

# 海洋放射化學—研究海洋中清除現象的有效工具

魏慶琳\*

## 摘要

本文就放射化學的基本知識，天然放射核種在海洋中的分佈狀況及其在海洋清除現象上，被利用為追蹤劑的情形作一介紹。

## 一、前言

本文的重點為闡述天然放射核種(*radionuclides*)在研究海洋清除現象上所扮演的角色。

放射核種最大的特點，就是具有一特定的蛻變速率(*decay rate*)，可以被利用為類比金屬(*analogue metal*)或懸浮顆粒體的追蹤劑(*tracer*)，來推演海洋中各種作用的速率。另外，放射核種的量測比微量金屬來得容易，其主要原因是放射核種在採樣和分析時，較不易受到污染之故。

本文將先提供放射化學之基本知識，再介紹存在於海洋中的天然核種。最後就天然核種在清除作用研究的利用實例，作一介紹。

## 二、放射化學的基本知識

### 2.1 什麼是放射性

我們都知道，原子核是由一定數目的質子(*proton*)和中子(*neutron*)所組成，某些原子核內的質子和中子組合是不穩定的，而會釋放能量，以達一穩定的狀態，這種現象稱為放射蛻變(*radioactive decay*)。放射蛻變的釋能方式或以粒子型式(如阿爾發粒子及貝它粒子)或以電磁波型式(如伽瑪射線)進行；若以粒子釋放型式進行，則會使核種本身轉變為另一核種，我們稱蛻變的核種為母核種(*parent nuclide*)，而蛻變作用產生的核種為子核種(*daughter nuclide*)。放射化學常用的單位為每分鐘蛻變的次數(

\*台灣大學海洋研究所副教授

desintegration per minute, dpm) 或居禮(Curie,Ci), 一居禮等於 $2.22 \times 10^{12}$  dpm。

## 2.2 基本蛻變定律(basic decay law)

所有放射核種的蛻變反應均為一階反應(first order reaction)，即蛻變的速率和核種之數目成一定比關係：

N：放射核種的數目

$\lambda$  : 蛻變常數 (decay constant)

方程式(1)的積分型式爲

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

No：放射核種的起始數目

每一放射核種都有一特定的蛻變常數，其單位是時間的倒數，當  $N = 1/2N_0$  時  $t = \frac{0.693}{\lambda}$

，我們稱此特定的時間為半衰期 (half life,  $t_{1/2}$ )，換句話說，一核種的半衰期，即為該核種蛻變成原來數目的一半所需時間。

## 2.3 母一子核種的關係

以上所述的蛻變定律為系統中只含有單一核種的現象，而母核種發生蛻變時所產生的子核種，其本身亦具有放射性，故欲描述母—子核種的體系時，其數學式為

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad \dots \quad (3)$$

$N_1, N_2$  : 母核種及子核種之數目

$\lambda_1, \lambda_2$ ：母核種及子核種之蛻變常數

式(3)的積分型式爲

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^{\circ} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^{\circ} e^{-\lambda_2 t} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

我們可以由  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$  的相對大小，將式(4)簡化而呈現三種有趣的類別。

1. 當  $\lambda_1 < \lambda_2$  時：瞬間平衡(transient equilibrium)

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1} \quad \dots \quad (5)$$

圖 1 為母核種和子核種對蛻變時間作圖，母核種和子核種在一相當時間後，放射活度呈一定化關係，但永不相等。

2. 當  $\lambda_1 \ll \lambda_2$  時：永世平衡 (secular equilibrium)

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad \text{---(6)}$$

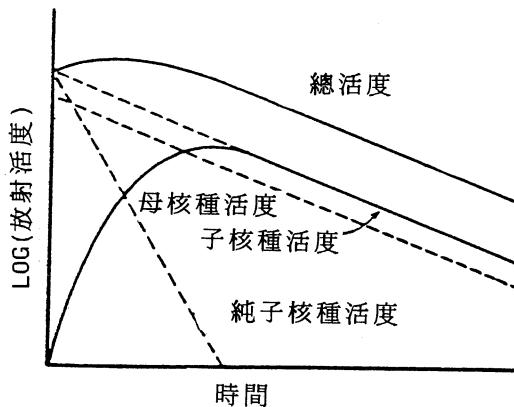


圖 1 母 - 子核種之瞬間平衡關係圖

圖 2 為永世平衡條件下，母核種和子核種在一相當時間後，其放射活度相等，即  
 $\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$ 。

3. 當  $\lambda_1 > \lambda_2$  時：非平衡 (non-equilibrium)

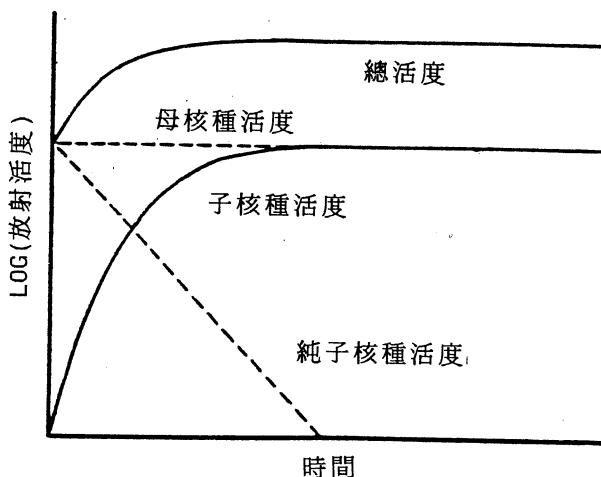


圖 2 母 - 子核種之永世平衡關係圖

圖 3 為非平衡性條件下，母核種和子核種對蛻變時間作圖，由圖 3 可看出母子核種間沒有系統性的關係。

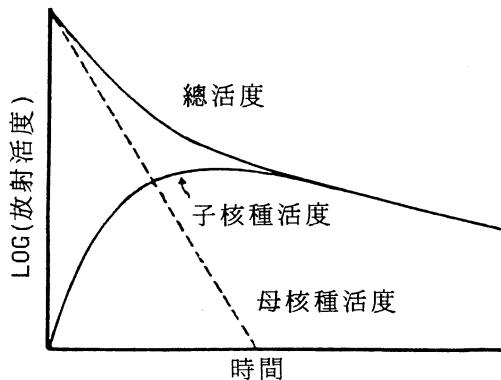


圖 3 母 - 子核種之非平衡關係圖

### 三、天然鈾 - 鈈放射系列

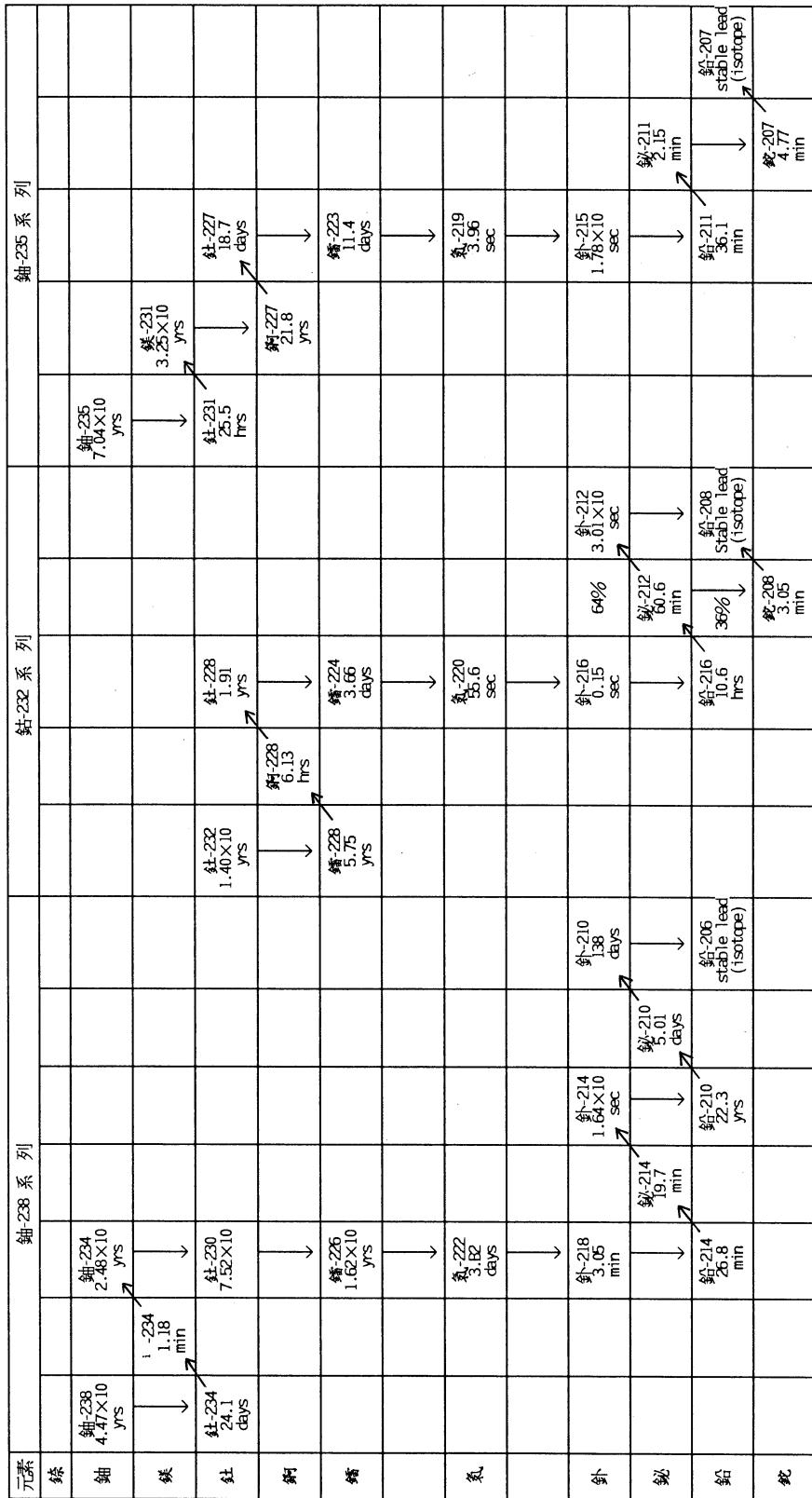
自然界存在之元素，其原子量大於 83 (鉢) 者，都具有放射性。週期表上的放射元素，若屬天然來源者，都屬於三大放射系列。表 1 為三大放射系列的蛻變表，分別由三個極長壽之母核種（鈾-238，鈈-232及鈾-235）為首，蛻變產生 10 種元素，29 個核種及 3 個穩定終結核種（鉛-206，鉛-208及鉛-207）。10 種元素中，包含唯一的一個氣體元素，即氡 (Rn)，及 4 個化性上特別易和懸浮顆粒體結合的元素，即鈈 (Th)，镤 (Pa)、鉛 (Pb) 和鉵 (Po)。

當然，天然鈾 - 鈈放射系列中的 29 個核種，不是個個都能被利用來研究海洋中發生的現象，如果欲利用放射核種當作海洋現象的追蹤劑，則核種必須要合於下條件：

1. 該放射核種必須受欲研究現像的影響。
2. 受研究現象的速率，必需和放射核種的蛻變速率相當。
3. 該放射核種必須是可量測的。

舉例來說，如果一個核種在海水中的化性是穩定的而不易和懸浮顆粒體結合（如鈾）。那麼想利用鈾-238來研究海洋中懸浮顆粒體的沉降速率，就如緣木求魚，永遠都無法得到答案。再如鈈-232的半衰期是  $1.41 \times 10^{10}$  年，而懸浮顆粒體在表層海洋中的停留時間 (residence time)，通常不過數天到數十天而已，縱使鈈是最易和懸浮顆粒體結合的元素，鈈-232在表層海洋中的活度變化，亦不可能是因顆粒體的消長影響所致。最後的一個條件指出，該放射核種必須是可量測的，其理甚明。有些核種（如鉵-212），衰變速率極快，在不到一秒鐘的時間，即蛻變消失，遑論量測其於水體中之活度。

表 1 天然三大放射系列螺旋圖針—234追蹤劑



#### 四、天然放射核種在清除作用上的應用

於第二節中，我們介紹了母子核種之放射活度，隨時間變化的關係；當母核種的蛻變速率遠小於子核種之蛻變速率時( $\lambda_1 << \lambda_2$ )，母子核種在一系統內之放射活度，應於一定時間內達到永世平衡，即母核種和子核種放射活度應該相等。但是，於一系統內，如果有懸浮顆粒體對子核種的結合度，大於對母核種的結合度，再加上懸浮顆粒體經重力沈降作用，將結合的核種運離系統之外，則會造成母子核種間的放射活度不等的現象，即所謂的不平衡(disequilibrium)；母子核種之間放射活度不平衡的程度愈大，代表清除作用的速率愈大。

以下我們可舉鈈-234／鈾-238母子核種為例，介紹海洋放射學家如何經由簡易之清除作用模式，演繹清除速率及顆粒體沈降速率之方法。鈾-238的半衰期為 $4.5 \times 10^9$ 年（參見表1），係鈾-238放射系列之起始核種，鈾在海水中之化性傾向於和碳酸根離子( $\text{CO}_3^{2-}$ )形成穩定之錯合物( $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ )而不易和懸浮顆粒結合(Langmuir, 1978)，故在海洋中的分佈呈守恆性(conservative)，如圖4所示，台灣四周表水中鈾-238和鹽度之間呈一線性關係，顯示鈾的分佈主要受擴散混合等物理現象所控制。

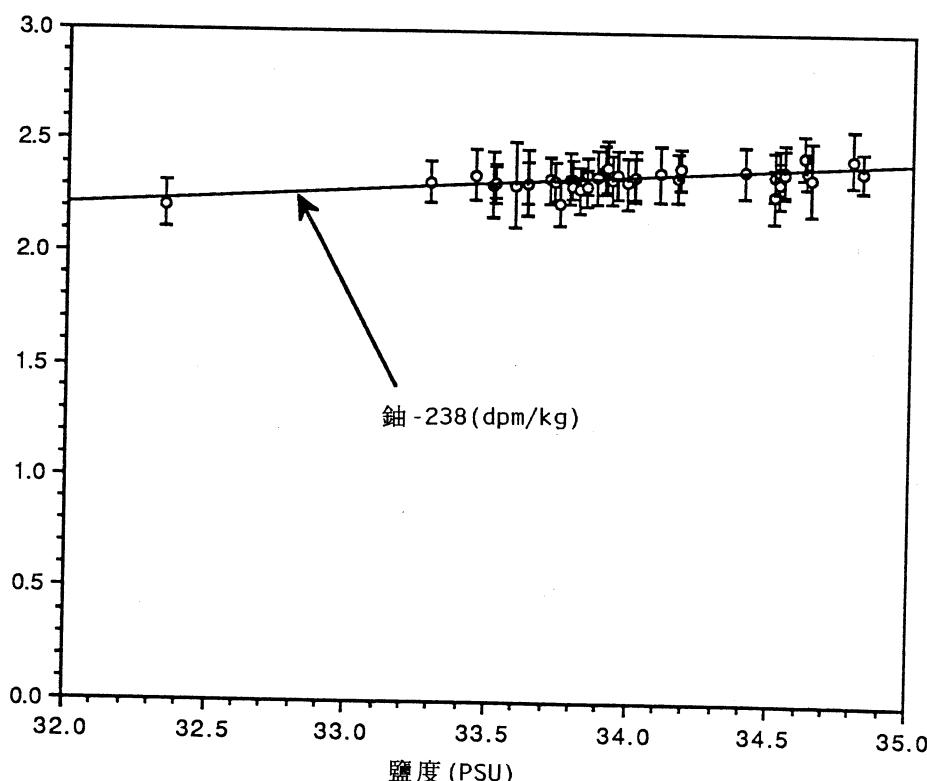


圖4 台灣四周附近海域表水中鈾-238和鹽度相關性

鈾-238經阿爾發蛻變後，即產生鉭-234，鉭-234再經貝它蛻變生成鈾-234，鉭-234的半衰期甚短，只有24.1天。圖5為假設一公升的海水中起始成份只有2.5dpm的鈾-238，隨時間變化產生鉭-234的情形；由圖中可看出，在約150天後（約6個鉭-234半蛻期），鈾-238和鉭-234的放射活度即達永世平衡。讀者可想像，海洋的年齡絕對要比150天要長得多，若非海洋中存在著清除者—懸浮顆粒，我們量得的鈾-238和鉭-234放射活度應該相等。鉭元素在自然界中，可算是對懸浮顆粒結合力最强的一個元素，和不易結合懸浮顆粒的母元素—鈾配合，提供海洋學家一個極有用的自然工具，來研究懸浮顆粒的動力學(particle dynamics)。

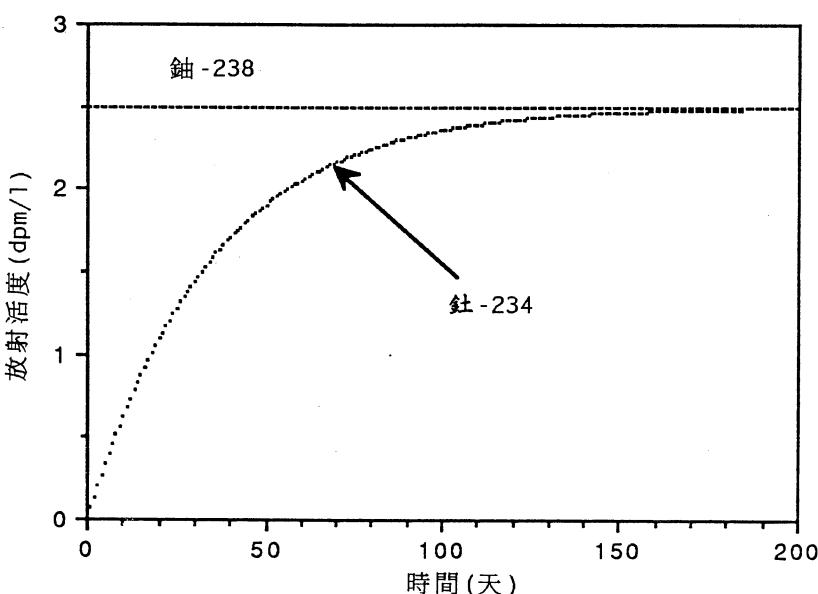


圖 5 鈾-238放射蛻變產生鈾-234隨時間變化情形

鈾-238、鈱-234和懸浮顆粒在海洋中的相互關係可如圖6表示。海水樣品經過濾後可分別量測溶解相和懸浮顆粒相的鈱-234，溶解相和懸浮顆粒相鈱-234可依質量守恆定律，列出聯立方程式如下：

$U$ ：鈾-238之放射活度 (dpm/l)

D<sub>Tb</sub>: 溶解相鉭-234之放射活度 (dpm/l)

$P_{Th}$ ：懸浮顆粒相鈈-234 之放射活度(dpm/l)

$\lambda_{Th}$ ：鈈-234之放射常數(0.029 day<sup>-1</sup>)

J：清除速率(dpm/l/day)

P：顆粒去除速率(dpm/l/day)

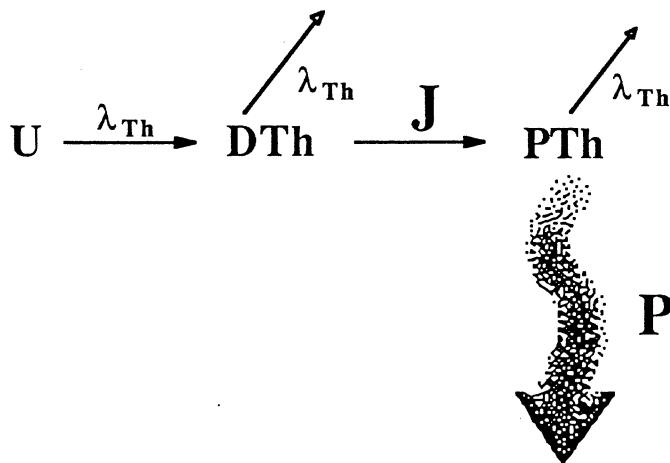


圖 6 不可逆清除模式之示意圖

以文字來說，溶解相的鈈-234隨時間的變化，應是鈾-238蛻變而來，減去鈈-234本身的變化，再減去因清除作用去除的量；顆粒相的鈈-234則由清除作用得來的量，減去顆粒相鈈-234的蛻變及隨顆粒體因沉降作用而離開系統之鈈-234。一般說來，在海洋中的鈈-234，於特定的地域應呈穩定狀態(steady state)即  $\frac{dD_{Th}}{dt} = \frac{dP_{Th}}{dt} = 0$ ，於是我們可以很容易地算出，清除速率及顆粒去除速率：

$$J = \lambda_{Th} (U - D_{Th}) \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

$$P = \lambda_{Th} (U - D_{Th} - P_{Th}) \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

而溶解相之鈈-234和顆粒相的鈈-234分別對清除作用及顆粒體沉降作用的停留時間，亦可由下列關係式算出：

$$\tau_{D_{Th}} = \frac{D_{Th}}{J} \quad \dots \dots \dots \quad (11)$$

$$\tau_{P_{Th}} = \frac{P_{Th}}{P} \quad \dots \dots \dots \quad (12)$$

$\tau_{DTh}$ ：溶解相鉭-234 之停留時間 (day)

$\tau_{PTh}$ ：顆粒相鉭-234 之停留時間 (day)

圖 7 為美國南普峽 Dabob 峽灣中的溶解相和顆粒相鉭-234 的垂直分佈圖及利用(1)及(2)式算出之鉭-234 停留時間。

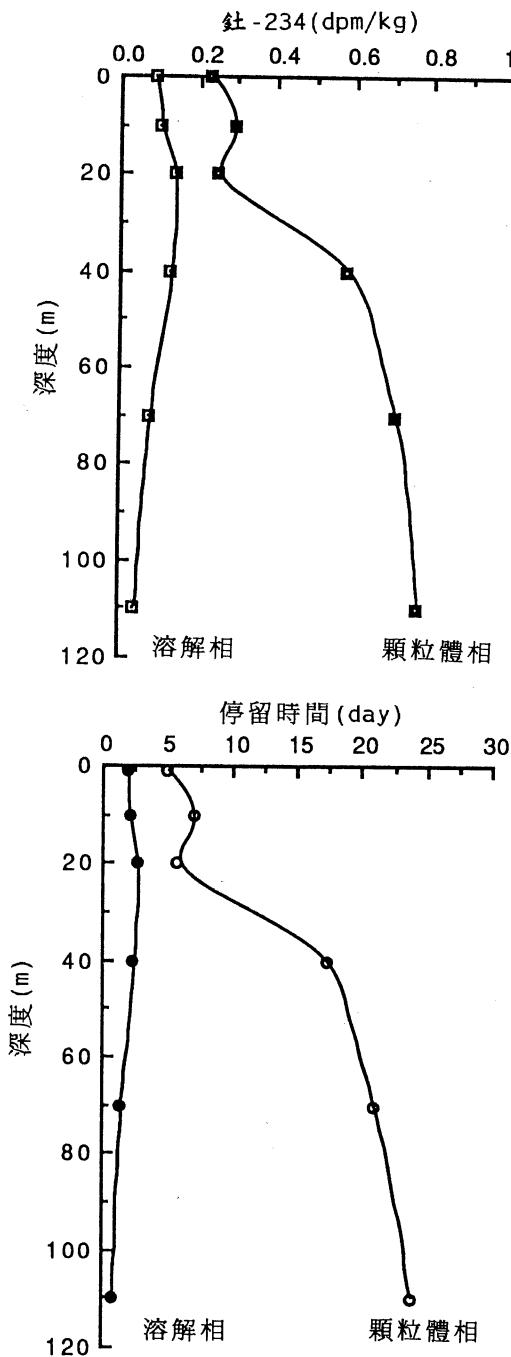


圖 7 溶解相和顆粒體相鉭-234 經不可逆清除模式計算所得之停留時間垂直剖面圖

由圖 7 可知，大部份的鈈-234在該地區中是以顆粒相存在，而溶解相鈈-234在水體中的停留時間介於 1 天到 3 天之間，在中層水體中 (20m~60m)；溶解相鈈-234似有較長的停留時間，此乃因表層及底層水體中含有較高量的顆粒體之故（見圖 8）；表層水及底層水中，懸浮顆粒量高導因於生物體的作用和底泥的再懸浮作用 (resuspension)。顆粒相的鈈-234停留時間則介於 5 ~ 25 天之間，據此推算懸浮顆粒體的沉降速率約為 4 m/day。

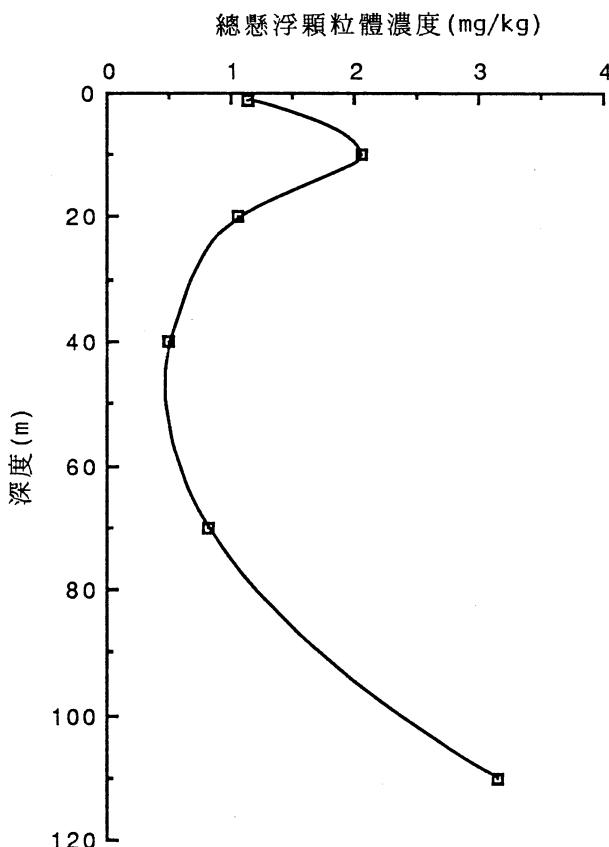


圖 8 美國 Dabob 峽灣水體中總懸浮顆粒之垂直剖面圖

表 2 列舉可以被用來研究海洋清除現象的天然母子核種，其半衰期和適用的區域亦列述於表中。放射核種在海洋學上的應用方興未艾，對於重金屬的循環機構探討上，必將有所貢獻。

表 2 適於被利用為海洋清除作用的天然核種追蹤劑

母 核 種		子 核 種		適用區域
核 種	半蛻期(年)	核 種	半蛻期(年)	
U-238	$4.47 \times 10^9$	Th-234	0.066	淺層海洋
Ra-228	5.75	Th-228	1.91	深層海洋
U-234	$2.48 \times 10^5$	Th-230	$7.52 \times 10^4$	深層海洋
U-235	$7.04 \times 10^8$	Pa-231	$3.25 \times 10^4$	深層海洋
Ra-226	$1.62 \times 10^3$	Pb-210	22.3	淺、深層海洋
Pb-210	22.3	Po-210	0.38	淺、深層海洋

## 五、結論

本文就放射化學的基本定律及其在海洋清除現象領域中的利用作一介紹。南普峽 Dabob 峽灣所量得的鈈-234資料，則提供放射化學在海洋學上應用的實例。

## 六、參考資料

- (1)Ku, T.L., K.G.Knauss, and G.G. Mathiew, Uranium in Open Ocean, Concentration and Isotopic Composition, Deep Sea Res. 24, 1005-1017, 1977.
- (2)Langmuir, D. Uranium Solution-mineral Equilibria at Low Temperatures With Application to Sedimentary Ore Deposits. Geochim Cosmochim Acta, 42, 547-569, 1978.
- (3)魏慶琳，海洋中的清除作用—影響重金屬分佈的主要機制，工業污染防治，37, 13-18, 1991。