCl 浸取和 HF 全溶法分析研究沉积物中的同位素²³² Th、²³⁰ Th、²²⁸ Th, 并对 提要 所分析的结果讲行全面的对照比较。 盐酸浓度、温度及样品的矿物组分都能影响这3种同位 素的酸浸取效率。对于一种确定的沉积物来说, 在相同的浸取条件下, ²²⁸T h 的酸浸取效率总 是高于²³²Th,这是由于α辐射子体同位素的反冲作用造成的。与 HCl 浸取法比较, HF 全溶 法更可靠、更准确。

关键词 同位素, 浸取, 全溶, 钍

中图分类号 P592

Goldberg 等(1962)认为,在海洋沉积物中,存在酸可溶和酸不可溶这两相。这种现象 是由于沉积物的基岩结构造成的、像石英和长石这样一些碎岩屑矿物质嵌入到粘土内部、 在岩屑的外围形成了几个分子厚的保护层。当用强酸处理沉积物时,只是外围的保护层 受到一些破坏, 岩屑本身并没有受到损失, 呈现出酸不可溶的性质。 他们对浓 HCl 浸取 过的剩余残渣和原始沉积物样品进行 X 射线衍射实验,发现残渣的谱峰更尖锐、 更突出。

由于沉积物中的石英和长石这样一些岩屑处于封闭状态。与周围的介质不发生物质 交换, 而且这些物质的年龄古老。因此, 它们所含的 U、Th 与其子体处于放射性平衡状 态。酸可溶相中的 U、Th 与子体之间往往处于放射性不平衡状态。这种不平衡很有意 义, 它可以用来研究许多地质、物理和生物学过程。 人们试图用热的浓 HCl 从沉积物中 浸取出酸可溶相中的 U、Th 及其子体同位素(刘韶等, 1992; Smoak *et al*, 1996)。 有的学 者对此提出异议(Luo et al, 1991), 认为这种方法不够严谨, 它往往从酸不可溶相中浸取 出部分子体 U、Th, 如²³⁴U、²²⁸Th 等: 而且随浸取条件的变化, 两相之间可相互转化。因 此, 现在国内外分析积沉物中的 U、Th 时, 采用两种前处理方法: 一种是用热的浓 HCl 浸 取沉积物中的 U、Th. 本研究称做 HCl 浸取法: 另一种方法是用 HNO+HE HClO4 将沉积 物全部溶解, 本研究称做 HF 全溶法(梁卓成等, 1989; Bacon et al, 1985)。本文将从不同 的角度对这两种方法进行对照比较。

^{*} 国家自然科学基金资助项目, 49576299 号。康兴伦, 男, 出生于 1941 年 3 月, 研究员

1 实验方法

1.1 HQ 浸取法条件的确定

采集青岛小西湖沉积物样品, 烘干, 研成粉末, 继续在 110 °C烘干至恒重。平行称取 6 份样品, 在马福炉中 400-500 °C灼烧。在不同温度和不同盐酸浓度下浸取 4h, 过滤, 弃去残渣。滤液加 229 Th 示踪剂, 然后加浓氨水至形成明显沉淀。离心, 弃去上清液, 以除掉部分盐类。沉淀加浓 HCl 至形成中性溶液, 然后加 2 倍于该体积的浓 HCl, 直至形成 8 mol/ L HCl 溶液。在装有 Dowex A $G1 \times 8$ Resin 100-200 mesh clhloride form 的离子交换柱上进行 U、Th 分离纯化(Luo et al, 1987)。用 TTA 苯溶液萃取钍。将含钍的萃取液滴到热的不锈钢片上制放射源。在 Canberra Industries、Inc. 制造的 α 谱仪上测钍同位素。

1.2 HCI 浸取和 HF 全溶法的比较

- **1.2.1** HCl 浸取 用 HCl 浸取法分析黄河口海域沉积物中的钍, 温度控制在 60 °C, 用 8mol/ L HCl, 浸取时间为 4h。浸取之后过滤, 残渣留作后用。滤液加²²⁹ Th 示踪剂, 在上述阴离子交换柱上进行 U、Th 分离纯化。除去 U 之后, 样品溶液加氨水形成沉淀, 离心, 弃去上清液, 以除掉部分盐类。加浓 HNO₃ 溶解沉淀至形成 7mol/ L HNO₃ 溶液, 继续在交换柱上纯化 Th。以下的实验步骤同上。
- 1. 2. 2 残渣的 HF 全溶 将用盐酸浸取过的残渣烘干。加浓 HNO+HF 和 229 Th 示踪剂,加热至沸一段时间,然后加 HClO₄,如果沉积物中的有机物易溶解,可不加 HClO₄,继续沸腾,直至变成清彻透明的溶液。继续加热蒸干溶液,直至赶尽所有白色烟雾。用 8mol/ L HCl 全部溶解蒸干后的残渣样品,在阴离子交换柱上进行 U、Th 分离、纯化。以下实验步骤同上。
- 1. 2. 3 样品的 HCl 浸取与 HF 全溶 将样品 B4 6. 5 −7, B7 3. 5 −4, B6 7. 5 −8 和 B6 22 −23 分成两部分: 一部分用 HCl 浸取, 其实验步骤同 1. 2. 1; 另一部分用 HNO₅ HF-HClO₄ 全溶, 其实验步骤同 1. 2. 2。

2 实验结果

本文的实验结果列于表 1 和表 2。表 3 是 Goldberg 等(1962)的实验结果。他们将同一份沉积物样品分成两部分:一部分用热的浓HCl 浸取;另一部分样品与碳酸钠熔融,然后用 6mol/L HCl 溶解。他们用这两种方法分析沉积物中的 Th 同位素,其结果见表 3。

表 1 酸度及温度对 Th 同位素浸取效率的影响1)

Tab. 1 Effect of HCl concentration and temperature on the leaching of Th isotope from Little West Lake's sediments

样品号	温度(℃)	盐酸浓	活	i度× 10 ⁻² (Bq/	活度比		
		度(mol/ L)	²³² T h	²³⁰ Th	²²⁸ T h	²³⁰ Th/ ²³² T h	²²⁸ T h/ ²³² Th
W 1	90	8	4.90±0.18	2. 68±0. 13	7. 38 ± 0.23	0.548 ± 0.034	1. 51 ± 0. 07
W 3	95	8	4.82±0.28	2.95 ± 0.21	7. 40 ± 0.38	0.612 ± 0.057	1.54 ± 0.12
W 4	95	6	3.86 ± 0.11	2.60 ± 0.10	5.92 ± 0.16	0.672 ± 0.032	1.53 ± 0.06
W 5	95	4	3.84 ± 0.13	2.23 ± 0.10	5.87 ± 0.16	0.580 ± 0.032	1.52 ± 0.06
W 6	95	2	3.38 ± 0.11	2.07 ± 0.10	4.98 ± 0.15	0.611 ± 0.036	1. 47 ± 0.06
W 8	70	8	4.00 ± 0.05	2.27 ± 0.03	6. 13 ± 0.06	0.567 ± 0.011	1.53 ± 0.02

¹⁾ 样品采自青岛小西湖,为黑色、发臭

^{© 1994-2012} China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://

表 2 HCI 浸取与 HF 全溶法所得结果的对照比较¹¹

□ \$	大 十 日 古 本		福度×10-′(Bq/g	_	施	待 度比		微阳效率	
į.	作品处理方法	$^{232}\mathrm{Th}$	$^{230}\mathrm{Th}$	²²⁸ Th	230Th/232Th	²²⁸ Th/ ²³² Th	232Th	230Th	228Th
(201	較浸取	1456 ± 38	1059 ± 32	1867 ± 43	0.727 ± 0.029	1.28±0.04			
į	残渣全溶	1834 ± 43	1606 ± 40	1695 ± 41	0.876 ± 0.029	0.924 ± 0.031			
(20)	較浸取	1369 ± 37	999 ± 31	1645 ± 40	0.730 ± 0.030	1.20 ± 0.04			
:-71—11 ca na	残渣全溶	1348 ± 37	1272 ± 35	1229 ± 35	0.944 ± 0.036	0.912 ± 0.036			
A C 175)	酸浸取	1079 ± 33	758±27	1265 ± 35	0.702 ± 0.032	1.17 ± 0.05			
. 01	残渣全溶	998 ± 31	1024 ± 32	1007 ± 31	1.03 ± 0.04	1.01 ± 0.04			
one 17—18 ²⁾	酸浸取 残渣全溶	1252 ± 35 618 ± 25	868 ± 29 596 ± 24	1411 ± 37 621 ± 25	0.693 ± 0.030 0.964 ± 0.055	1 13 ± 0.04 1.00 ± 0.05			
Jon R4 16—17 ³⁾	酸浸取	3.82 ± 0.08	$\textbf{2.82} \pm \textbf{0.06}$	4.43 ± 0.08	0.738 ± 0.022	1.16 ± 0.03	78Y ()	009	0
	残渣全溶	1.75 ± 0.03	1.88 ± 0.03	1.73 ± 0.03	1.07 ± 0.02	0.989 ± 0.024	0.000	0.000	0.719
13 22—23 ³⁾	酸浸取残產全溶	3.72 ± 0.10 1.77 ± 0.05	$2.77 \pm 0.08 \\ 1.70 \pm 0.05$	4.55 ± 0.11 1.67 ± 0.05	0.745 ± 0.029 0.960 ± 0.039	1. 22 ± 0.04 0. 943 ± 0.038	0.677	0.620	0.732
B2 74753)	酸浸取	2.72 ± 0.06	2.07 ± 0.05	3.12 ± 0.06	0.761 ± 0.024	1.15 ± 0.03	0 500	805 0	0.612
	残渣全溶	1.95 ± 0.05	2.00 ± 0.05	1.98 ± 0.05	1.03 ± 0.03	1.01 ± 0.03	0.302	0.308	0.012
5 -82 26—27³³	機合成が	3.37±0.06	2.65 ± 0.05	4.07±0.07	0.786 ± 0.020	1.21 ± 0.03	0.643	0.566	0.719
	戏简任辞	1.8/±0 05	2.03 ± 0.05	1.59 ± 0.04	1.08 ± 0.04	0.850 ± 0.031			
1i9	觀浸取	2.93 ± 0.05	159 ± 0.04	3.02 ± 0.05	0.543 ± 0.016	1.03 ± 0.02	787 0	303.0	989 0
•	样品全溶	4.28 ± 0.06	3.03 ± 0.05	4.40 ± 0.06	0.708 ± 0.015	1.03 ± 0.02	100.00	0.353	0.000
101 101 101 101	競授取	3.32 ± 0.05	1.73 ± 0.03	3.63 ± 0.05	0.521 ± 0.012	1.09 ± 0.02	200	0	627.0
4	样品全溶	5.23 ± 0.08	3.52 ± 0.06	5 57±0.08	0673 ± 0.015	1.07 ± 0.02	0.035	0.491	700.0
DC 7 6 04)	散浸取	3.06 ± 0.05	2.10 ± 0.03	3.50 ± 0.05	0.686 ± 0.014	1.14 ± 0.02	603.0	363 0	P39 0
	样品全溶	4.91 ± 0.08	3.65 ± 0.06	5.35 ± 0.08	0.743 ± 0.017	1.09 ± 0.02	0.023	0.5.0	* CO.O
7 14 7 14 7 14	酸浸取	2.91 ± 0.05	1.65 ± 0.03	3.10 ± 0.05	0.567 ± 0.014	1.06 ± 0.02	0 664	0.510	902.0
7.7	样品全溶	4.38 ± 0.08	3.18 ± 0.08	4.38 ± 0.08	0.726 ± 0.019	1.00 ± 0.02	0.004	0.515	0.7.0

ng 的授政效率为<u>3.82</u> ☑的授政效率为<u>3.82+1.75</u> = 0.686;4) 同一份样品分成两部分;一部分用 HCI 浸取;另一部分加 HNO₃-HF-HCIO。全溶,浸取效率等于酸浸取结果除以样品全溶结果,例如,

作品 B4 6.5-7 的浸取效率为2.93 = 0.684

表 3 HCI 浸取与碳酸钠熔融法所得结果的对照比较

————— 样品编号	深度(cm) -	ţ	容融	浸取		²³² Th(浸取) /
作的编写		$^{230}\! T$ h/ $^{232}\! Th$	232 T h(10^{-6} g/ g) $^{2)}$	$^{230}\mathrm{T}\mathrm{h}/^{232}\mathrm{T}\mathrm{h}$	$^{232}{ m Th}(~10^{-}~^6{ m g/~g})~^2)$	²³² Th(熔融)
FANBG7	10-12	9. 7	9. 3	10.7	6. 4	0.69
V- 12- 16	10-20	9. 1	16. 4	10. 1	12. 0	0. 73
V- 9- 11	130	4. 7	10.0	3. 5	5.8	0. 58
CHU B8	16-20	20. 4	11.0	29. 8	7. 0	0. 64
V- 14- 86	10-12	11. 5	7. 9	$17.5^{1)}$	5. 4	0. 68
DW BG 2	0-2	17. 4	11. 2	34. 9 ¹⁾	7. 7	0.69

1) 该数据可能有误; 2) 10^{-6} g/g 表示每 g 沉积物含有 10^{-6} g²³²Th

本文研究所用的分析方法与 Goldberg 等(1962) 有所不同, 但对表 2、表 3 进行比较, 仅就²³²Th 来看, 其分析结果是一致的, ²³²Th 的浸取效率基本上在 60% —70% 之间, 只有个别值高于或低于这一范围。²³²Th 是该放射系的第一代母体, 未曾经受放射性衰变, 因此它在晶格中的位置是牢固的。²³²Th 是一种颗粒活性元素(陈敏等, 1999), 难溶于水, 它与泥沙一起被大陆径流或大风搬运到海洋。本研究和 Goldberg 等(1962)的分析结果, 基本反映了²³²Th 在酸可溶相和酸不可溶相之间的相对比例, 看来, 这一相对比例在世界各地的沉积物中存在某种相似性。

由表 1 可以看出, 随温度和浸取酸度的升高, Th 同位素的浸取效率有明显升高的趋势。由此可见, 酸可溶和酸不可溶这两相之间没有严格的界限, 随条件的变化, 二者之间可相互转化。因此, 为了对结果进行对照比较, 固定一定的实验条件是必要的。

酸浸取的浓度、温度、时间严格控制,得到表 2 所列数据。 232 Th 的浸取效率在 0.58% -0.68% 之间, 230 Th 的浸取效率在 0.49% -0.62% 之间。尽管实验条件完全相 同,但不同样品的酸浸取效率也不相同。这表明,酸浸取效率与样品的固有性质也有关系。

3 讨论

3.1 ²²⁸Th 的酸浸取效率

残渣是不溶于 HCl 和 HNO_3 的硅酸盐矿物质, 正如前述, 它们所含的²³²Th 和²²⁸Th 应处于放射性平衡状态。但由表 2 可以看出, 残渣中的²²⁸Th / h

232
Th $\xrightarrow{\alpha}$ 228 Ra $\xrightarrow{\beta}$ 228 Ac $\xrightarrow{\beta}$ 228 Th

 228 Th 已是 232 Th 的第三代子体。 $^{\alpha}$ 粒子具有 4 mev 的能量,相应地, $^{\alpha}$ 辐射后的子体 也得到一个反冲能,这样大的能量可使反冲子体移动一定距离。如果母体位于 0. 02 — 0. 05 $^{\mu}$ m的晶粒表面,子体可以直接进入溶液,即使处于次表层的子体也由于离开了原来 的晶格位置,而优先被溶解。 232 Th 与 228 Th 虽同处于酸不可溶相中,其化学形态也是相同 的,但由于上述的反冲效应,处于晶粒表层和次表层的 228 Th 易溶于酸。这就破坏了岩屑中母体与子体的放射性平衡状态,致使剩余残渣中的 228 Th 与 232 Th 之比小于 1,这种现象 在其他放射性系也有所见。 234 U,是 238 U,的子体,在天然水中 234 U, 238 U,之比往往大下以,韦

刚建等, 2000), 就是由于 α 辐射的反冲效应, 使²³⁴U 易氧化进而溶解的结果。雨水浸取了土壤中的²²⁸Ra, 经河流搬运到河口, 衰变成²²⁸Th, 被悬浮物吸附后沉积到海底。因此, 相对于²³²Th, ²²⁸Th 在本研究中的沉积物中呈现过剩状态。过剩²²⁸Th 存在于酸可溶相中, 这是²²⁸Th 的酸浸取效率高于²³²Th 的第二个原因。

3.2 ²³⁰Th 的酸浸取效率

在本研究中 230 Th 的酸浸取效率普遍低于 232 Th, 酸浸液中的 230 Th/ 232 Th 普遍小于残渣样品。残渣中的 230 Th/ 232 Th 有时等于 1, 有时略小于 1。在原始的火成岩中, 钍铀重量之比约为 3. 5, 相应的二者的活度比为 1. 15, 与本研究中的残渣测量结果基本一致。与残渣相比, 酸可溶相中的 230 Th/ 232 Th 普遍偏低, 相应的 230 Th 的浸取效率低于 232 Th。众所周知, 海洋中的铀主要来自大陆。铀首先氧化,然后溶于水随大陆径流进入海洋。前面已指出,酸不可溶相在自然界基本是一封闭体系,这一过程难以进行。本研究的酸可溶相是陆地岩石的风化产物,在风化过程中,铀出现了上述反应,故铀的流失应该主要来自酸可溶相。与 238 U 相比, 234 U 的流失更严重,它们都会导致 230 Th 偏低。而 232 Th 则很少存在随水流失的现象。因此,在本研究中 230 Th 的浸取效率总是低于 232 Th, 但这种现象不能看成是普遍的。 201 Glberg 等(1962)的分析结果就与此相反,根据表 3 所列诸数据所进行的计算

表明, 230 Th 的酸浸取效率普遍高于 232 Th。例如样品 FANBG7 10 — 12cm 中 232 Th_{溶融} = 0.69,

表 3 所用样品与表 2 的有很大差别。表 2 所用样品来自黄河口, 由陆地直接搬运而来, 其中的酸可溶相存在上述的铀流失, 故相应的 230 T h 偏低。表 3 中的样品取自远海, 其中的 230 T h 主要来自海水中 234 U 的衰变, 然后吸附沉淀到海底。海洋中的自生 230 T h 超过了酸可溶相中原有的 230 T h, 它在这里呈现显著过剩状态, 这种过剩可以用来测远海的沉积速度(李凤业等, 1999)。因此, 表 3 的计算结果显示, 它的酸浸取效率高于 232 T h。

3.3 HO 浸取法的局限性

从以上分析及实验结果可以看出酸浸取法所受干扰因素较多,如浸取时间、温度、酸度及样品所含矿物组份等都影响浸取效率。即使在同一份样品内,²³²Th、²³⁰Th和²²⁸Th 三者在用 HCl 浸取时,也不同步浸出,它们的浸取效率互不相同,用酸浸取法得到的三者之比不能完全准确的反映它们在整个样品中的比例关系。

3.4 HF全溶法的特点

HF 全溶法的基本原理在于 $SiO_2+4HF=SiF_4\uparrow+2H_2O$ 。完成这一反应包含有两个关键过程: 一是 SiO_2 必需完全溶解, 溶液变成清彻透明, 以保障所有 Th 都被溶出; 二是所有 SiF_4 都应彻底赶尽, 因为 SiF_4 能继续水解形成 H_4SiO_4 白色沉淀, $SiF_4+4H_2O=H_4SiO_4$ ↓ (白色) + 4HF, 这些白色沉淀严重干扰以后的实验过程。如果需要分析的样品量很大, 完成这两步操作过程是相当困难的, 它需要极大的耐心和漫长的时间。由此可见, 与酸浸取法比较, HF 全溶法虽然更可靠、更准确, 但使用这种方法所付出的劳动量也更大。

4 结语

□ 由于α辐射的反冲效应、辐射子体离开了原来的晶格位置。其化学稳定性变弱、呈现h

出优先氧化、优先溶解的趋势。 228 Th 是 232 Th 的子体,因此,在使用 HCl 浸取法处理沉积物样品时, 228 Th 比 232 Th 有更高的酸浸取效率。当实验目的是用来测年时,用酸浸取法是有一定缺陷的,它得到的过剩值往往偏高,相应地所测出的沉积速率也偏高。如果岩屑的晶粒很大, 228 Th 的这种溶解并不明显。如果晶粒的体积很小,晶粒的总表面积就很大,相应地处于晶粒表面的 228 Th 也很多,它在 HCl 中的溶解就是不可忽视的,如表 2 中的 B2 26-27 样品,其残渣中的 228 Th/ 232 Th= 0.85,即残渣中有 15% 的 228 Th 在酸浸取期间被浸出。

致谢 本研究的化学处理及仪器测量均在美国南加州大学地球化学研究室进行,得到本室全体人员的热情帮助和支持, 谨致谢忱。

参考文献

- 韦刚建, 李献华, 聂宝符, 2000. 南海表层海水 Sr-U 同位素记录及其环境意义. 海洋与湖沼, 31(4): 426-433
- 刘 韶,张惠玲,温孝胜等,1992. 南沙群岛永暑礁第四纪珊瑚礁地质. 中国科学院南沙综合科学考察队编. 北京:海洋出版社,65—67
- 李凤业, 史玉兰, 何丽娟, 1999. 冲绳海槽晚更新世以来沉积速率的变化与沉积环境的关系. 海洋与湖沼, 30(5):540—545
- 陈 敏, 黄奕普, 邱雨生, 1999. 从²³⁴Th 的固液分配看海洋胶体的作用. 海洋与湖沼, 30(6): 726-730
- 梁卓成,张子庚,林瑞芬,1989. 南沙群岛及其邻近海域综合调查研究报告(下卷). 中国科学院南沙综合科学考察队编,北京:科学出版社,540
- Bacon M. P, Huh C-N, Fleer A. P. et al., 1985. Seasonality in the flux of natural radionuclides and plutonium in the deep Sargasso Sea, Deep-Sea Research, 32(3): 273—286
- Goldberg E D, Koide M, 1962. Geochronological studies of deep sea sediments by the ionium/thorium method. Geochim Cosmochim Acta, 26: 417—450
- Luo S, Ku T-L, 1991. U-series isochron dating: A generalized method employing total-sample dissolution. Geochim Cosmochim Acta, 55: 555-564
- Luo S, Shi W, Chen Z et al., 1987. A new method for separation and determination of U and Th in deep sea manganese nodules. Acta Oceanol Sini, 6: 87—93
- Smoak J M, Demaster D J, Mckee B A, 1996. The behavior of particle-reactive tracers in a high turbidity environment: ²³⁴Th and ²¹⁰Pb on the Amazon continental shelf. Geochim Cosmochim Acta, 60(12): 2123—2137

AN INVESTIGATION OF SAMPLE TREATMENT TO DETERMINE TH ISOTOPES IN SEDIMENTS

KANG Xing Lun, KU Teh-Lung, ZHU Xiao-Bin, TANG Yu-Hong, KANG Jian-Hai (Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071)

(Department of Earth Sciences, University of Southern California, LA, CA 90089-0740, USA)

Abstract 232 Th, 230 Th and 228 Th in sediments were analyzed with HC+ leaching and HF- total dissolution techniques, and the results are compared. The extraction of these Th isotopes by the leaching treatment, while shown to be influenced by the HCl concentration, leaching temperature, and mineral composition of the sediment, varies for different isotopes. Under the same leaching condition for a given sediment, 228 Th has a higher percentage than 239 Th being solubilized from the sample, due to the recoiled effect imparted to this isotope. 230 Th different from 226 Th has a higher percentage incorporated in the residue from leaching, because the used samples just coming from continent experienced weathering during which a part of U was washed away by natural water from the soluble portion of sample from leaching. The characteristic of 232 Th in leaching is more conservative than 230 Th and 228 Th, its recovery from leaching generally ranges from 60% to 70%, because it is a parent isotope, and an insoluble particle-reactive element. Although more labor intensive, HF total dissolution should be more reproducing and reliable than the HCl- leaching technique in assessing the Th isotopic composition of a sediment.

Key words Isotope, Leaching, Total dissolution, Th