

黄河下游及河口区超铀元素 Pu 的浓度测定

李培泉 于银亭

(中国科学院海洋研究所, 青岛, 266071)

颜启民

(中国科学院原子能研究院, 北京, 102413)

收稿日期 1989年7月12日

关键词 半衰期 ($T_{1/2}$), 下落物, 活性

提要 本文测定研究了黄河口及下游区表层沉积物中的 Pu 浓度。结果表明, 该区表层沉积物中存在微量的 Pu 污染; 黄河口的 Pu 浓度高于下游区; 该区的 Pu, ^{137}Cs 两个同位素有相似的变化规律。

地球上发现的 Pu 同位素 (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu 和 ^{242}Pu) 都是人类利用原子能的产物,目前它已成为环境的重要污染因子之一,并且愈来愈引起了人们的关注。核武器试验是环境中 Pu 的主要来源,过去核武器试验已向地球沉积了 400 kCi 的 ^{239}Pu , ^{240}Pu , 其中约有 330 kCi 的 Pu 成为全球性的下落物,约 70 kCi 的 Pu 沉积在试验区。在全球下落 Pu 中, ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 是最为主要的同位素, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 活性比大约为 0.67,在上述 400 kCi 的 ^{239}Pu , ^{240}Pu 中, ^{239}Pu 大约为 240 kCi, ^{240}Pu 为 160 kCi, 此值相当于 3 900 kg 的 ^{239}Pu 和 700 kg 的 ^{240}Pu 。太空航器的偶然事故可以释放大量的 ^{238}Pu 进入大气中,例如 1964 年 SNAP-9A 太空卫星在印度洋释放了 17 kCi (1 kg) 的 ^{238}Pu 。此外,核反应堆的破裂,低水平放射性废物的排放等都是环境 Pu 的来源。Pu 被列为极毒物质,半衰期又很长 ($^{239}\text{Pu} T_{1/2} = 24\ 400\text{a}$, $^{240}\text{Pu} T_{1/2} = 6\ 537\text{a}$),同时在未来增殖性反应堆中又可能是重要的燃料,所以对它的研究格外突出。Pu 在海洋中的存在状态,分布规律以及在研究质点运动和污染历史中的作用都是当今许多科学家感兴趣的问题。由于我国对海洋环境中超铀元素的研究不多,又加条件所限,因此,工作深度仍很不够。1984 年我们在黄河下游及河口区 19 个站位进行了表层沉积物取样并进行了 Pu 总量测定,这些资料对了解我国近海及河流中的 Pu 分布有重要意义。

I. 分析方法

采集沉积样品是用大洋 50 采泥器完成的,称取烘干过筛处理过的样品 50g,加入 70 mL 7.5 mol/dm³ 的热硝酸,加热、冷却、离心,取上清液进行分析。上述步骤要重复一次。在室温下,用氨基磺酸亚铁还原 Pu,再用亚硝酸钠氧化之,加热分解过量的亚硝酸钠,溶液以 2—3 mL/min 的流速通过反相分配色层柱,将 Pu 吸附之,用 10 mol/dm³ HCl 和 13 mol/dm³ HNO₃ 淋洗之后,用去离子水降低酸度,然后用 0.025 mol/dm³ 草酸, 0.15 mol/dm³ HNO₃ 溶液洗脱,

对洗脱液进行电沉积,将 pH 调至 1.5—2.0 之间,电流密度为 600 mA/cm²,沉积时间 1h。将阴极不锈钢镀片取下后,烘干灼烧,然后用低本底 α 谱仪和 α 计数器测定样品 24h,方法回收率为 82%,该方法的灵敏度为 $3.9 \times 10^{-16}\text{Ci/g}$,对 α 干扰核素去污效果良好,适于海洋沉积物 Pu 的测定。

II. 结果与讨论

II. 1. 黄河下游及黄河口表层沉积物中 Pu 的浓度

在黄河下游段(指济南洛口以下至河口)设 5 个站,在河口区设 14 个站,共 19 个站,其取样站位如图 1 所示。

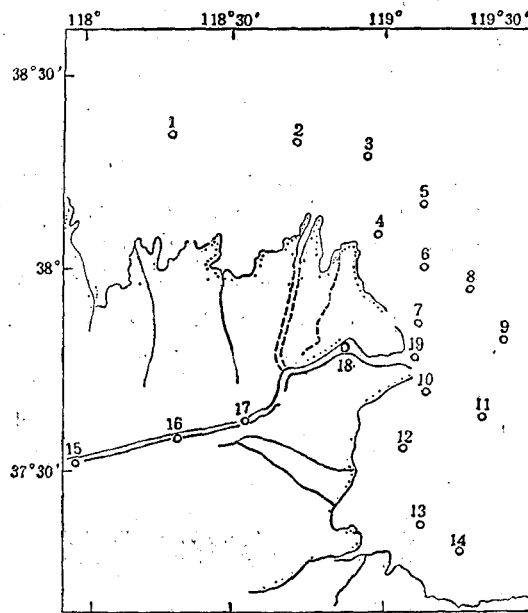


图 1 黄河下游及黄河口表层沉积物取样站位
Fig. 1 Surface sediment sampling station in lower reach and estuary of Huanghe River

调查区内表层沉积物中 Pu 的浓度如表 1 所示。需要说明, Pu 的浓度主要是指 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的总浓度。这两个同位素在 Pu 的所有同位素中占绝大比例,且两者由于 α 质点的能量非常接近而难以分离,所以文章中提到 Pu 的浓度主要就是指 ^{239}Pu , ^{240}Pu 即 $^{239+240}\text{Pu}$ 。

从表 1 比较得知,河口区沉积物中的 Pu 平均浓度比黄河下游高一倍多,这说明河口区更利于 Pu 的富集。黄河下游段的 Pu 高值出现在 17 站,黄河口的 Pu 高值出现在 12 站。为

表 1 黄河下游及河口表层沉积物 Pu 的浓度 (fCi/g)

Tab. 1 The concentration of Pu in surface sediment in lower reach and estuary of Huanghe River

站位	Pu 浓度	
	fCi/g	Bq/g
1	2.9	1.1×10^{-4}
2	2.3	8.5×10^{-5}
3	3.0	1.1×10^{-4}
4	3.3	1.2×10^{-4}
5	2.2	1.8×10^{-5}
6	1.7	1.6×10^{-5}
7	2.4	8.9×10^{-5}
8	3.2	1.1×10^{-4}
9	3.1	1.1×10^{-4}
10	1.9	7.1×10^{-5}
11	3.1	1.2×10^{-4}
12	5.0	1.9×10^{-4}
13	1.0	3.7×10^{-5}
14	1.6	5.8×10^{-5}
15	0.46	1.7×10^{-5}
16	0.66	2.5×10^{-5}
17	3.1	1.2×10^{-4}
18	1.3	4.6×10^{-5}
19	0.5	1.9×10^{-5}

注:下游平均浓度 1.2 fCi/g ($4.54 \times 10^{-5} \text{ Bq/g}$);河口平均浓度 2.6 fCi/g ($9.2 \times 10^{-5} \text{ Bq/g}$);两区总平均 1.9 fCi/g ($6.9 \times 10^{-5} \text{ Bq/g}$)。

了比较 Pu 的浓度,我们列出了其他海区表层沉积物的一些资料,如表 2 所示。

从表 2 看出,世界各海区沉积物中 Pu 浓度相差是很大的,核能基地(如英国温茨凯)Pu 浓度很高 ($n \times 10^5$)。在核能利用广泛的国家的海域,Pu 的污染也较高,如美国某些海区,可能与过去大量核爆等有关。中国的黄河下游及黄河口的 Pu 浓度,显然比较低,这说明 Pu 的污染是很轻微的。原因是因为黄河每年都携带大量的泥沙进入渤海,而泥沙都是上游黄土高原

的冲刷产物,过去核爆高潮时期的大气沉降已被携带到渤海并被新的泥沙逐步掩盖,因此 Pu 浓度不高。

II. 2. Pu 的分布

表 2 世界一些海区表层沉积物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的浓度 (fCi)

Tab. 2 Concentration of $^{239+240}\text{Pu}$ in surface sediment in other regions of the globe

海 区	浓度 (fCi)	参考文献
北太平洋	2.3—6.7	[3]
西北大西洋大陆架	4.5—45	[6]
美国布兹尔湾	46	
伍兹霍尔池塘	1.2	
秀鹿湾(马萨诸塞州)	22.5—67.6	[6]
圣巴巴拉(加利福尼亚)	450	[4,5]
索莱达(墨西哥)	450	[4,5]
爱尔兰海(距温茨凯 3km)	$0.9—3.6 \times 10^5$	[7]
渤海湾	5.5	[2]
黄河口	2.6	
黄河下游(洛口以下)	1.2	

黄河下游段沉积物中的 Pu 主要来自上游河水携带,大气沉降的 Pu 能积聚在土壤中,或被植物吸附和吸收,降雨时沉积在土壤中的 Pu 会被河水携带而进入河道,黄河上游多为黄土高原而且侵蚀严重,故黄河中的 Pu 主要来自上游广阔地域的大气沉降的 Pu,而黄河河床本身直接从大气中沉降的 Pu 是不多的,这种来源的 Pu 很快被带走或被泥沙埋藏起来。

由于黄河的泥沙河水年复一年地更新变化,故 Pu 的浓度不易积累,所以浓度也偏低,尤其在大气沉降的 Pu 明显降低的近十几年内,这种现象更为明显。

黄河口是河水、海水交混地带,这一地区 Pu 的来源有河水携带和搬运、大气沉降和海水携带。可以看出, Pu 的来源较多,且在河口区存在大量微细的悬浮颗粒,对提高 Pu 的浓度有一定的作用,因此,河口区 Pu 的浓度普遍比黄河下游为高。

从两个区域 Pu 的浓度变化分别来看, Pu 的分布仍是比较均匀的,在黄河下游段,只有

17站明显高于其它站位(此值为最低站位19站的6倍),其余几个站位变化不大。在河口区,除12号站位明显偏高,13号站偏低外,其余站位都比较均匀。可以说Pu在黄河下游段及河口区的分布是基本均匀的。

II. 3. Pu的运动特性

Pu在天然水中能同时以4种氧化态存在(III, IV, V, VI),因此, Pu也可发生其它类型的反应,而这种反应也可能改变它的地球化学行为,例如,水解,多核种的形成,与有机和无机配位基的结合以及聚合反应等。这些反应在河口区都可能存在,但是决定Pu运动的主要因素是悬浮体的下沉和沉积物的重悬,下沉可以使Pu沉积,重悬可以使溶解的Pu再度进入水体。事实说明,在黄河口,下沉是主要机制,因为河水与海水汇合时,微细的悬浮体会随水体性质的变化而加速沉积,例如Fe, Mn, Mg的氢氧化物就可能在此形成,从而增加了吸附微量物质的胶体面积,这对加速Pu的沉积也是有利的。在12站位,其含Fe量是所有站位中最高的,该站¹³⁷Cs, Co, Ce, Ba, As都很高, Pu的浓度也最大,表明这一区域有很好的富集条件。另外Pu的颗粒性(外洋颗粒组分占70%)也决定了它易于与大量悬浮物质一起进入沉积物。尽管沉积条件很好,但因Pu的来源日趋降低,因此,虽然黄河口的Pu浓度高于黄河下游,但其浓度与其它Pu来源充足的地区相比仍是非常之低的。

II. 4. 黄河下游段及河口表层沉积物中的Pu/¹³⁷Cs值

Pu和¹³⁷Cs都是核试验后的大气沉降物,¹³⁷Cs虽属第一组元素,但极易与悬浮物质结合而下沉;Pu主要以颗粒形式存在,也容易进入沉积物,两者在与颗粒物结合方面有相似之处。在河口区,悬浮物很多,恰恰有利于它们进入沉积物,因此,可以说Pu, ¹³⁷Cs的运动在一定程度上是受悬浮体所控制的。从表3看出,在黄河下游段和河口,尽管Pu, ¹³⁷Cs浓度不断变化,但它们之间的比值却非常相近,黄河下游段平均为0.015,河口为0.017。可以看出,

Pu与¹³⁷Cs的变化趋势非常相似,在Pu浓度高处,¹³⁷Cs也高,反之亦然。可以认为,本区域中Pu与¹³⁷Cs的地球化学过程是比较相似的。

表3 黄河下游段及河口表层沉积物中的Pu/¹³⁷Cs值

Tab. 3 The ratios of Pu/¹³⁷Cs in surface sediments in lower reach and estuary of Huanghe River

站位	Pu(fCi/g)	¹³⁷ Cs(pCi/g)	Pu/ ¹³⁷ Cs
1	2.9	15.3 × 10 ⁻²	0.019
2	2.3	13.4 × 10 ⁻²	0.017
3	3.0	24.0 × 10 ⁻²	0.013
4	3.3	24.0 × 10 ⁻²	0.014
5	2.2	13.4 × 10 ⁻²	0.016
6	1.7	13.8 × 10 ⁻²	0.012
7	2.4	13.8 × 10 ⁻²	0.017
8	3.2	13.8 × 10 ⁻²	0.027
9	3.1	26.6 × 10 ⁻²	0.012
10	1.9	7.8 × 10 ⁻²	0.024
11	3.1	26.6 × 10 ⁻²	0.012
12	5.0	26.1 × 10 ⁻²	0.019
13	1.0	8.9 × 10 ⁻²	0.011
14	1.6	7.7 × 10 ⁻²	0.021
15	0.46	3.4 × 10 ⁻²	0.014
16	0.66	3.4 × 10 ⁻²	0.019
17	3.1	12.2	0.025
18	1.3	11.3	0.012
19	0.5	10.9	0.005

注:河口区Pu/¹³⁷Cs平均为0.017;下游区Pu/¹³⁷Cs平均为0.015;两区Pu/¹³⁷Cs总平均为0.016。

与渤海湾相比,黄河口沉积物中的Pu/¹³⁷Cs要低1倍左右(渤海湾为0.034,黄河口为0.017)。而渤海湾Pu浓度平均为5.5fCi/g,黄河口平均为2.6fCi/g,这说明渤海湾沉积物的运动缓慢一些,更有利于Pu的富集,而黄河口则因受大量河水泥沙的影响而急剧运动,不利于Pu的富集和积累。另外,渤海湾海水中的Pu/¹³⁷Cs值为0.0012—0.0020,如采用类比的方法将此值与黄河口沉积物的Pu/¹³⁷Cs值(0.017)相比,则可以看出,黄河口沉积物的Pu/¹³⁷Cs值比渤海湾海水中的Pu/¹³⁷Cs高8—14倍。这一点表明,Pu的颗粒性更强,比¹³⁷Cs更易进入沉积物。如前所述,虽然它们的运动规律有一定

的相似性,但由于物理化学性质不同而分馏程度并不完全一样。

主要参考文献

- [1] 李培泉、颜启民、于银亭, 1988。冲绳海槽及东海表层海水中超铀元素钚的测定。海洋科学 3:43—46。
- [2] 李培泉、于银亭、颜启民, 1984。渤海湾沉积物中钚的测定。海洋科学 6:19—22。
- [3] Bowen, V. T., Livingston, H. D. and Burke, J. C., 1976. Distributions of transuranium nuclides in sediments and biota of the North Atlantic Ocean. *Transuranium Nuclides in the Environment. Int. At. Agency Symp.*, SM-199/96: 107-120.
- [4] Koide, M., Griffin, J. J. J. and Goldberg E. D., 1975. Records of plutonium fallout in marine and terrestrial samples. *J. Geophys. Res.*, 80: 4153-4162.
- [5] Koide, M., Goldberg, E. D. and Hodge, V. F., 1980. ^{241}Pu and ^{241}Am in sediments from coastal basins off California and Mexico. *Earth Planet. Sci. Lett.* 48: 250-256.
- [6] Livingston, H. D. and Bowen, V. T., 1979. Pu and ^{137}Cs in coastal sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 43: 29-45.
- [7] Nelson, D. M. and Lovett, M. B., 1981. Measurement of the oxidation state and concentration of plutonium in interstitial waters of the Irish sea. Impacts of Radionuclide Releases into the Marine Environment. *IAEA Symp.*, Vienna, 1980.
- [8] Sholkovitz E. R., 1983. The Geochemistry of Plutonium in Fresh and Marine Water Environments. *Earth-Science Reviews* 19: 95-161.

CONCENTRATION OF Pu IN SURFACE SEDIMENT IN LOWER REACH AND ESTUARY OF HUANGHE RIVER

Li Peiquan Yu Yinting

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao, 266071)

Yan Qimin

(Science Academy of Atomic Energy, Beijing, 102413)

Received: July 12, 1989

Key Words: Half life, Fallout, Acidity

Abstract

The contents of Pu in surface sediment in lower reach and estuary of Huanghe River was determined by using spectrometer and low background counter in 1984. The mean concentration of Pu is about 1.2 fCi/g (4.4×10^{-5} Bq/g) in lower reach of Huanghe River and 2.6 fCi/g (9.6×10^{-5} Bq/g) in estuary of Huanghe River. The pollution of Pu in these areas is much less compared with other areas of the globe. The contents of Pu in the investigated regions is basically uniform. The mean ratios of Pu/ ^{137}Cs in sediments is 0.015 in lower reach and 0.017 in estuary of Huanghe River. The motion character of Pu in estuary of Huanghe River and other region is also discussed. Pu is easily deposited in sediment due to its Particle-Reactive character.