用 AMS 法测量新疆和湖北 两地土壤样品中的钚

微,杨益隆,郭秋菊

(北京大学物理学院核物理与核技术国家重点实验室,北京 100871)

摘要:采用加速器质谱(Accelerator Mass Spectrometry, AMS)方法测量了我国新疆维吾尔自治区(罗布泊 附近)和湖北省(襄樊和荆门)两地不同深度土壤样品中钚的比活度(239+240 Pu)和240 Pu/239 Pu 同位素比。测 量结果显示:新疆表层土壤³⁹⁺²⁴⁰ Pu 比活度为 0.010~0.827 mBq/g, ²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 比值范围为 0.155~0.214。 新疆罗布泊附近两处钻芯土壤采样点的 $^{29+240}$ Pu 沉积通量分别为 $16.7~\mathrm{Bg/m}^2$ 和 $55.4~\mathrm{Bg/m}^2$ 。新疆土壤 中钚比活度随土壤深度的分布呈现出两种模式: 比活度峰值出现在土壤表层以下,之后随深度呈指数 方式衰减; 比活度从表层开始指数方式衰减。湖北省两处钻芯土壤采样所得土壤中²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 沉积通量 分别为 44.9 Bq/m² 和 54.6 Bq/m², ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 比活度峰值在 2~4 cm 和 4~6 cm 出现,大小分别为 0.418 mBq/g 和 0.502 mBq/g。两处土壤中²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 比值分别在 0.170~0.210 和 0.186~0.220 范围内。两地 结果显示我国陆地土壤中²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 同位素比值均与全球沉降结果吻合。

关键词:钚;加速器质谱;²³⁹⁺²⁴⁰Pu;²⁴⁰Pu/²³⁹Pu;土壤

中图分类号: X837

文献标识码:A

1 引言

钚(Plutonium, Pu)是一种人工放射性核 素,自1945年以来,全世界共进行了超过500 次的大气层核试验[1],据估计共有3~6t的钚 进入全球环境[2]。从 1964 年以来,在我国新疆 罗布泊进行了 45 次核实验 .其中 22 次是大气 层核试验。最后一次进行大气层核试验的时间 为 1980 年, 而地下核试验在 1996 年才全部结 束。环境中存在的钚的同位素主要有²³⁸ Pu、 ²³⁹ Pu和²⁴⁰ Pu,由于制造工艺和设计上不同,不同 来源产生的²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 同位素比有较大的差异: 钚的全球平均沉降的²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 同位素比值为

0.18 ±0.02^[3];核武器级钚的²⁴⁰ Pu 含量较低,特 征²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 比值 0. 05^[4]。在环境中钚的研 究中,经常利用这个比值来区分 Pu 的不同来 源。

对于环境样品中钚的测量,可采用的方法 主要有: 谱仪(Alpha - spectrometry)、热电离质 谱(Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS)、 电感耦合等离子质谱(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP - MS)和加速器质谱(Accelerator Mass Spectrometry, AMS)。 谱仪法是 根据钚的 放射性进行测量的一种方法,但是 这种方法对测量长寿命放射性核素有很大局限

收稿日期:2009 - 01 - 04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(项目编号:10775007):国家基础学科人才培养基金(北京大学核物理基 地:J0730316)。

作者简介: 董微(1982 --) ,男, 2004 年毕业于武汉大学物理学院, 现为北京大学物理学院粒子物理与核物理专 业博士研究生。

通讯作者:郭秋菊。E- mail:qjguo @pku.edu.cn

性,需要的样品量大,测量时间长。由于²⁴⁰ Pu (5.25 MeV) 和²³⁹ Pu (5.24 MeV) 的能量过于接近,而对于一般的 谱仪,分辨率在 $25 \sim 40$ keV。所以 能谱法只能测²⁴⁰⁺²³⁹ Pu 的总活度,而不能得到²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 的同位素比值, 谱仪对于²⁴⁰ Pu 的探测下限为 $50 \mu \text{Bq}^{[5]}$,灵敏度低于 ICP - MS 和 AMS 两个数量级。

对于传统的质谱仪法主要有 TIMS 和 ICP - MS,因为没有质量相近的离子产生的束流干扰,它们的灵敏度能够达到测量要求,但是如有²³⁸ UH 和²⁰⁸ Pb³¹ P 这样的分子干扰则不能被有效消除,这是其主要缺陷。与普通质谱仪不同的是,AMS 通过将粒子加速到 MeV 量级,并采用剥离技术,有效避免了钚同位素测量中的分子干扰。灵敏度能达到 0.1 fg^[6-8]。

由于技术条件的限制,上世纪 80 年代主要使用 能谱法进行钚的测量,1984 年颜启民等用 能谱法测量了北京地区土壤中钚的含量^[9];1991 年沙连茂等用 能谱法测量了北京、太原、石家庄、济南四个地区土壤中²⁴⁰⁺²³⁹ Pu 的含量^[10]。2004 年金玉仁等用 ICP - MS 法测量了甘肃某地和陕西西安地区土壤中²³⁹ Pu 的含量和²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 同位素比值^[11];2009 年 Zheng 等用 ICP - MS 法测量了甘肃土壤样品,给出了两地的²⁴⁰⁺²³⁹ Pu 含量和²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 同位素比值,并给出了兰州土壤中钚的深度分布^[12]。

本文采用 AMS 方法测量了新疆和湖北两地土壤样品中的钚,给出了新疆罗布泊附近和湖北省的土壤样品中的²⁴⁰⁺²³⁹ Pu 比活度和²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 同位素比值,以及其在土壤中的深度分布。

2 材料和方法

2.1 土壤样品采集

新疆的采样点位于罗布泊(原中国核试验基地)附近。采样点 $1 \sim 8$ 为表层土壤采样,采样时间为 2007 年 9 月。 $1 \sim 4$ 采样点沿着库尔勒到轮台的国道,位于罗布泊西北方向 $200 \sim 400$ km 处。 $5 \sim 8$ 采样点在民丰,位于罗布泊西南方向 $400 \sim 600$ km 处。 采样点 $9(42.19 \, \text{N}, 87.26 \, \text{E})$ 、 $10(42.22 \, \text{N}, 87.63 \, \text{E})$ 为钻芯土壤采样,采集深度为 $25 \, \text{cm}$,采样时间为 2007 年 $80 \, \text{E}$

月。新疆属温带大陆性气候,罗布泊处于塔克拉玛干沙漠的北面边缘地带,表现出干旱的沙漠气候,年平均降水量22.2 mm,年平均蒸发量2902.2 mm,冬季最低温度为-33 ,夏季最高温度45 。

湖北省的两个采样点均为钻芯土壤采样, 采集深度为 25 cm,采样时间是 2007 年 9 月。 采样点 11 在襄樊古隆中森林公园雨林中,采样 点 12 在荆门大口国家森林公园林地。湖北两 采样点位于罗布泊东南方向大约 2 500 km 处。 湖北属亚热带季风气候,年降水量为 800 ~ 1 000 mm,年平均温度 15~17 。

2.2 钚的提取与提纯

由于环境中不存在天然钚的稳定同位素, 所以用²⁴² Pu (4 pg) 作为示踪剂。将样品在 450 下灼烧 8 h 以去除土壤中的有机物,然后加 入 8 mol/L 的浓硝酸 90 加热萃取过夜, Pu 以 硝酸盐的形式留在溶液中[13],离心分离后得到 的上层清液含有 Pu、U、Th 等核素和土壤中固 有的元素(Fe、Pb等)。加入NaNO2将钚的高价 态离子还原成为 + 4 价, 吸附于阴离子交换树 脂(AGI - X8)上,分别用 8 mol/L 硝酸和 10 mol/ L的盐酸淋洗出 U和 Th,用含 12 mol/L HCl和 0.1 mol/L NH₄I 的热溶液(40) 还原洗脱^[14]。 样品溶液蒸干后加入少量 HNO3 除去 I ,澄清 后加入 HCI 除去 NH4 *。将蒸干的残留物溶于 8 mol/L HNO3,加入 Fe3+,蒸干得到的固体样品 在 800 下灼烧转化成氧化物,再加入银粉(样 品和银粉的质量比大约为14),混合后的样品 即可作为 AMS 靶材。

2.3 AMS 测量

由于钚在环境中没有稳定的同位素,通常加入半衰期较长的²⁴² Pu 同位素做示踪剂,通过测量原子个数比而得到²³⁹ Pu、²⁴⁰ Pu 等重点关注的钚同位素的比活度^[7.8]。

本实验的数据测量工作是在澳大利亚国立 大学(The Australian National University, ANU)完成的,图1是ANU测量钚同位素的示意图。样品在铯溅射离子源的轰击下逸出,形成负离子Pu 和分子态离子PuO,由于PuO的流强比Pu 大两个量级,因此在预加速后选择PuO作 为引出束流。当引出束流经过高分辨率 (M/M) 300) [13] 的磁分析器后,临近质量的粒子 (特别是 239 PuO 中的 238 UO) 被分离。串列加速器

的高电压端装有气体剥离器,剥离介质为低压的氧气或氩气,分子态离子²³⁹ PuO⁻在这里被剥离为 Pu 的正价态离子。

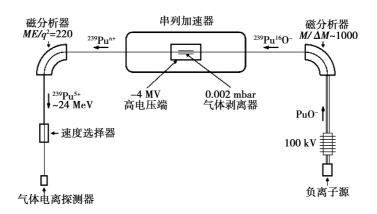


图 1 使用基于 ANU 14UD 串列加速器的 AMS 系统测量 Pu 同位素的示意图

Fig. 1 Schematic sketch of measurement of Pu using AMS system based on 14UD accelerator in the Australian University

经过串列加速器 (加速电压由磁铁的偏转能力和离子的电荷态分布决定 ,兼顾传输效率和剥离产额 ,选择²⁵⁹ Pu⁵⁺和 4 MV 的加速电压较为理想) 加速后 ,除被测 Pu 核素的离子外 ,束流中还有其同位素的离子及剥离产生的分子碎片 ,这些离子具有不同的电荷态和不同的能量。位于串列加速器之后的是高能分析系统 ,由磁分析器和速度选择器构成 ,用来选择特定电荷态的被测核素离子。对于 ANU 测量²⁵⁹ Pu 核素的 AMS 装置 ,其磁分析器选择 ME/q^2 (M 为相对粒子质量 ; E 为能量 ,MeV ; q 为粒子荷电荷数) 为 220 MeV - amu 的粒子 ,磁分析器和速度选择器级联组合只允许相同荷质比 (M/q) 的离子通过 [13] 。

使用气体电离室对 Pu 核素进行计数,对于 Pu⁵⁺ 而言,存在的干扰粒子是一些低价态(+4,+3,+2,+1)、低能量但与被选粒子有相同荷质比(M/q)的粒子。气体电离室中充有 55 Torr (1 Torr = 133.322 Pa)的 C_3 H₈ 气体,电离室的能量分辨率(E/E)达到了 3% [13],足够将被测粒子与干扰粒子分开。

3 结果与讨论

3.1 新疆土壤中的钚

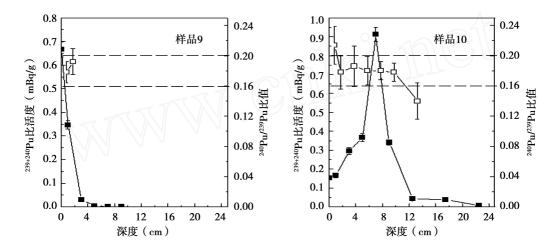
新疆采样点的表层土壤²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 比活度

采样点 9、10 为钻芯土壤采样,每 2 cm 取 样测量.²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 比活度和²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 同位素比 值及其深度分布如图 2 所示。采样点 9、10 在²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 比活度的深度分布上表现出两种不 同的模式:采样点 10 的239+240 Pu 比活度在土壤 深度为 6~8 cm 达到峰值 0.913 mBq/g,之后以 指数方式随深度衰减;采样点9表层土壤下无 峰值显示, 239+240 Pu 比活度直接从表层 0.666 mBq/g 开始以指数方式衰减 ,4~6 cm 土壤深度 以下很难测量到 Pu。采样点 10 的大部分 ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu累积在较深层土壤中,0~6 cm 的土壤 层对整个²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 存量的贡献为 42.3 %.而采 样点 9 的²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 绝大部分累积在浅层土壤中, 0~6 cm 的土壤层对整个²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 存量的贡献为 99.8 %。²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 同位素比值符合全球沉降值 $(0.18 \pm 0.02^{[3]})$ 的结果。采样点 5 和 10 的 ²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu同位素比值分别为 0. 155 和 0. 214 .其 他采样点则在 0.170~0.180 的范围内。对于 深度土壤²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 同位素比值深度分布,采样 点 9 在 0.178~0.192 的范围内,均值为 0.185, 采样点 10 在 0.178~0.186 的范围内,均值为 0.181,也与全球沉降的结果符合。

表 1 新疆罗布泊附近地表采样点²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 比活度和²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 同位素比值

Tab. 1	Activities of	^{239 + 240} Pu and	atom	ratios of	$^{240} \text{Pu}/^{23}$	⁹ Pu ir	samples	from	Xinjiang	
--------	---------------	-----------------------------	------	-----------	--------------------------	--------------------	---------	------	----------	--

采样点	采样日期	位 置	^{239 + 240} Pu 比活度(mBq/g)	²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu 同位素比值
XJ - 1	2007 - 09 - 05	41.99 N 85.21 °E	0.011 ±0.002	_
XJ - 2	2007 - 09 - 05	41.77 N 83.46 E	0.187 ±0.009	0. 180 ±0. 015
XJ - 3	2007 - 09 - 05	41. 32 N 84. 20 °E	0.010 ±0.001	_
XJ - 4	2007 - 09 - 05	40. 63 N 83. 31 E	0.010 ±0.001	_
XJ - 5	2007 - 09 - 06	37. 07 N 82. 76 E	0.100 ±0.008	0. 155 ±0. 026
XJ - 6	2007 - 09 - 06	37. 07 N 82. 76 E	0.077 ±0.008	0. 170 ±0. 037
XJ - 7	2007 - 09 - 06	36. 75 N 82. 04 E	0.827 ±0.035	0. 174 ±0. 012
XJ - 8	2007 - 09 - 06	37.02 N 80.94 E	0.527 ±0.021	0.170 ±0.011



图中虚线为 Pu 全球沉降的²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 比值范围(0.18 ±0.02)(图 3 同)

图 2 新疆罗布泊附近采样点 $(0\sim25~\text{cm})$ 土壤中 $^{239+240}$ Pu 比活度和 240 Pu/ 239 Pu 比值深度分布图 Fig. 2 $^{239+240}$ Pu activity and 240 Pu/ 239 Pu atom ratio in core soil samples (0-25~cm) collected from Xinjiang

采样点 9 的²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 沉积通量 (单位地面面积上的累积沉积活度) 为 16.7 Bq/m²,比 40 N ~ 50 N 全球沉降平均值 (55.4 Bq/m²) [16] 低 ,原因可能是由于强烈的风蚀作用 ,沉积了²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 的表层土壤不断的被损失。而采样点 10 的 $^{239+240}$ Pu沉积通量为 55.4 Bq/m²,与上述全球沉降平均值完全吻合。

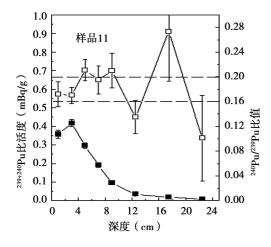
3.2 我国中部湖北土壤中的钚

湖北采样点 11、12 为钻芯土壤采样, ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu比活度和²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 比值及其深度分布 如图 3 所示。²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 比活度在采样点 11、12 上 呈现出相同的模式:在土壤表层下²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 比活 度存在峰值,随后随着土壤深度增加以指数形 式迅速衰减。不同的是采样点 11 在 $2 \sim 4$ cm 达到峰值 0.418 mBq/g,采样点 12 在 $4 \sim 6$ cm 达到峰值 0.502 mBq/g。采样点 11、12 大部分的 $^{239+240}$ Pu 都累积在较浅层土壤中, $0 \sim 6$ cm 土壤层对整个 $^{239+240}$ Pu 存量的贡献,采样点 11、12 分别为 75.5 %和 60.4 %。

采样点 11、12 的²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 同位素比基本符合全球沉降值($0.18\pm0.02^{[3]}$)的结果。采样点 11 的²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 同位素比值在 $0.170\sim0.210$ 范围内,均值为 0.186;采样点 12 的²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 同位素比值在 $0.186\sim0.220$ 范围内,均值为 0.198(由于 Pu 含量过小,10 cm 以下的²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu同位素比值没有统计在内)。采样点 11

的²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 沉积通量为 44.9 Bq/m², 与 30 N ~ 40 N 全球沉降均值 42 Bq/m²^[1]符合较好.采样

点 12 的 $^{239+240}$ Pu 存量为 54. 6 Bq/m 2 ,比上述全球沉降均值大。



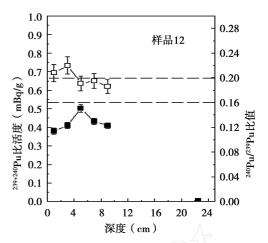


图 3 湖北采样点 (0~25 cm) 土壤中²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 比活度和²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 比值深度分布图

Fig. 3 $^{239+240}$ Pu activity and 240 Pu/ 239 Pu atom ratio in core soil samples (0 –25 cm) collected from Hubei Province

4 结论

新疆和湖北两地²⁴⁰ Pu/²³⁹ Pu 同位素比值与全球沉降的结果(0.18 ±0.02)符合得很好,表明这两个地区的 Pu 来自于全球沉降。不同地区地理环境的差异对表层土壤 Pu 的含量和核心土壤 Pu 的深度分布模式产生了显著影响:由于土壤含沙量不同,新疆不同地区表层土壤²²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 比活度存在明显差异;由于风蚀作用的可能影响,新疆土壤中²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 比活度深度分布存在两种模式;由于降水量和土壤中有机物含量的差异,新疆和湖北土壤中²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 比活度峰值位置不同,即迁移率不同。考虑到以上不同地理环境的影响,新疆和湖北两地²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 的沉积通量符合 UNSCEAR 对全球沉降的估计。

需要指出的是,本文报道的新疆采样点处于罗布泊西侧,包括西北和西南两个方向。位于下风向的东南方向地区有待于进一步研究。

本文的测量工作和相关的 AMS 技术资料,是由澳大利亚国立大学(The Australian National University)核物理系 AMS 研究组提供,实验人员在外经费由国家留学基金委资助,在此对所有参与和指导实验的人员和同事,特别是 L. K. Fifield 教授和 S. G. Steve 博士表示感谢。

参考文献:

- [1] UNSCEAR. Sources and effects of ionizing radiation [R]. New York. United Nations, 2000.
- [2] Harley J.H. Plutonium in the environment review[J]. Journal of Radiation Research, 1980, 21:83—104.
- [3] Kelley JM , Bond LA , Beasley TM. Gobal distribution of Pu isotopes and 237 Np [J]. Sci Total Environ , 1999 ,237/238 :483 —500.
- [4] Cooper LW, Kelley JM, Bond LA, et al. Sources of transuranic elements plutonium and neptunium in artic marine sediments [J]. Marine Chemistry, 2000,69: 253.
- [5] O Donnell RG, Mitchell PI, Priest ND. et al. Variations in the concentration of plutonium, strontium 90 and total alpha-emitters in human teeth collected within the British Isles[J]. Science of the Total Environment, 1997.201:235—243.
- [6] Brown TA, Marchetti AA, Martinelli RE, et al. Actinide measurements by accelerator mass spectrometry at Lawrence Livermore National Laboratory [J]. Nuclear Instruments and Methods, 2004, (B 223—224):788—795.
- [7] Fifield LK, Cresswell RG, Tada MLD, et al. Accelerator mass spectrometry of plutonium isotopes [J]. Nuclear Instruments and Methods, 1996, (B117): 295—303.

- [8] Fifield, LK, Clacher AP, Morris K, et al. Accelerator mass spectrometry of the planetary elements [J]. Nuclear Instruments and Methods, 1997, (B123): 400—404.
- [9] 颜启民,刘寿荪,陈爱民.北京地区土壤和水中 钚的浓度研究[J].环境科学,1984,(5):10→13.
- [10] Sha L , Yamamoto M , Komura K , et al. $^{239+240}$ Pu , 241 Am and 137 Cs in soils from several areas in china [J].J Radioanal Nucl Chem Letters ,1991 ,155 (): 145 —153.
- [11] 金玉仁. 张利兴. 周国庆,等. 两地土壤中的钚含量及同位素组成分析[J]. 分析化学研究报告, 2004,32(10):1321—1324.
- [12] Zheng J, Yamada M, Wu F, et al. Characterization of Pu concentrationand its isotopic composition in soils of Gansu in northwestern China [J]. Journal of Envir

- onmental Radioactivity, 2009, 100: 71.
- [13] Fifield L.K. Accelerator mass spectrometry of the actinides[J]. Quaternary Geochronology. 2008, (3): 276—290.
- [14] Priest ND. Accelerator mass spectrometry for plutonium isotopes [M]// Frontasyeva MV, Rerelygin VP, Vater P. Radionudides and heavy metals in environment. The Netherland: Kluwer Academic Publishers. 2000:9—19.
- [15] Lee MH, Lee CW, Hong KH, et al. Depth distribution of ²³⁹,²⁴⁰ Pu and ¹³⁷ Cs in soils of South Korea [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles, 1996, 204:135.
- [16] UNSCEAR. Ionizing radiation: sources and biological effects [R]. New York: United Nations, 1996.

Study on Plutonium in Terrestrial Soil Samples in China by AMS Method

Dong Wei, Yang Yilong, Guo Qiuju

(State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, School of Physics, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: To study Pu concentrations and its isotope ratio distributions present in China , then to identify its source and understand the characterization of Pu in the environment , the $^{239+240}$ Pu activity and 240 Pu/ 239 Pu atom ratio in soil samples from Xinjiang Autonomous Region and Hubei Province in China were investigated using Accelerator Mass Spectrometry (AMS) . The $^{239+240}$ Pu activity and the 240 Pu/ 239 Pu atom ratio in surface soils in Xinjiang ranged from 0.010 to 0.827 mBq/g and 0.155 to 0.214 , respectively. The $^{239+240}$ Pu inventories of two core soil samples in the surrounding areas of Lop Nor in Xinjiang were 16.7 Bq/m² and 55.4 Bq/m² , respectively. Vertical profile of $^{239+240}$ Pu activity in the core soils collected from Xinjiang exhibited two different patterns: 1) The maximum concentration appeared below surface and then decreased nearly exponentially with increasing depth; 2) The $^{239+240}$ Pu activity decreased nearly exponentially from surface with increasing depth. The $^{239+240}$ Pu inventories of two core soil samples collected from Hubei were 44.9 Bq/m² and 54.6 Bq/m² , respectively. And the maximum concentration appeared in 2—4 cm and 4—6 cm , which were 0.418 mBq/g and 0.502 mBq/g , respectivelly. The 240 Pu/ 239 Pu atom ratio of core soil samples ranged from 0.170 to 0.210 and from 0.186 to 0.220. It was suggested that the 240 Pu/ 239 Pu atom ratio in soils of China was similar to global fallout values , and the local effects of China 's atmospheric nuclear tests on terrestrial in China were not observed.

Key words : Pu ; AMS ; $^{239+240}$ Pu Activity ; 240 Pu/ 239 Pu Atom Ratio ; Soil