

# 海洋环境中 Pu 的地球化学

李培泉 苗绿田 蔡川泰<sup>①</sup>

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

(<sup>①</sup>山东石化总厂)

自从 1941 年 Seaborg 及其同事分离出  $^{238}\text{Pu}$  和  $^{239}\text{Pu}$  之后, 至今已有近 50a 的历史。由于 Pu 能在热中子作用下进行核裂变反应, 所以很快在军事上得到了广泛应用。与此同时, 也给海洋环境造成了一定程度的污染。Pu 的研究在近 10 多年来已经得到了世界各国科学家的重视。对海洋环境中 Pu 的来源、含量、分布、存在状态、生物化学、地球化学过程、间隙水和沉积物中 Pu 的分布变化特性等问题进行了大量工作。本文根据有关资料对此进行简述和讨论。

## I. Pu 的海洋水化学研究的必要性

核能事业的发展对 Pu 的需求量逐年增加, Seaborg 曾估计, 以美国为例, 1980 年前使用  $2 \times 10^4 \text{kg}^{239}\text{Pu}$ , 而 1980~1990 年增为  $6 \times 10^4 \text{kg}$ , 1990~2000 年增为  $8 \times 10^4 \text{kg}$ , 20 多年增加了 4 倍, 其增长速度是可观的。世界上其它核能发达的国家也大体以相似的速度迅速增长着, 16.28g 的  $^{239}\text{Pu}$  产生  $3.7 \times 10^{10} \text{Bg}$  的放射性,  $8 \times 10^4 \text{kg}$  将产生  $18.13 \times 10^{15} \text{Bg}$  的放射性。在 Pu 的生产和应用过程中必有大量的 Pu 进入海

洋环境中, 并在那里逐步积累起来, 如英国温茨凯核燃料再处理厂每年都将大量的 Pu 废液直接排入爱尔兰海中, 因此, 引起了公众的关注和科学家的重视。

Pu 有很长的半衰期,  $^{239}\text{Pu}$  为 24 400a,  $^{238}\text{Pu}$  为 88a,  $^{240}\text{Pu}$  为 6 537a,  $^{241}\text{Pu}$  为 14.8a。除  $^{241}\text{Pu}$  为  $\beta$  衰变外, 其余为  $\alpha$  衰变。这种物理特性增加了它在人类环境中的潜在危害。Pu 也是高毒性放射性物质, 体内蓄积量为  $3.7 \times 10^4 \text{Bg}$  以上时就会产生急毒性效应, 它有明显的亲骨性和致癌性。这就使人们更加注意了对 Pu 的研究。

随着社会对能源的需求, 利用增殖型核反应堆作为能源是一重要趋势。因此, 在大量使用 Pu 源时, 海洋作为排放废液的场所也是必然现象。Pu 可以作为指示剂研究海洋生物地球化学过程、质点运动规律和污染历史等, 因此, 海洋 Pu 化学的研究是十分重要的课题。

## II. Pu 的来源、数量和原子比

Pu 是超铀元素, 只能人工合成。最常测定

的 Pu 同位素有 4 种,它们是<sup>238,239,240,241</sup>Pu。地球上 Pu 的主要来源是大气核试验,据 Bowen<sup>[7]</sup>估计,由此而沉积在地球上的<sup>239,240</sup>Pu 为  $14.8 \times 10^{15}$ Bg。其中  $25.9 \times 10^{14}$ Bg 沉积在核试验区附近,而  $12.2 \times 10^{15}$ Bg 作为全球下落物而分布于世界各地。由于核碎片污染的纬度特点和多数实验在北半球进行,因此,北半球和南半球的中纬度地带 Pu 的沉积最多(尤其是在北半球中纬带),赤道和极地最少。根据同温层和对流层中新鲜核碎片的<sup>90</sup>Sr/<sup>239,240</sup>Pu 活性之比(为 56),可以从<sup>90</sup>Sr 的量推算出沉入地球上的 Pu 含量。

在核试验产生的全球下落物中, Pu 的原子比是<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu =  $0.18 \pm 0.01$ , <sup>241</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu =  $0.009 \pm 0.002$ , <sup>242</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu =  $0.004 \pm 0.001$ 。可以看出:按原子数比较,其大小顺序是<sup>239</sup>Pu > <sup>240</sup>Pu > <sup>241</sup>Pu > <sup>242</sup>Pu。就其放射性而论,在核碎片中,<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu 之比约为 0.67<sup>[18]</sup>。从原子比来看,<sup>239</sup>Pu 是主要组成。然而,<sup>240</sup>Pu 的比活性却大约是<sup>239</sup>Pu 的 4 倍(前者为  $8.3 \times 10^9$ Bg/g,后者为  $2.27 \times 10^9$ Bg/g)。根据此值得知,在沉积到地球上的  $14.8 \times 10^{15}$ Bg Pu 中,其中<sup>239</sup>Pu 为  $8.88 \times 10^{15}$ Bg, <sup>240</sup>Pu 为  $5.92 \times 10^{15}$ Bg,即 3.9t <sup>239</sup>Pu 和 0.7t <sup>240</sup>Pu,总量近 5t。

太空航器事故是地球上<sup>238</sup>Pu 的来源,如 1964 年 4 月 SNAP-9A 在印度洋上空燃烧,释放出大约  $6.29 \times 10^{14}$ Bg 的<sup>238</sup>Pu,因  $3.7 \times 10^{13}$ Bg<sup>238</sup>Pu 的质量为 57.5mg,因此,约为  $1\text{kg}^{238}\text{Pu}$ 。3/4 的放射性分布在南半球。1970 年从土壤中测量得知,<sup>238</sup>Pu/<sup>239,240</sup>Pu 之比,在南半球,北半球和全世界分别为 0.178, 0.036 和 0.066。

放射性废液的排放是海洋中 Pu 的重要来源。从 1957~1978 年温茨凯核燃料厂共放出  $5.18 \times 10^{14}$ Bg 的<sup>239,240</sup>Pu,此值为北大西洋从全球下落物中接收的  $2.33 \times 10^{15}$ Bg<sup>239,240</sup>Pu 的 22%。

核反应堆的破漏和 B-52 事故也是 Pu 的来源之一,例如。在格陵兰 Thule 空军基地发生的 B-52 事故,将大量的 Pu 释放到冰雪地区。另外,应用 Pu 同位素的一些单位也有少量 Pu 废物排入海中,但量很少,影响也只是局

部的。由此看出:海洋中 Pu 的主要来源是核试验。

### III. 天然水中 Pu 的存在价态

在天然水中, Pu 可同时以 4 种价态存在,三价四价是还原态,五价六价是氧化态。其氧化态与还原态之比是变化的,例如,在爱尔兰海以溶解形式存在的氧化 Pu 与还原 Pu 之比可从 2.4 变化到 12.0。很明显,氧化形式是溶解 Pu 的最重要形式,这一点与湖水中两者之比是不同的(湖水多为 0.1~0.3,个别高达 5)。还原形式最大为总溶解 Pu 的 30% 左右。六价 Pu 相似于六价 U,可以形成稳定的碳酸盐络合物,因此,六价 Pu 可能是最重要的溶解形式。然而,在爱尔兰海和密执根湖中,许多研究结果表明:五价 Pu 可能是溶解 Pu 的主要形式。Cleveland 指出:五价 Pu 是最少水解的。Rai, D. (1980) 等人通过 Eh-pH 平衡模式和实验指出:五价 Pu 是淡水中最重要形式。可以看出:进一步弄清水中氧化态的分布是很重要的研究任务。

总的溶解 Pu 与 pH, 碱度均无明显的关系。实际发现: Pu(V, VI)/Pu(III, IV) 之比与水体的营养水平之间有一定关系;即从低营养向富营养水平过渡, Pu(V, VI)/Pu(III, IV) 比值减小。这是因为有机质与溶解的四价 Pu 形成了稳定络合物。事实证明,有机质可以控制或影响水体中 Pu 的浓度和溶解性。甚至可以使六价 Pu 还原为五价或四价。Pu 除同时以 4 种价态存在之外,还可在水体中进行不同类型的化学反应:如水解,与有机和无机配位体形成络合物,聚合形成胶体等,这些反应都可以改变 Pu 的地球化学行为。

### IV. 海洋环境中 Pu 的浓度和分布

表 1 列出了一些典型的海水和表层沉积物中 Pu 的浓度。

从表 1 看出:(1) 爱尔兰海因受核燃料厂排污影响其沉积物和海水 Pu 浓度均比其它近岸区高 2~4 个量级。(2) 美国西海岸和墨西哥

表1 海水和沉积物中<sup>239,240</sup>Pu的浓度

区 域	<sup>239,240</sup> Pu (dpm/100kg)	参 考 文 献	
海 水	北太平洋	0.05—0.80	Bowen (1980)
	南太平洋	0.03~0.08	Miyake (1976)
	北大西洋近岸水	0.05~0.15	Santschi et al. (1980)
	爱尔兰海		
	距温茨凯 10km	100~300	Nelson and Lovett (1978)
	东爱尔兰海	10~100	
	敏齐 (Minch)	0.6	Livingston and Bowen (1977)
	东海及冲绳海槽	0.11	李培泉 (1988)
沉 积 物 (dpm/kg 或 Bg/m <sup>2</sup> )	北太平洋(表层)	5~15	Bowen 等 (1976)
	西北大西洋大陆架(表层)	10~100	Livingston and Bowen (1979)
	秃鹰湾(麻省)(表层)	50~100	Livingston and Bowen (1979)
	圣巴巴拉(加利福尼亚)	1000	Koide 等 (1975,1980)
	索来达(表层)	1000	Koide 等 (1975,1980)
	爱尔兰海		
	距温茨凯 3km 处(表层)	2~8×10 <sup>2</sup>	Nelson and Lovett (1981)
	莱温哥拉斯湾(表层)	3~5×10 <sup>2</sup>	Hetherington (1978)
	敏齐(苏格兰西部)	70	Livingston and Bowen (1977)
	渤海湾(表层)	12.21	李培泉 (1984)
	黄河口(表层)	5.76	李培泉 (1989)
	黄河下游段(表层)	2.64	李培泉等 (1989)
	北极地区沉积物		
	B-52 事故区(表层)	6~5600 Bg/m <sup>2</sup>	AARKROG (1987)
	0~18cm(中心)	102000 Bg/m <sup>2</sup>	
56km处(0~18cm)	23 Bg/m <sup>2</sup>		

湾外等地区表层沉积物 Pu 浓度均明显高于美国东海岸 10 多倍。主要原因是西海岸有上升流的影响。(3)中国渤海及黄河口沉积物中 Pu 浓度均属低水平,表明 Pu 污染不严重。(4)东海及冲绳海槽海水 Pu 浓度近似北太平洋海水浓度。(5)北太平洋海水 Pu 浓度高于南太平洋。

### V. 大洋水中 Pu 的垂直分布

大洋水中的 Pu 主要以溶解状态存在,而不是颗粒状态。比较典型的垂直分布资料来自 GEOSECS 计划。在这些分布图式中一个最明显的特点是在 250~750m 深处有一个 Pu 浓度的最大值。在西、东太平洋从 50°N 到 20°S 都有这种现象,但最高值仍是在北半球中纬度地区(15~30°N),最大值达到 0.9dpm/100kg,高于表层海水 10 倍左右。产生这种现象的原因是落入海洋表面的 <sup>239,240</sup>Pu 可在几年内被生物质点所除去,而这些生物质点(死亡生物)下沉

之后,通过分解矿化又将其中的 Pu 转移到水体中,观察得知,最大 Pu 浓度附近处溶解氧含量很低,磷酸盐含量很高。由此看来, Pu 在浅水层的释放过程与磷酸盐、硝酸盐以及某些痕量金属(Cd, Ni 等)的再循环相类似,但并不完全相同。

另外,1974 年 (GEOSECS) 曾在北太平洋中部底层水(55~25°N, 160°E~150°W)发现有一个高 Pu 浓度区,其中颗粒形式的 Pu 只占 5~10%,其余的为溶解形式。这种现象的解释有两方面:(1) Pu 的来源丰富,此区属北纬 30~40°N 高沉降区,水柱中 Pu 的储量较高,同时,太平洋核试区附近下落的 Pu(10°N, 165°E)也可输送到这里;(2)该区具有垂直输送和分解 Pu 的有利条件。对沉积物捕集器所得物质的研究得知,草食性浮游动物的粪便、有机质、颗粒物质和微量矿物质就是迅速输送 Pu 的载体。在这个区域,上层生物生产力很高,底

栖生物也较多,有利于捕获和分解 Pu。当然这个过程是复杂的,它可能包括细菌分解、生物搅动、氧过还原过程、三价、四价 Pu 氧化到五、六价或五、六价 Pu 还原成三、四价,并随着 Mn、Fe 氧化物的还原溶解而释放 Pu。

## VI. Pu 的下沉速度和滞留时间

在北太平洋中部,通过 1973~1974 年和 1978 年两次水柱 Pu 含量的分析得知:在 5a 中, Pu 的最大浓度从 465m 深处下降到 515m 处,共下降 50m。由此得知, Pu 的下沉速度约为 10m/a。同时发现  $^{137}\text{Cs}$  在 4a 中从 69m 深处下降到 162m,平均下降速度约为 23m/a。后者比前者要快 1 倍多。颗粒 Pu 的下沉速度可达 100m/d,它是靠重力而不是靠扩散进行的。

溶解 Pu 在海水中滞留时间很长,从 1981 年 Anderson 的资料(夏威夷附近 P 站)看出,在 378 和 978m 之间, Pu 的净通量约为 4dpm/m<sup>2</sup>a,在 1m<sup>2</sup> 面积 600m 高的水柱中,总活性约为 1800dpm(假定平均浓度为 0.3dpm/100L)。由此算出 Pu 的除掉时间为 450a(1800dpm/4dpm/m<sup>2</sup>a)。同样利用 378m 至 2778m 的资料求得 Pu 的滞留时间为 600a。因此,可以大体认为海水中 Pu 的滞留时间约在 400~600a 之间。当然由于外界条件不同(水文、生物密度、颗粒流量等因素),其滞留时间并非一致。

## VII. 沉积物和间隙水中的 Pu

进入海洋中的 Pu,除氧化形式的 Pu 较长时间地存在于海水中之外,大部分还原形式的 Pu 却很易进入沉积物中,在那里或积聚起来,或部分再溶解重新进入水体中。一般讲, Pu 的沉积过程相对于溶解过程是更为重要的。如英国温茨凯核处理厂排放的含 Pu 废液在排放点 10km 以内的范围,95% 以上的还原 Pu(III + IV)均能沉积下来。因此,近海区沉积物变成了 Pu 的储存库。河口区是淡水和海水的混合处,盐度偏低,且不断变化。Jeande (1980) 等人在法国塞纳河(Seine)河口测定溶解和悬浮 Pu 时发现,溶解 Pu 低于理论混合线,并且 Pu 浓度

随盐度加大而增高。这一现象说明:在 0~5 的盐度下, Pu 可能与 Fe 或腐植酸发生凝聚,或者吸附在悬浮颗粒上。因此,河口区对溶解 Pu 的去除是有利之地,在这里 Pu 浓度一般较高。黄河口的 Pu 含量高于黄河下游区就表明了这一点。

在比基尼和安尼维托克核试验区,大量的 Pu 进入沉积物中,并且  $^{239,240}\text{Pu}$  可以从潟湖中不断地溶解而进入水中,致使水中 Pu 浓度高达  $5.18\sim 42.1 \times 10^{-4}\text{Bg/L}$ ,比赤道太平洋 Pu 浓度( $1.48 \times 10^{-5}\text{Bg/L}$ )高 35~280 倍。Noshkin 和 Wong 指出:把沉积物中的 Pu 全部释放到水柱中约需 400~500a。Koide 等人在美国圣巴巴拉盆地测得的沉积物 Pu 浓度比美国东海岸高 10 倍左右( $1000\text{dpm}/100\text{dpm kg}^{-1}$ ),而计算的蕴藏量比从全球下落物中计算的量要高 2 倍( $4.5/2\text{mCi/km}^{-2}$ )。研究表明,这里的 Pu 不是来自大气下降,也不是来自风成搬运和河流搬运,而主要来自该区上升流的携带。这个流把水柱中亚表层存在的高浓度溶解 Pu 带入近岸,并在那里借助于大量海洋生物和高浓度重悬物质将 Pu 带入沉积物中。由于源自海洋,因此,在该区 Pu 的分布曲线中没有 1950~1966 年在全世界出现的两次污染高峰。Bowen, Livingston 在秃鹰湾(Buzzards Bay (Mass))沉积柱样研究中发现:  $^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$  之比从下层(30~60cm)至表层呈明显增加趋势,由此,他们认为 Pu 有重动现象,这可能是 Pu 与溶解有机物络合,并通过间隙水上升到表层并在那里沉积下来。对这种现象, Santschi 等人则认为上层 Pu 的增加是来自覆盖水而不是下层 Pu 的优先释放。他们认为  $^{137}\text{Cs}$  离子性大于 Pu,因此更容易向下运动,致使上述比值愈来愈小。Hetherington (1978) 认为 Pu 是有重动现象的,其证据是在间隙水中,氧化态的 Pu 随深度降低,且大大低于覆盖海水中的 Pu,而还原 Pu 却在亚表层(5~10cm)含量最高,表现为一个最大值。这种现象与同柱中两价铁的最大值相一致,说明沉积物中存在分解反应,这种反应能增加还原形式的 Pu 浓度,解释这种现象的原

因可能是吸附在氧化铁上的 Pu,在还原过程中(三价铁变成二价铁)被释放出来。这种过程与沉积物从水中吸附 Pu 相比是次要的,但说明有 Pu 的重动。实践得知,间隙水中元素包括 Pu 同位素的研究对于了解成岩作用是有重要意义的。

### VIII. 几点结论和看法

VIII. 1. 海水中的 Pu 主要以溶解形式存在,包括三、四、五、六 4 个价态,颗粒态是很少的,因此滞留时间较长,约为 400~600a。

VIII. 2. 太平洋广阔海区的水体中存在一个亚表层高 Pu 值。同时,在北太平洋底部也有一个高 Pu 值,这与 Pu 的性质和生物地球化学过程有关。

VIII. 3. 近岸沉积物中,同时存在 Pu 的沉积和溶解过程,但前者是主要的。沉积物存有 Pu 的重动现象,主要是通过间隙水来实现的。

VIII. 4. 某些海区(圣巴巴拉)沉积物中的高 Pu 值来自海洋上升流的携带和搬运,而不是人们通常认为的河流搬运、大气沉降、风成搬

运和陆源物质。

VIII. 5. 间隙水和底层水的 Pu 浓度分布以及氧化还原形式的研究,对阐明 Pu 的运动特性,重动现象和机制以及成岩作用都是很重要的。

VIII. 6. 根据过去经验,今后研究 Pu 时,最好与多元素和多同位素相结合进行,这样可以从多方面深化 Pu 的特性研究。同时,也必须辅以水文、生物、沉积和地球化学等方面的调查资料,这样才能正确解释 Pu 的各种分布曲线和影响分布的真实机制。长期以来,为什么科学家对 Pu 有否重动现象一直存在不同的意见,原因就是缺乏其它相辅的有关资料。

VIII. 7. 河口以及 Pu 废物排放区,包括核试区是今后深化 Pu 化学研究的良好场所,一方面,在这些区域 Pu 浓度高,易于测定;另一方面,这些区域的物理、化学、生物和沉积过程更为复杂和更具有典型性,有利于对 Pu 的深入了解。尤其是研究间隙水中 Pu 的化学时,这些区域是最好的天然实验室。

参考文献(略)