

渤海湾沉积物中⁹⁰Sr的研究*

李培泉

(中国科学院海洋研究所)

顾吉来

(山东海洋学院)

人工放射性核素及其地球化学行为的研究已成为当前海洋科学的重要内容之一。由于⁹⁰Sr是重要的裂变产物,在沉积化学、地球化学、海洋环境学和生物学的研究中都具有较重要的意义,故各国均比较重视。据统计,关于海水中⁹⁰Sr问题的研究最多,而沉积物较少。1981年,我们对渤海湾沉积物中的⁹⁰Sr进行了初步调查,根据所获资料,讨论了其分布规律和转移方式以及造成不同放射水平的原因。

一、实验方法和仪器

实验是根据“海洋污染调查暂行规范”的HEDHP萃取-β计数法进行的^[1]。所用仪器为FJ-332低本底β测量仪。

二、结果和讨论

调查海域位于117°37′—118°30′E和38°15′—39°09′N之间,取样站位共18个,水深2.5—14m,如图1所示。

样品取自表层(约在10cm以上),其颜色多为灰色或暗灰色,经分析确定为粘土软泥、粘土质粉沙和沙质软泥。实验发现该区存在着轻微的⁹⁰Sr污染,主要是由于过去大气核试验造成的。所得数据表明,⁹⁰Sr在沉积物中的分布并不均匀。⁹⁰Sr从海水向沉积物的转移是多因素作用的综合结果。

1. 渤海沉积物中⁹⁰Sr的强度和¹³⁷Cs/⁹⁰Sr比值

调查资料表明:渤海湾沉积物的⁹⁰Sr强度平均为86pCi/kg,波动范围为10—270pCi/kg。据统计,⁹⁰Sr强度在100pCi/kg以下的占78%;在100—200pCi/kg之间的占17%;在200—300pCi/kg之间的占5%。上述比例看出:除少数海区污染略明显外,多数海区都低于100pCi/kg(以上均为干重)以下。

在国外,有关沉积物中⁹⁰Sr的研究较少,而且大都限于浅海和近海,其中一些研究是为了核能设施排污而进行的,所得资料有很大差别。1972年和1974年,IAEA组织了以Woodhead为首的专家小组评价了水生环境中的人工放射性核素强度^[4],指出在海洋沉积物中的⁹⁰Sr强度是0.02—0.03pCi/g,即20—30pCi/g。在多瑙河口1公里处沉积物的⁹⁰Sr强度为 0.5×10^{-4} — 1.5×10^{-3} pCi/g,也即是0.05—1.5pCi/kg(以上均为湿重)。假若干/湿比值取0.75,则前者相当于27—40pCi/kg(干重),后者相当于0.07—2pCi/kg

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第930号。本文绘图由任广法同志完成,在此表示感谢。
收稿日期:1982年2月5日。

(干重)。由此看来,渤海湾沉积物中的 ^{90}Sr 污染比一般海洋平均值高 2—3 倍, 比多瑙河口高 43—1200 倍。这可能由于渤海是一个典型的半封闭内海造成的, 该区水体交换缓慢(半交换周期为 3—4 年), 使来自大气沉降和河水径流的 ^{90}Sr 不易转移到外海, 并在此区集聚起来。

我们在调查海区的沉积物中所测 ^{40}K 的放射性强度为 19000pCi/kg (干重), 此值为沉积物中 ^{90}Sr 强度的 221 倍, 即 ^{90}Sr 占 ^{40}K 放射性强度的 4.5%, 这表明进入沉积物中的 ^{90}Sr 比天然本底值小得多。由于目前还没有底质的放射性标准及其他方面的资料, 因而难以对此值进行质量评价。但可以初步认为, 该区沉积物仍属轻微污染的范畴。

海水中的 $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ 比值是比较恒定的常数(1.6), 在外海大都服从这一规律, 但在近岸区, 其比值大都小于 1.6 而为 1 或 1 以下, 其原因主要是近岸粘土和悬浮物质对 ^{137}Cs 有强烈的吸附影响, 从而使 ^{137}Cs 进入沉积物。在沉积物中的 $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ 比值, 虽然也大于 1, 但其比值却因各种原因而有很大的差别, 在渤海近岸区沉积物中的 ^{137}Cs 平均强度为 192pCi/kg (干重), ^{90}Sr 平均为 86pCi/kg (干重), 两者之比为 2.3; 据报道在大陆架浅水沉积层中, 两者之比有的可以高达 8—17^[2]。上述测定比值说明 ^{137}Cs 比 ^{90}Sr 更容易优先富集在沉积物中; 但与其它区域比值比较, 渤海湾的比值明显地小一些, 这说明该区 ^{90}Sr 的富集比较强烈, 或者 ^{137}Cs 的来源受到了某些因素的影响。Nagaya 和 Saiki^[6] 曾测定河水的 $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ 比值为 0.4—0.7, 这正好说明在河水入海的过程中有大量 ^{137}Cs 的丢失, 这种分馏作用在一定程度上改变着两者之间的比例; 另外, 在渤海湾还可能存在着一定的富集 ^{90}Sr 的机制, 这个问题将在下面讨论。

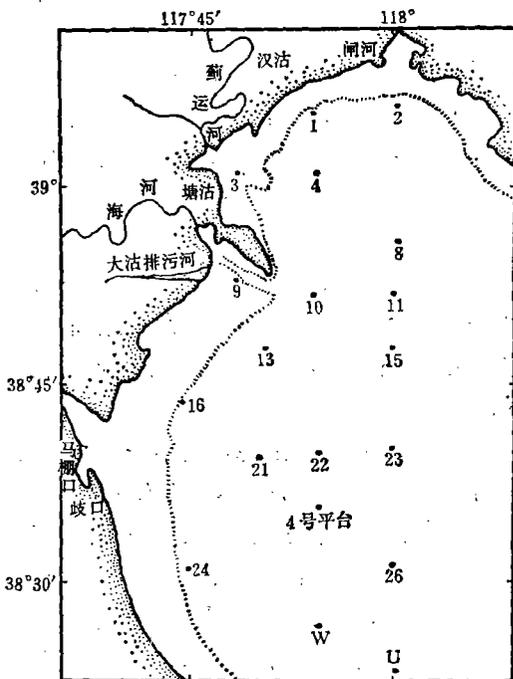


图 1 渤海沉积物 ^{90}Sr 站位

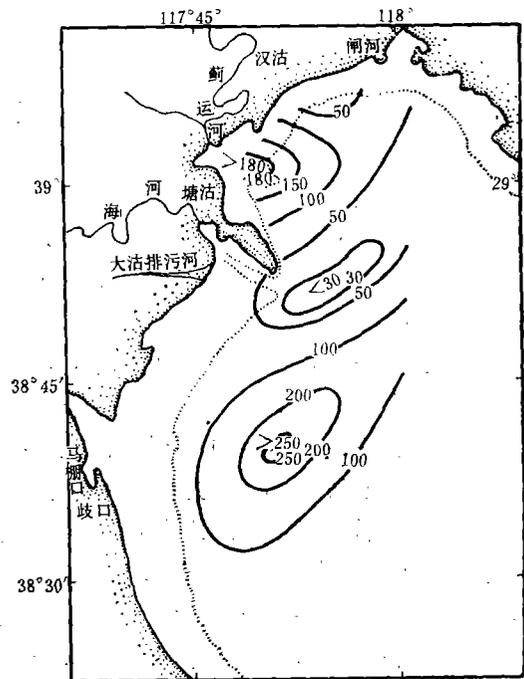


图 2 渤海沉积物中 ^{90}Sr 的分布
(pCi/kg 干重)

2. 渤海沉积物中 ^{90}Sr 的分布

从图 2 看出: 渤海湾沉积物中 ^{90}Sr 的分布并不均匀, 其值从 10 波动到 270 pCi/kg (干重), 在大沽河和海口外, 形成了以 10 号站位为中心的微弱污染区, 从中心向外, ^{90}Sr 依次从 10 上升到 50 pCi/kg (干重)。这一低值正好出现在锚区和航道, 其原因一方面与沉积物类型有关, 在该区属于粘土质粉沙, 这种沉积物类型富集 ^{90}Sr 的能力比粘土软泥和沙质软泥差; 一方面可能与水体和沉积物运动比较激烈有关, 在这种情况下 ^{90}Sr 不易随其它物质下沉或下沉后又容易重溶。

在南部海域形成了以 21 号站为中心的较高污染区, 最高值为 270 pCi/kg (干重)。造成高值的原因与沙质软泥和水动力学条件较稳定有关。

同样的道理可以解释在蓟运河口出现的另一高值, 此处最高值约为 200 pCi/kg (干重)。其沉积类型为粘土性软泥, 富集 ^{90}Sr 的能力最好。同时, 该区水浅, 沉积速度较快, 大量泥沙的清扫载带作用也会提高 ^{90}Sr 的强度。

3. ^{90}Sr 从海水向沉积物的可能转移过程

在渤海湾水体中, ^{90}Sr 强度为 0.1—0.3 pCi/l, 而沉积物中平均为 86 pCi/kg (干重), 显然存在着 ^{90}Sr 从海水向沉积物的转移过程。这可能与区域特点及沉积类型等因素密切相关。调查海区是一个多河口的浅水近岸区, 河水与海水的混合比较显著, 海水的 pH 变化较大, 生物生长也较旺盛, 泥沙和悬浮体的沉积速度也较快。这些特点一方面为该区提供了较多的 ^{90}Sr 来源, 另一方面为 ^{90}Sr 从海水转入沉积物提供了有利条件。由于 ^{90}Sr 的地球化学活泼性和离子状态而很容易从大陆通过雨水冲刷进入河流, 继而带人大海。同时, 由于该区邻近大陆, ^{90}Sr 还可通过风成搬运过程输运到渤海湾。因此, 该区 ^{90}Sr 量较高。据分析, ^{90}Sr 从海水向沉积物的转移可能有以下四个途径。

(1) 难溶化合物结晶的形成及河水碳酸钙的共沉淀作用

在河口区, 当河水与海水混合时, pH 能迅速从弱酸性转化为弱碱性。在丰水期, 这种现象更为明显。在 pH 值等于或大于 8 时, 将会形成 CaCO_3 和 $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ 的结晶沉淀, 其沉淀能有效地吸附海水中的 ^{90}Sr 。磷酸根离子的存在可以加速上述反应的进行。根据 1979—1981 年我们在该区的调查得知, 海水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的浓度高达 0.41 ppm (此值为几何平均值), 此值比水质标准 (0.05 ppm) 高 8 倍。显然, 渤海湾存在着 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的富营养化问题, 这对 ^{90}Sr 的转移是有利的。这种反应的实质可能是 ^{90}Sr 在 CaCO_3 表面上发生了共结晶吸附和在磷酸盐晶面上形成了磷酸钙和磷酸锶的混晶, 两者可同时进入海底。另外, 河水中携带的大量碳酸钙对 ^{90}Sr 的下沉也会起重要作用。在渤海湾沉积物中所测 CaCO_3 的含量占整个矿物组分的 3% 以上, 是渤海沉积物比较高的区域。显然, 这主要是河水带来的。当这些物质下沉时, 必然影响 ^{90}Sr 的下沉。

(2) 泥沙、悬浮体的吸附和清扫载带作用

渤海湾是一个多河口的海湾, 泥沙和悬浮体非常丰富, 调查得知, 除近岸区以外, 该区悬浮体平均含量高达 45.5 mg/l。悬浮体主要由陆源颗粒物、生物残骸、碎屑和各种胶体 [$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 SiO_2 等] 所组成, 其矿物成分有云母、长石、角闪石、绿帘石和少数碳酸盐矿物, 生物成因的悬浮体在该区处于次要地位。根据化学成分分析、光谱半定量分析和中子

活化分析¹⁾得知,其悬浮体中的元素有 Fe(4—6%), Mn(0.03—0.14%), Ga(0.003—0.036%), Ti(0.1—0.23%), Li(0.018—0.020%), Zr(0.001%), As(18ppm), Ba(340 ppm), Ce(55ppm), Co(15ppm), Cr(82ppm), K(2.7%), La(34ppm), W(3.0ppm), U(2ppm), Th(12ppm), Na(3.3%), Rb(124ppm), Ni(49ppm), Sr(130 ppm)等。由此看来,悬浮体成分十分复杂,又是非常活泼的体系。由于悬浮体具有一定的比表面积(10—40m²/g),所以必然对某些元素有较好的吸附能力。悬浮体中的 Sr 含量很高(与沉积物中的含量相近),可能对 ⁹⁰Sr 的转移有重要影响(此时 Sr 作为载体与 ⁹⁰Sr 一起转入沉积物。如果这种机制存在的话,那就可以解释为什么在渤海湾沉积物中其 ⁹⁰Sr 的含量较高)。国外,在用河水悬浮物作吸附裂变产物的实验时,所得结果表明: ⁹⁰Sr(¹³⁷Cs 也是如此)的吸附并不明显,浓缩系数 K_H 最低,99% 的 ⁹⁰Sr 和 ¹³⁷Cs 留在液相中。这种现象或许与悬浮体的组成有关。尽管如此,悬浮物对 ⁹⁰Sr 的吸附作用仍然是客观事实。

另外,必须指出,近岸区大量泥沙的存在及其较快的沉积速度也会有一定的机械清扫载带作用,从而加速 ⁹⁰Sr 转入沉积物。

(3) 生物吸附和吸收

生物过程是 ⁹⁰Sr 进入沉积物的另一途径,微生物、大型藻类、浮游生物及其碎屑都具有很大的表面积,它们可以通过表面吸附和内部吸收的方式浓集 ⁹⁰Sr,许多死藻明显地吸附和吸收 ⁹⁰Sr。浮游生物和大型藻类的碎屑不仅可以牢固地滞留原来吸附的核素,而且还可以继续从海水中进行吸附。在渤海近岸区,是鱼虾索饵和产卵的盛地,浮游生物和藻类的碎屑也是比较丰富的,这在一定程度上也影响着 ⁹⁰Sr 的转移。但总的来看, ⁹⁰Sr 在各类生物上的浓缩因子并不高,因此,这一过程并不占重要位置。

(4) 沉积物的吸附

渤海湾沉积物主要由陆源物质所组成,其基本成分类似于上述的泥沙和悬浮体。但由于在动力学因素作用下存在着沉积物的分选作用,因此,沉积物又不同程度的有别于大陆泥沙和悬浮体。在研究同位素吸附时,仍然把它作为独立的体系加以考虑。沉积物一方面通过巨大的吸附表面积吸附 ⁹⁰Sr,同时也可通过重悬作用产生的悬浮物质吸附 ⁹⁰Sr。可以把沉积物看成为活泼的吸附剂,通常用 K_d 值表示吸附剂的特性^[6]。
$$\bar{K}_d = \sum_n K'_{di} n_i$$
 K'_{di} 是构成吸附剂组分的分配系数; n_i 是混合物中吸附剂的质量。在国外的研究中均发现 ⁹⁰Sr 和 ¹³⁷Cs 的分配系数很低,而且与其中成分有很大关系,例如 Janguly^[5] 等人在用河水-石英和蒙脱土体系研究 ⁹⁰Sr 和 ¹³⁷Cs 的分配系数时,发现 K_d 值很低。一方面 ⁹⁰Sr 的 K_d 值随蒙脱土所占的比例加大而增加(蒙脱土由 0.2 至 1 时, K_d 值由 0 至 200),另一方面随着石英部分所占比例加大而减小(石英由 0 至 0.8 时, K_d 值由 200 降至 0)。渤海湾的沉积物主要由粘土性软泥所控制,其中蒙脱土和伊利石的成分均较多,可能为 ⁹⁰Sr 的吸附提供了较好条件,或许这是渤海湾沉积物中 ⁹⁰Sr 较高的另一原因。另外,Баранова^[7] 等人在研究里海底质对裂变产物的浓缩系数时,发现不同的底质类型浓缩系数不一样。对 ⁹⁰Sr 来说,在贝壳、砂子、细粉屑海沙、菜豆阮和软泥中,其浓缩系数分别为 0.9, 1.4, 3.2—5.7, 4.4—6.3 和 4.4—5.5 等,总的看来都很低。黑海浅水底土对裂变产物的吸附程度依次为

1) 引自李岫霞等渤海湾调查资料,海水悬浮物和沉积物的多元素中子活化分析。

$\text{Ru} \approx \text{Sr} \leq \text{Y} < \text{Ce} < \text{Cs} < \text{Zn}$ 。由此可见, 沉积物对 ^{90}Sr 的吸附过程也是很复杂的。

从以上分析看出: ^{90}Sr 从海水向沉积物中的转移是多因素综合作用的结果。四种转移方式都可能存在。

三、结 语

1. 测定了渤海近岸沉积物中人工放射性同位素 ^{90}Sr 的含量, 放射性强度平均为 86 $\mu\text{Ci}/\text{kg}$ (干重)。此值比国际上一般报道的高 1—3 倍。说明该区有一定的 ^{90}Sr 污染, 其原因与渤海湾是三面环陆的半封闭区而使 ^{90}Sr 来源较丰富并有利于 ^{90}Sr 的富集有关。

2. 讨论了沉积物中 ^{90}Sr 的分布和 $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ 比值。总的看来其分布与沉积类型和水体运动状态有关, 粘土软泥吸附 ^{90}Sr 最严重, 粘土质粉沙次之, 沙质软泥最差。最低值出现在航道和锚区, 除因地质条件外, 也与该区水动力学条件较好有关。在蓟运河口出现的高值既与地质条件有关, 也与大量泥沙的较快沉积及其机械清扫作用有关。 $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ 比值为 2.3, 说明该区 ^{90}Sr 的转移和富集较好。

3. 讨论了 ^{90}Sr 的转移途径。难溶化合物 CaCO_3 和 $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ 的结晶沉淀及水碳酸盐的共沉淀、悬浮物质的载带及泥沙的清扫可能是该区控制 ^{90}Sr 向沉积物转移的主要机制, 生物过程及沉积物吸附促进了 ^{90}Sr 的转移。

参 考 文 献

- [1] 国家海洋局, 1979. 海洋污染调查暂行规范. 372—378 页。
- [2] Bowen, V. T., V. E. Noshkin, H. L. Volchok et al, 1974. Cesium-137 to Strontium-90 ratios in the Atlantic Ocean 1966 through 1972, *Limnol. Oceanogr.* 19(4): 670—681.
- [3] Eichholz, G. G., T. E. Graft, 1967. Trace element fractionation by suspended matter in water. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 31(5): 737.
- [4] IAEA, 1976. Effects of Ionizing Radiation on Aquatic Organisms and Ecosystems. *TRS* 172: 1—128.
- [5] Janguly, A. K., and S. K. Mukherjee, 1951. The Cation-exchange behaviour of heteroionic and homoionic clays of silicate minerals. *J. Phys. Coll. Chem.* 55(9): 1429.
- [6] Nagaya, Y. and M. Saiki, 1976. Accumulations of radionuclides in coastal sediment of Japan. 1. Fallout radionuclides in some coastal sediments in 1964—1965, *J. Radiat. Res.* 8: 37—43.
- [7] Баранова Д. Д., Поликарпов Г. Г., 1965. Сорбция Стронция-90 и цезия-137 длевритовыми илами Черного моря *Океанология* 5(4): 646.
- [8] Громов В. В., В. И. Спицын, 1975. Искусственные Радионуклиды в морской среде *Москва Лтомиздат*, стр. 1—221.

A STUDY OF STRONTIUM-90 IN SEDIMENT OF THE BOHAI BAY*

Li Peiquan

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

and

Gu Jilai

(Shandong College of Oceanology)

ABSTRACT

Artificial radioactive contamination of strontium-90 in sediments of the Bohai Bay was determined. The mean concentration of ^{90}Sr is about 86 pCi/kg (dry weight) which is higher than other region of the world. This value is much lower than that of ^{40}K which is mainly natural radioactive isotope in seawater and sediment. It indicates that the radioactivity of ^{90}Sr is only about 4.5×10^{-3} times that of ^{40}K in sediment. So we can say that the pollution and danger caused by ^{90}Sr are not obvious. The ratio of $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ is about 2.3, it shows that ^{90}Sr is concentrated well in this region. The distribution of ^{90}Sr in sediment shows that it is closely related to the sort of sediment and the movement of sediment and seawater. The concentration of ^{90}Sr is higher in clayey mud than in sandy clay and clayey silt in general, and is low in sediment in region where the movement of seawater is rapid. For example, the lower concentration is in the anchorage and channel, the higher value in the mouth of Jiyun River. Otherwise, the latter may also be related to the carrying and cleaning effects of silt and other material in seawater. The pathway of transport of ^{90}Sr from seawater to sediment is discussed too. The cocystal of carbonate (Ca, Mg), the adsorption effect of suspended material and the carrying effects of silt may be the main pathways of transport from seawater to sediment for ^{90}Sr . Biological adsorption, as well as adsorption of sediment, may be less effective than the pathway mentioned above.

* Contribution No. 930 from the Institute of Oceanology. Academia Sinica.