

渤海湾沉积物中钚的测定*

李培泉 于银亭

(中国科学院海洋研究所)

颜启民

(中国科学院原子能研究所)

1958年, Thomas等人首次测定了海洋生物中的钚(Pu), 从而开始了海洋环境中超铀元素的研究。七十年代, 超铀元素的研究已成了海洋同位素化学的重要内容之一, 甚至超过了对 ^{90}Sr , ^{137}Cs 等核素的研究。因为超铀元素毒性大(Pu是极毒物质)、半衰期长(几十年到几万年)、与生物和环境的关系比较密切, 它也可能通过生物链(海水—海洋生物—人体)而造成对人体的危害。

我国海洋环境中超铀元素的研究刚刚开始, 方法的研究与海洋调查相比更少一些。1981年上半年, 我们乘金星轮在渤海湾采了19个站位的表层沉积物, 对其进行了放化分离和测定, 完成了该区Pu量的分析。

一、分析方法

沉积样品是用一般采泥器完成的。样品在 110°C 下烘干, 磨碎、过筛。从中称取50g, 放入150ml玻璃烧杯中, 加入70ml 7.5N的热硝酸, 搅拌后置于电炉上加热沸腾10分钟, 冷却至室温, 离心(3000转/分)5—10分钟。收集上清液, 再加入40ml 7.5N的热硝酸重复第一次操作。两次上清液合并。残渣再用30ml 3N HNO_3 和30ml去离子水分别洗涤一次, 离心, 上清液与前两次清液合并。在室温下用氨基磺酸亚铁还原浸取液中的Pu, 时间为5—10分钟, 然后用亚硝酸钠氧化5—10分钟, 加热沸腾, 使溶液中过量的亚硝酸钠完全分解。冷却至室温, 然后将溶液以每分钟2—3ml的流速通过反相分配色层柱, 使溶液中Pu被吸附到柱上。用20ml 10N HCl 和20ml 3N HNO_3 分别淋洗一次, 用

2ml去离子水通过柱子以降低酸度。用8ml 0.025M草酸、0.15N硝酸溶液洗脱。

将上述8ml洗脱液收集在电沉积槽中, 其阴极需要抛光, 用1:1的氨水调节pH值在1.5—2之间, 装好阳极, 在电流密度 $600\text{mA}/\text{cm}^2$ 下进行电沉积60分钟。结束前一分钟加入1:1氨水1ml, 继续沉积1分钟, 断开电源, 取下阴极不锈钢镀片, 烘干、灼烧。

用低本底半导体 α 计数器或低本底 α 谱仪测量样品24小时。整个方法的回收率为82%。该方法灵敏度为 $3.9 \times 10^{-16}\text{Ci}/\text{g}$, 对U, Th, Po, Am, Cm的去污系数在 10^4 — 10^5 , 而对Np为8.4。方法灵敏度高, 流程短, 操作方便, 对主要 α 干扰核素去污良好, 电沉积牢固而薄, 适于能谱分析。

二、结果与讨论

(一) 渤海湾表层沉积物中Pu的含量

渤海湾沉积物中的采样站位及其Pu的总量, 见图1和表1。

从表1看出, 渤海湾沉积物中的Pu含量波动在 $(2.5-7.6) \times 10^{-15}\text{Ci}/\text{g}$, 即2.5—7.5 fCi/g之间, 平均值为 $5.5 \times 10^{-15}\text{Ci}/\text{g}$, 即5.5 fCi/g。

我们测定的Pu, 包括 $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu} + ^{238}\text{Pu}$ 和 ^{241}Pu 等几种同位素。但由于条件的限制, 没有进一步对它们进行分离测定。因此,

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第957号。样品采集由卢光山同志完成, 谨致谢忱。

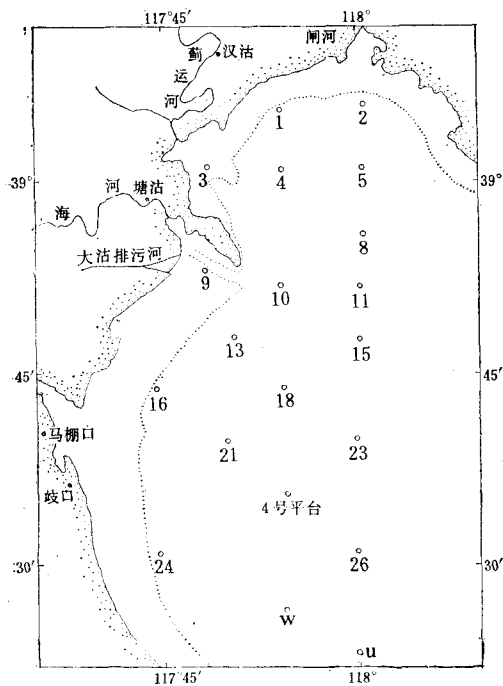


图1 渤海湾表层沉积物采样站位

表1 渤海湾沉积物中Pu的浓度 (Ci/g)

站 位	浓 度	站 位	浓 度
1	2.5×10^{-15}	16	5.8×10^{-15}
2	6.7×10^{-15}	18	4.9×10^{-15}
3	3.7×10^{-15}	21	6.1×10^{-15}
4	6.1×10^{-15}	23	6.6×10^{-15}
8	7.6×10^{-15}	24	5.4×10^{-15}
9	3.7×10^{-15}	26	4.7×10^{-15}
10	5.5×10^{-15}	4号平台	5.5×10^{-15}
11	7.1×10^{-15}	W	4.1×10^{-15}
13	6.9×10^{-15}	U	4.2×10^{-15}
15	3.7×10^{-15}	总平均	5.5×10^{-15}

上述结果应当是样品中的总Pu量。但根据它们的半衰期长短和相互比值得知，其主要成份是 $^{239+240}\text{Pu}$ 。E.Holm 等人报道，在地中海表层海水中的 ^{238}Pu 只为 $^{239+240}\text{Pu}$ 含量的0.04。同样，沉积物中的 ^{238}Pu 也比 $^{239+240}\text{Pu}$ 低得多。

为了了解渤海湾沉积物中Pu的污染水平，我们比较了几种类型的海区（包括水库），见表2。

表2 渤海湾沉积物中Pu含量与其它几个区域（核排污区、水库）的比较

区 域	$^{239+240}\text{Pu}$ 含量 (fCi/g)	参 考 文 献
温茨凯	110000	Holm, 1977
孟买湾	82—1610	Pillai, 1975
日本水库	64	Sakanoue, 1971
美国布兹尔湾	46	Bojanowski, 1975
伍兹霍尔池塘	1.2	Bojanowski, 1975
加拿大安大略湖	90	Bojanowski, 1975
渤海湾	5.5	本文作者, 1982

从表2看出，Pu在沉积物中的含量因区域条件不同而异。在有核能设施的海区，一般含量最高。例如，温茨凯排污区 $^{239+240}\text{Pu}$ 的含量可高达 $1.1 \times 10^5 \text{fCi/g}$ ，比一般区域高4—5个数量级。据1976年报道，温茨凯核处理厂15年中排放的Pu总量为 10^4Ci ，约为英国Pu生产量的0.3%，显然这些排放的Pu将会污染附近海区，从而使沉积物的Pu量大大增高。

另外，在水库中Pu含量也较高。如日本和美国的几个水库，其Pu量大体相当，当然一方面与在日本的原子弹爆炸和在美国的实验性爆炸有关；另一方面也与水库中水体比较稳定，从而使Pu容易沉积有关。

由表2看出，渤海湾是属于低Pu污染区。

(二) 渤海湾表层沉积物的分布与沉积物粒度的关系

渤海湾是半封闭性海湾，平均水深8米，与大沽河、蓟运河等河流相连，其沉积物主要来自大陆径流。渤海湾沉积物的类型见图2。

从图2看出，渤海湾沉积物的粒度可以分为粉砂、粉砂质软泥和软泥三类。其中以软泥为主，粉砂较少（在我们的站位中），粉砂质软泥居中。将Pu的含量与其粒度作一对比，发现在渤海湾沉积物中粒度对Pu的影响并不明显。当然最高值（8号站位）仍出现在软泥部分，低值（9号、1号站位）出现在粉砂中和粉砂质软泥中。

但总的看来，Pu含量趋向于均匀分布状态，大体在3—8fCi/g范围内波动。这与该区水体混合较好，悬浮体也比较均匀，从而使海

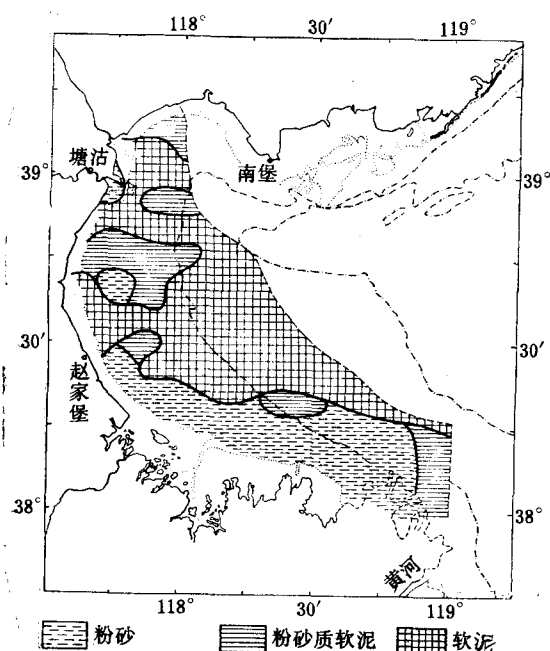


图2 渤海湾沉积物的类型¹⁾

水中的Pu比较均匀下沉有关。同时也与Pu主要以颗粒状态存在有关。

(三) Pu的转移

渤海湾Pu的主要来源是核武器试验后的大气沉降。陆地和大气中的Pu借助于风成搬运、降水和重力作用而下沉到海水表面。然后随海水运动而作水平和垂直扩散。但是Pu在海水中主要以颗粒状态存在，并且又容易同悬浮体（无机和有机悬浮体）、泥砂等物质结合。在渤海湾中含有大量的悬浮物质，因而Pu就很容易进入沉积物。根据 Pillai 对海洋环境中Pu行为的研究得知，近岸海水中的泥砂及沉积物对Pu有较高的储积能力，大约99%的Pu可为沉积物（系海水中悬浮体下沉后变成的）所消除，海水和悬浮泥砂之间的Kd值平均约为 9.6×10^4 。

生物也能吸附Pu。海藻能很好地富集Pu，有些藻类和大型水生生物摄取Pu的能力要比鱼高 10^2-10^3 。浮游生物也能富集Pu，这种生物因素包括动物的粪便，对Pu的下沉均会起到促进作用。在渤海湾，生物对Pu的转移与悬浮体（或沉积物）相比可能是次要的。因为渤海湾海水中的悬浮体含量（45.5mg/L）

比生物含量高得多。

进入海水中的Pu将以可溶态、胶态和悬浮状态形式存在。一般来说，它在海水颗粒组分中的比例比较大，但因海区不同而异，可以在4—70%范围内波动。了解它在海水颗粒组分中所占的比例多少，对探明Pu的转移运动规律是很重要的。

表3列出了不同区域表层海水中颗粒 $^{239+240}\text{Pu}$ 和未过滤海水的 $^{239+240}\text{Pu}$ 之浓度分配。可以看出，外洋的颗粒组分中Pu占的比例高达70%左右，可以预料它的运动过程将为海水颗粒物质所制约。然而，地中海的颗粒组分中Pu的含量却较低。这说明相当量的Pu仍然存在于海水中，至少是在表层海水中。据分析，这与 ^{241}Am 优先与无机悬浮体结合下沉而使Pu失去了载体有关。

表3 不同区域表层海水中颗粒 $^{239+240}\text{Pu}$ 和未过滤海水 $^{239+240}\text{Pu}$ 浓度的分配

海区	颗粒组分 ($>0.45\mu\text{m}$) $^{239+240}\text{Pu}$ (%)	未过滤海水 $^{239+240}\text{Pu}$ 浓度 (fCi/L)
外洋	≈ 70	≈ 1
比基尼	≈ 40	50
密执安湖	5—40	0.6
爱尔兰海	≈ 30 (1976)	100
大西洋	(1—1.5)	—
爱尔兰	36(1976) 36(1978) 不同作者	2400 20
地中海	4	1

在渤海湾海水颗粒中Pu的含量究竟占多少，海水中颗粒对Pu的转移起多大作用，目前尚没有实验资料，这有待于进一步研究。但是，根据渤海湾水浅，上下混合很好，悬浮体和泥砂含量很高这一特点来推断，渤海湾海水颗粒组分中的Pu将占很大比例，而且转移的主要机制也是由颗粒下沉过程所控制的。

渤海湾的部分悬浮物和泥砂在水文动力因素的作用下，也在向外搬运和迁移，而一部分

¹⁾ 本图由马锡年同志提供，谨致谢忱。

Pu 也将随其运动而转移到外海, 定量的阐明它们的转移过程和相互关系, 对于海洋学的有关学科的发展将起重要作用。

(四) 渤海湾沉积物中 Pu 与 ^{137}Cs 的比值

某两个元素在海水和沉积物中的比例变化, 能够反映出它们的物理化学性质、分馏程度和运动规律的不同。Pu 与 ^{137}Cs 的比例变化也说明了这一规律。在渤海湾沉积物中, 我们对各站位中的 Pu 和 ^{137}Cs 强度进行了测定, 并计算了它们的比值, 见表 4。

表 4 渤海湾沉积物中的 Pu 同 ^{137}Cs 的比值

站 位	Pu/ ^{137}Cs	站 位	Pu/ ^{137}Cs
1	0.091	16	0.023
2	0.030	18	0.033
3	0.017	21	0.027
4	0.028	23	0.026
8	0.067	24	0.025
9	0.014	26	0.019
10	0.062	4号平台	0.024
11	0.054	W	0.014
13	0.032	U	0.023
15	0.031	总平均	0.034

从表 4 看出, 所测站位中 Pu/ ^{137}Cs 的比

值平均为 0.034 (0.014—0.091)。这一比值说明, 在沉积物中 Pu 的强度远远低于 ^{137}Cs 的强度。同时也证明, Pu 的来源贫于 ^{137}Cs 。

在海洋同位素化学研究中, 往往通过某两个元素在海水和沉积物中比值的变化来了解它们的物理化学性质、分馏程度和运动规律。Pu/ ^{137}Cs 比值就是一例。不过对渤海湾来说, 研究这一问题的不足之处是缺乏海水中 Pu/ ^{137}Cs 比值的资料。然而, 为了对此问题进行一些了解, 我们近似的以同一纬度的其它海区的海水 Pu/ ^{137}Cs 比值作为渤海湾的海水 Pu/ ^{137}Cs 比值, 并与沉积物 Pu/ ^{137}Cs 比值进行比较。这种考虑的根据是: 大气沉降为同位素进入海洋的主要方式; 在同一纬度带有相似的同位素沉降量。为此, 我们以日本在 $38^{\circ}43'—40^{\circ}36' \text{N}$ 和 $133^{\circ}43'—138^{\circ}12' \text{E}$ 范围内所测海水的 Pu/ ^{137}Cs 比值 (0.0012—0.0020), 作为渤海湾海水的近似比值。对比上述两个比值看出, 沉积物中的 Pu/ ^{137}Cs 比值要比海水高数十倍。这种现象表明, 海水中的 Pu 要比 ^{137}Cs 下沉的快或沉积物更易富集 Pu。可以认为, 这种分馏现象主要是由它们的物理化学性质不同所决定的, 进而推知, 在海洋中 Pu 和 ^{137}Cs 这两个核素将经历着不同的运动过程。

(参考文献略)

DETERMINATION OF THE CONCENTRATIONS OF PLUTONIUM IN SEDIMENT OF BOHAI BAY

Li Peiquan and Yu Yinting

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Yan Qimin

(Institute of Atomic Energy, Academia Sinica)

Abstract

The concentrations of plutonium in sediment of Bohai Bay was determined in 1982. The mean concentration of plutonium is about 5.5 fCi/g, Pu/ ^{137}Cs activity ratio in surface sediment is 0.036. The transport of plutonium from seawater to bottom and the relationship between the distribution of Pu and sediment grain are also discussed.