

盐度对镭同位素在海南红树林沉积物 解吸行为的影响*

谷河泉^{1,2} 赵峰² 季韬¹ 温廷宇¹ 张经¹ 杜金洲¹

(1. 华东师范大学河口海岸学国家重点实验室 上海 200062; 2. 国家海洋局南海环境监测中心 广州 510300)

摘要 天然放射性镭同位素在沉积物上的解吸行为是影响其在陆-海交换过程中的关键所在。采用沉积物室内解吸实验和现场采集间隙水测量 ^{224}Ra 含量两种方法, 对水体盐度梯度控制镭在海南八门湾红树林沉积物的解吸行为进行了讨论。结果表明: 沉积物上可交换态 ^{224}Ra 的最大量为 0.44dpm/g , 解吸比为 35%。利用间隙水的 ^{224}Ra 含量确定镭的分配比 K_d 与水体盐度 S 呈反比例函数: $K_d = 8.4 \times 10^2 / S$, 与室内解吸实验的结果相比更能代表镭在沉积物上的真实解吸行为。在深度 25—40cm 内, 湿地沉积物的 ^{224}Ra 处于与其母体 ^{228}Th 的平衡状态, 但 ^{223}Ra 很可能处于相对其母体 ^{227}Th 亏损状态。

关键词 镭同位素; 盐度; 沉积物; 分配比; 红树林湿地

中图分类号 X132 **doi:** 10.11693/hyhz20140100033

自然界中存在四种放射性镭同位素, ^{226}Ra ($T_{1/2}=1600\text{a}$)、 ^{228}Ra ($T_{1/2}=5.7\text{a}$)、 ^{223}Ra ($T_{1/2}=11.4\text{d}$)和 ^{224}Ra ($T_{1/2}=3.7\text{d}$), 是三大天然放射系 ^{238}U 、 ^{232}Th 和 ^{235}U 的中间体。四种天然镭同位素化学性质相同, 但半衰期不同, 因而在海洋环境中可以示踪不同时间尺度的地球化学过程, 如沿岸地下水输送、水体交换、沉积物-水界面物质交换等, 已经在国内外海洋学研究中中得到广泛应用(Webster *et al.*, 1994; Rama *et al.*, 1996; Hancock *et al.*, 2000; Krest *et al.*, 2003; Beck *et al.*, 2007; Colbert *et al.*, 2008; Moore *et al.*, 2011)。

海洋环境中的镭同位素, 追踪溯源均来自陆源或海源沉积物的解吸释放, 镭在固-液两相的分配行为是影响这一过程的关键。这种镭的吸附-解吸行为, 仅指颗粒物表面上与水体间的分配行为, 对于锁于颗粒物晶格内部的镭则较难解吸, 因而不属于“可交换态”镭的范畴(Hancock *et al.*, 2000)。用来描述这一行为的指标被称之为镭的分配比(K_d), 在以往研究中被定义为镭在单位质量颗粒物的活度与单位体积水体的活度的比值, 如式(1)所示, 单位为 cm^3/g (Li *et al.*, 1979; Webster *et al.*, 1995; Krest *et al.*, 2003)。鉴于水体

密度为 $1\text{g}/\text{cm}^3$, 该有量纲分配比也被表达为无量纲分配比(K_p), 即镭在单位质量沉积物中与单位质量水体中活度的比值(Rama *et al.*, 1996), 显然, 两者在数值上相等。

$$K_d = \frac{A_s}{A_w} \quad (1)$$

其中, A_s 为吸附在单位质量颗粒物表面上的镭, 单位 dpm/g ; A_w 为单位体积水体中的镭, 单位 dpm/cm^3 ; K_d 为镭的分配比, 单位 cm^3/g 。

国际上对镭的吸附-解吸行为的研究由来已久, Langmuir 等人(1985)计算镭离子及其常见化合物热力学性质, 并探讨温度和矿物组成对镭分配行为的影响; Webster 等人(1995)以室内解吸实验为手段, 论证了水体盐度和沉积物粒度对镭分配行为的控制机制; Rama 等人(1996)进一步证实了温度对镭分配比 K_d 的影响, 并提出沉积物有机质降解亦影响镭的分配行为; Sun 等人(1998a)系统阐述了 Alpha 粒子反冲作用的影响机制; Gonnee 等人(2008)从现场观测结果出发, 提出沉积物 pH、氧化还原电位和铁锰氧化物等因素具有重要影响的新观点; Beck 等人(2013)以

* 国家自然科学基金重点基金, 40830850 号。谷河泉, 博士研究生, E-mail: guhequan1983@163.com

收稿日期: 2014-01-20, 收修改稿日期: 2014-03-26

室内解吸实验为手段,系统讨论了沉积物 pH、温度、沉积物粒度、铁锰氧化物以及铁锰离子含量对镭分配比 K_d 的影响。

上述各种因素的作用机制各异,对镭在沉积物上解吸行为形成的影响也不尽相同,在海水与淡水的交界环境中,以水体盐度的影响最为重要(Webster *et al.*, 1995; Krest *et al.*, 2003; Gonnea *et al.*, 2008)。国内目前以镭同位素进行海洋学研究的案例多有报道(Su *et al.*, 2011, 2013; Cai *et al.*, 2012; Gu *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2013; Cai *et al.*, 2014),但对镭在沉积物上吸附-解吸行为的探讨尚不多见。国际上对镭解吸行为的研究虽然众多(Langmuir *et al.*, 1985; Webster *et al.*, 1995; Rama *et al.*, 1996; Sun *et al.*, 1998a; Gonnea *et al.*, 2008; Beck *et al.*, 2013),但研究手段往往单一,主要依靠室内模拟实验、理论推算,或者野外观测等方式。因此,本文希望从室内解吸实验和野外现场观测两种不同的角度出发,就水体盐度控制镭的解吸行为进行讨论,以期为辨别镭同位素来源、示踪沿岸地下水释放、评估水体交换时间,以及估算沉积物-水界面交换通量等研究,提供必要的定量依据。

1 理论模型与方案设计

在一般封闭体系中,沉积物中的镭与其母体钍处于平衡状态,当遇到水体盐度发生变化,如河流搬运悬浮颗粒物至河口盐度梯度区,或海水倒灌入侵海岸含水层,形成“地下河口”(Subterranean Estuary)的盐度梯度区,沉积物上的镭就会与海水中的常量阳离子如 Na^+ 等发生离子交换而进入到水体,并随之迁移,形成沉积物中镭相对于母体钍亏损的现象。

Webster 等人(1995)就水体盐度梯度下镭在颗粒物上的解吸行为,建立了理论依据相对充分的数学模型,并进行室内解吸实验以验证模型的可靠性。在该理论模型中,认为受水体盐度变化的影响,水体中镭的增加可通过式(2)加以描述:

$$A_w = \left[R + \frac{a/b}{S} \right]^{-1} A_0 \quad (2)$$

其中, S 为水体盐度值,表示为占标准海水的百分比,单位%; A_w 为颗粒物解吸进入水体中镭的比活度,单位为 dpm/L ; a/b 和 A_0 为颗粒物的解吸参数,两者数值取决于颗粒物的本身特性,其中, a/b 是式(2)推导过程中,由 Na^+ 和 Ra^{2+} 的吸附和解吸常数、颗粒物表面积、颗粒物表面能够吸附 Na^+ 和 Ra^{2+} 最

大个数等参数组成的函数,无量纲, A_0 的物理意义表示为颗粒物尚未发生解吸时单位面积的颗粒物上“可交换”镭的活度量,单位为 dpm/L ; R 为解吸实验中,水体体积与颗粒物体积的比值,即固-液比的倒数。

若根据式(2)指导解吸实验,只需设定 R ,并测量已知盐度系列下的水体镭浓度 A_w ,即可根据最小二乘法确定颗粒物解吸参数 a/b 和 A_0 ,此为第一种解吸实验方案。

本研究在 Webster 模型的基础之上进一步发展,同样可以计算颗粒物解吸参数 a/b 和 A_0 的数值。具体如下:颗粒物在某一特定盐度水体中第一次解吸,其水体镭浓度上升至 A_w^1 ;若将已解吸的沉积物在同一盐度水体中再次解吸,水体镭浓度上升至 A_w^2 ,则水体镭浓度的增幅应以等比数列变化(Webster *et al.*, 1995),即:

$$A_w^2 - A_w^1 = Q A_w^1 \quad (3)$$

式(3)中 Q 为等比数列的公比数。第二次沉积物解吸后水体镭浓度增幅需满足质量平衡,即:

$$Q A_w^1 = \left(R + \frac{a/b}{S} \right)^{-1} A_s^1 = \left(R + \frac{a/b}{S} \right)^{-1} A_0 \left[1 - R \left(R + \frac{a/b}{S} \right)^{-1} \right] = A_w^1 \left[1 - R \left(R + \frac{a/b}{S} \right)^{-1} \right] \quad (4)$$

由此确定:

$$Q = 1 - R \left(R + \frac{a/b}{S} \right)^{-1} \quad (5)$$

根据递推法则,第 n 次解吸后水体镭浓度应等于该等比数列的前 n 项和,即:

$$A_w^n = \frac{A_w^1 (1 - Q^n)}{1 - Q} = \frac{A_0}{R} (1 - Q^n) \quad (6)$$

根据以上理论推算,颗粒物若在同一特定盐度的水体中多次解吸,则根据每次解吸后水体镭浓度增加趋势,利用最小二乘法拟合出颗粒物解吸参数 a/b 和 A_0 的数值,此为第二种解吸实验方案。

本研究结合以上两种解吸实验方案思路,即由第一种方案确定颗粒物解吸参数 a/b 和 A_0 的数值,进一步由式(5)计算 Q 的具体数值,再由式(6)计算颗粒物在某一特定盐度水体中多次解吸后镭浓度的理论增加趋势,并将该理论趋势线与第二种方案下水体镭浓度的实测数据进行对比,以判断由第一种方案确定的 a/b 和 A_0 是否可信。

此外,实验室内模拟镭在固液相的分配行为,往

往与真实环境中所表现的行为存在较大差异, 因此, 有必要进行基于研究现场观测的对比研究, 以验证在室内条件下获得的颗粒物解吸参数 a/b 和 A_0 能否描述镭在沉积物-水界面解吸的真实行为。

2 采样方法

2.1 样品采集

2008 年 8 月和 2010 年 4—5 月期间, 收集海南文昌河源头悬浮颗粒物, 测量其 ^{228}Ra 和 ^{228}Th 比活度。

2009 年 4 月和 2010 年 4 月期间, 于八门湾红树林湿地, 采集若干表层沉积物, 测量其 ^{228}Ra 和 ^{228}Th 比活度, 并在 2010 年采样期间, 选择湿地采集的某一表层沉积物进行解吸实验。2010 年 4—5 月和 2011 年 8 月期间, 于低潮时, 在文昌河口附近的红树林湿地露出的潮滩上, 挖若干深度约为 25—40cm 的坑, 少顷即有大量间隙水渗透入坑内, 收集上清液 10L 左右, 并测量其中 ^{224}Ra 和 ^{223}Ra 的比活度。采样站位如图 1 所示。

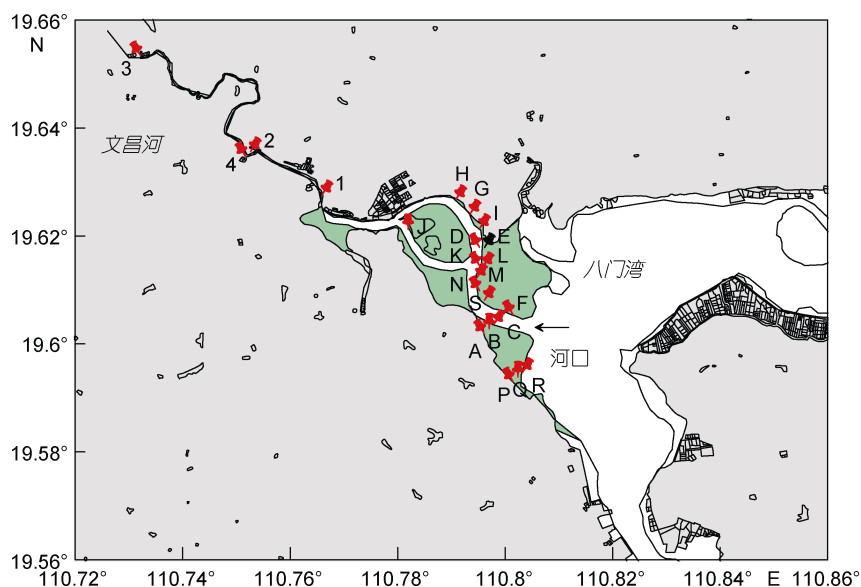


图 1 海南文昌河河源头悬浮颗粒物、红树林湿地表层沉积物、间隙水采样站位分布图

Fig.1 The sampling sites of river-born suspended sediments, surface sediments, pore waters in the mangrove wetland, Bamen Bay, Hainan Island

河源悬浮颗粒物采样站位以阿拉伯数字标示; 表层沉积物和间隙水采样站位以字母和红色图钉标示, 实施解吸实验的表层沉积物采样站位以字母和黑色图钉标示; 绿色区域为红树林湿地

2.2 样品分析

2.2.1 水体 ^{224}Ra 和 ^{223}Ra 的测量方法 水样经预过滤去除悬浮颗粒物后, 流经附着 MnO_2 颗粒的丙烯酸纤维(简称锰纤维), 富集其中的镭同位素(Moore *et al.*, 1973), 流速控制在 0.5L/min 左右。随后将锰纤维柱底部与抽滤瓶相连, 压实锰纤维, 启动真空泵, 抽取锰纤维内残余水份, 用 Milli-Q 水洗涤锰纤维 1—2 次以去除残留在锰纤维上的盐, 2—5min 后关闭真空泵, 锰纤维湿度基本上维持在水与锰纤维的质量比约为 0.75 左右。

锰纤维上的 ^{224}Ra 和 ^{223}Ra 通过镭延迟符合计数器(RaDeCC)测量(Moore *et al.*, 1996)。简单而言, 用高纯氦气排除锰纤维中的空气, 随后气路闭合, 流量计控制氦气流量稳定在 6L/min, 将锰纤维上 ^{224}Ra 和

^{223}Ra 生成的气态 ^{220}Rn 和 ^{219}Rn 带入 Lucas 闪烁室; 闪烁室内部覆盖银活化的 ZnS 涂层, 氦气衰减产生的 alpha 粒子将引起 ZnS 激发而释放光信号, 经光电倍增管转换为电信号后传送至延迟回路系统; 延迟回路系统分为三个通道, 即 219 通道、220 通道和总计数通道, 分别用于记录 ^{219}Rn 计数、 ^{220}Rn 计数和总计数。需要注意的是, 在氦气流量为 6L/min 的条件下, 子体 ^{220}Rn 和 ^{219}Rn 各需 5min 和 1min 才能与母体达到平衡状态, 因此未平衡状态时记录的数据需加以剔除。同时, 由于 ^{220}Rn 对 ^{219}Rn 存在一定程度的干扰, 待样品收集的 7—12 天之后, 即 ^{224}Ra 衰变大半后再重新测量样品, 以确定 ^{223}Ra 含量。数据的校正和计算参照 Garcia-Solsona 等人(2008)提供的公式。

2.2.2 沉积物 ^{228}Th 和 ^{228}Ra 的测量方法 沉积物样品采集后, 放置 3 周以达到 ^{228}Th - ^{224}Ra 平衡, 50°C 下烘干研磨, 利用高纯锗 Gamma 能谱仪(Canberra Be3830)测量沉积物中 ^{228}Ra 和 ^{228}Th 比活度。样品测量时间一般为 12h, 核素活度的计算具体如下: ^{228}Ra 活度以 ^{228}Ac 的能量峰 338.3keV (11.4%)、911.2keV (27.7%)和 969.0keV (16.6%)确定; ^{228}Th 活度通过 ^{208}Tl 的能量峰 583.2keV (31.0%)和 ^{212}Pb 的能量峰 238.6keV (43.6%)计算。

由于沉积物放置 3 个月后进行测量, ^{228}Ra 衰减生成的 ^{228}Th 会改变原有 ^{228}Th 含量, 因此, 需要以 ^{228}Ra 对 ^{228}Th 进行校正, 如式(7)所示:

$$A_{228\text{Th}} = \frac{\lambda_{228\text{Th}} A_{228\text{Ra}}^0}{\lambda_{228\text{Th}} - \lambda_{228\text{Ra}}} \left[\exp(-\lambda_{228\text{Ra}} t) - \exp(-\lambda_{228\text{Th}} t) \right] + A_{228\text{Th}}^0 \exp(-\lambda_{228\text{Th}} t) \quad (7)$$

式(7)中, $\lambda_{228\text{Ra}}$ 和 $\lambda_{228\text{Th}}$ 为 ^{228}Ra 和 ^{228}Th 的衰减常数; $A_{228\text{Ra}}$ 和 $A_{228\text{Th}}$ 为样品 ^{228}Ra 和 ^{228}Th 实测比活度; $A_{228\text{Ra}}^0$ 和 $A_{228\text{Th}}^0$ 为样品采集时的 ^{228}Ra 和 ^{228}Th 比活度; t 为从采样到测量的时间间隔。由于 ^{228}Ra 半衰期为 5.7a, 忽略 ^{228}Ra 在三个月内的衰减或再生, 即 $A_{228\text{Ra}}^0 = A_{228\text{Ra}}$, 由此根据式(7)反推出 $A_{228\text{Th}}^0$ 。

2.2.3 沉积物孔隙度和粒度的测量方法 沉积物孔隙度的测量借鉴 Colbert 等人(2008)提出的方法: 将 2010 年 4 月采集的表层沉积物样品完全烘干, 取一定量的干沉积物放入底部有管的量杯中, 从量杯底部缓慢加入海水直至沉积物完全淹没, 则加入海水体积除以湿沉积物的体积, 即为沉积物孔隙度。

沉积物粒度的测量方法如下: 取少量的干沉积物, 加入一定量的 4% 偏磷酸钠, 用超声波振荡分散样品后, 采用 Coulter(LS-100Q)激光粒度仪分析样品粒度。

2.3 室内解吸实验方案

取足量海水, 测定盐度为 34.5, 利用锰纤维去除海水中残存镭含量制成无镭海水, 配制盐度分别为 5.2、10.4、15.2、20.1、25.0、29.9 和 34.5 共 7 份无镭盐水, 每份盐水体积为 4L。对应地, 取 7 份干沉积物, 每份 50g, 置于上述盐水中, 利用搅拌机连续搅拌 2h 后静沉, 搅拌强度以使沉积物恰好悬浮为宜。以 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤上清液, 将收集的滤液流洗锰纤维以吸附其中镭同位素, 立即测量 ^{224}Ra 活度值。

选择盐度为 34.5 的盐水对沉积物进行多次淋洗

实验: 当 50g 干沉积物第一次解吸完成后, 重新置于经锰纤维流洗后的滤液中, 测量其盐度以确保未发生明显变化, 再次进行解吸实验。如此反复, 每次流洗滤液均采用同一根锰纤维柱, 立即测量 ^{224}Ra 活度值, 直至该锰纤维柱的 ^{224}Ra 活度不再增加为止。这一实验需连续快速完成, 以避免 ^{224}Ra 的衰减成为干扰因素。

需要补充说明的是, Webster 等人(1995)在实施解吸实验时, 认为搅拌 20h 可以使得颗粒物表面上的镭达到解吸-吸附平衡状态。与之不同的, Beck 等人(2007)根据 Krishnaswami 等人(1982)的研究结果, 即镭达到离子交换平衡的时间仅为 3min 甚至更短, 因而设定解吸搅拌时间仅为 5min; 同时, Colbert 等人(2008)亦由此设定解吸搅拌的时间为 10min。因此, 结合前人研究结果, 为避免 ^{224}Ra 的衰减干扰解吸实验的结果, 本研究中认为搅拌 2h 足以达到镭在固-液相的解吸-吸附平衡。

3 结果与讨论

3.1 红树林湿地间隙水的 ^{224}Ra 、 ^{223}Ra 含量

表 1 列出红树林湿地间隙水中的 ^{224}Ra 、 ^{223}Ra 比活度结果。无论枯季(2010/4—2010/5)还是雨季(2011/8)调查期间, 红树林湿地间隙水盐度值, 均表现出从河流源头沿河道向河口逐渐增加的趋势, 其中枯季变化范围为 18.2—28.9, 雨季变化范围为 4.3—16.9。受河流季节变化影响, 即使同一地点采集间隙水, 其盐度的枯季值亦明显大于雨季, 例如样品 LY-4 和 HSL-4, 两者采样站位同为 I, 但其枯季盐度值为 23.3, 雨季则低至 13.3。类似地, 间隙水中 ^{224}Ra 、 ^{223}Ra 比活度的空间和季节变化, 亦表现出明显的沿河道逐渐升高和枯季值高于雨季的趋势, 其中枯季变化范围分别为 8.8—22dpm/L 和 0.35—0.73dpm/L, 雨季变化范围分别为 1.6—9.8dpm/L 和 0.03—0.29dpm/L。同时, 间隙水中 ^{224}Ra 和 ^{223}Ra 的活度比($^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ AR)枯季和雨季变化范围分别为 21—42 和 26—49 之间。

3.2 文昌河悬浮颗粒物的 ^{228}Th 、 ^{228}Ra 含量

表 2 列出文昌河源处收集悬浮颗粒物中 ^{228}Th 和 ^{228}Ra 的测量结果, ^{228}Th 和 ^{228}Ra 比活度分别为 $3.5 \pm 0.8\text{dpm/g}$ 和 $8.8 \pm 1.7\text{dpm/g}$, 其中 $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 变化为 0.27—0.57 之间。 ^{228}Th 是 ^{228}Ra 经 ^{228}Ac 衰变的子体, 当两者达到暂时平衡时, $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比值应基本维持在 1 左右; 由于镭从颗粒物上解吸的能力远强于钍, 当颗粒物上的 ^{228}Ra 遇到盐水发生解吸, 而 ^{228}Th 仍存

表 1 红树林湿地间隙水 ²²⁴Ra 和 ²²³Ra 的比活度和两者的比值

Tab.1 The activities of ²²⁴ Ra and ²²³ Ra, and the ²²⁴ Ra/ ²²³ Ra activity ratio (AR) observed in the pore water of the mangrove wetland								
样品名	采样日期	经度(°E)	纬度(°N)	盐度	²²⁴ Ra (dpm/L)	²²³ Ra (dpm/L)	²²⁴ Ra/ ²²³ Ra	站位
BMW1-M1	2010/4/25	110.798	19.603	18.2	13±0.64	0.39±0.06	34	A
BMW1-M2	2010/4/25	110.798	19.603	21.2	15±0.64	0.73±0.09	21	B
BMW1-TD	2010/4/25	110.798	19.603	28.9	22±1.5	0.67±0.18	33	C
4BMW2-TD	2010/4/27	110.795	19.618	18.9	11±0.34	0.46±0.06	24	D
4BMW2-M	2010/4/27	110.795	19.618	23.9	17±0.52	0.67±0.10	26	E
WCWK	2010/5/4	110.800	19.603	19.1	8.8±0.30	0.35±0.04	25	F
LY-5	2010/5/4	110.793	19.624	19.4	14±0.77	0.50±0.06	28	G
LY-6	2010/5/4	110.791	19.626	20.8	12±0.87	0.51±0.05	24	H
LY-4	2010/5/4	110.795	19.620	23.3	17±0.71	0.40±0.04	42	I
HSL1-1	2011/8/13	110.782	19.621	4.3	1.6±0.07	0.03±0.02	49	J
HSL1-2-A	2011/8/13	110.794	19.614	5.9	4.3±0.18	0.16±0.07	26	K
HSL1-2-B	2011/8/13	110.794	19.614	11.8	4.9±0.23	0.12±0.04	41	L
HSL1-3	2011/8/13	110.795	19.613	13.3	5.1±0.43	0.13±0.01	39	M
HSL1-4	2011/8/13	110.795	19.620	13.3	6.3±0.35	0.17±0.02	37	I
HSL1-6	2011/8/14	110.794	19.610	15.0	9.8±0.46	0.29±0.09	34	N
HSL1-5	2011/8/14	110.798	19.603	16.9	6.5±0.44	0.15±0.03	44	C

表 2 文昌河源处的悬浮颗粒物中 ²²⁸Th、²²⁸Ra 的比活度和两者的比值

Tab.2 The activities of ²²⁸ Th and ²²⁸ Ra, and the ²²⁸ Th/ ²²⁸ Ra activity ratio observed in the riverine suspended sediments in the Wenchang River						
样品名	采样时间	经度(°E)	纬度(°N)	²²⁸ Th (dpm/g)	²²⁸ Ra (dpm/g)	²²⁸ Th/ ²²⁸ Ra
1	2008/8	110.766	19.625	4.4±0.89	7.8±0.90	0.57
2	2010/4/25	110.752	19.635	3.0±0.84	7.0±0.92	0.43
3	2010/4/30	110.732	19.653	4.0±0.64	11±0.69	0.37
4	2010/5/8	110.753	19.635	2.7±0.64	10±0.69	0.27
平均值±标准偏差(n=4)				3.5±0.80	8.8±1.7	0.40

留在颗粒物上，此时 ²²⁸Th/²²⁸Ra 应大于 1；相反，若颗粒物本身含有或附着较多铁锰氧化物，铁锰氧化物对镭的吸附能力远大于钍，此时颗粒物会吸附水体中的溶解态镭而使得 ²²⁸Th/²²⁸Ra 小于 1 (Moore *et al.*, 1973; Olley *et al.*, 1997)。本研究中，悬浮颗粒物采自河流源头，水体盐度一直为 0，不大可能出现 ²²⁸Ra 从颗粒物上解吸的现象，从 ²²⁸Th/²²⁸Ra 比值远小于 1 判断，文昌河携带的悬浮颗粒物很可能含有或附着较多的铁锰氧化物。

3.3 红树林湿地沉积物的 ²²⁸Th、²²⁸Ra 含量

表 3 列出红树林湿地沉积物中 ²²⁸Th、²²⁸Ra 的分析结果。²²⁸Th 和 ²²⁸Ra 的变化范围分别为 0.53—1.3dpm/g 和 0.67—1.4dpm/g，其中 ²²⁸Th/²²⁸Ra 比值的变化范围为 0.72—0.92。若湿地从未经潮水冲刷，且其沉积物来源为河源悬浮颗粒物，其 ²²⁸Th/²²⁸Ra 应与河流源头收集的悬浮颗粒物的比值基本一致，即 0.27—0.57 之间，而我们观测到的比值明显大于该范

围。由此推断：红树林湿地长期受潮水冲刷，其 ²²⁸Ra 已从沉积物上解吸下来，与未经盐水接触的河源悬浮颗粒物的 ²²⁸Th/²²⁸Ra 相比，其比值可能有所升高；当然，若红树林湿地沉积速率较小，鉴于 ²²⁸Th 的半衰期仅为 1.9a，²²⁸Th 经过较长时间而逐渐生长到与母体 ²²⁸Ra 接近，亦有可能造成湿地沉积物的 ²²⁸Th/²²⁸Ra 逐渐升高。因此，单从河源悬浮颗粒物和湿地沉积物 ²²⁸Th/²²⁸Ra 的差异较难阐述该过程，应实施室内解吸实验以明确镭在沉积物上的解吸行为。

3.4 沉积物孔隙度和粒度的测量结果

表 4 列出 2010 年 4 月采集的红树林湿地沉积物的孔隙度和粒度分析结果。沉积物孔隙度的变化范围在 0.54—0.81 之间，中值粒径在 17.5—330μm 之间，沉积物类型以粗粉砂为主，其中，粘土含量在 10.2%—23.0%之间，粉砂含量在 15.1%—51.1%之间，砂含量在 25.0%—74.7%之间。根据陈则实(1999)的有关记载，八门湾红树林沉积物以细砂为主，从有限的

表 3 红树林湿地沉积物中 ²²⁸Th、²²⁸Ra 的比活度和两者的比值

Tab.3 The activities of ²²⁸Th and ²²⁸Ra, and the ²²⁸Th/²²⁸Ra activity ratio observed in the surface sediments in the mangrove wetland

样品名	采样时间	经度(°E)	纬度(°N)	²²⁸ Th (dpm/g)	²²⁸ Ra (dpm/g)	²²⁸ Th/ ²²⁸ Ra	站位
4WM6-1	2009/4/12	110.804	19.593	0.99±0.07	1.1±0.1	0.86	P
4WM6-2	2009/4/12	110.804	19.593	0.54±0.05	0.67±0.04	0.80	Q
4WM6-3	2009/4/12	110.804	19.593	0.53±0.05	0.74±0.04	0.72	R
GHQ-2	2010/4/23	110.796	19.607	0.69±0.03	0.83±0.03	0.83	S
GHQ-7	2010/4/27	110.795	19.618	1.1±0.1	1.2±0.04	0.90	E
GHQ-8	2010/4/25	110.798	19.603	0.81±0.06	0.96±0.03	0.85	C
GHQ-9	2010/4/25	110.798	19.603	1.0±0.1	1.2±0.05	0.87	B
GHQ-12	2010/4/25	110.798	19.603	1.3±0.1	1.4±0.1	0.92	A

表 4 红树林湿地沉积物孔隙度和粒度分析结果

Tab.4 Porosities, grain sizes, and clay, silt and sand contents of surface sediments in the mangrove wetland

样品名	孔隙度	中值粒径(μm)	粘土%	粉砂%	砂%	沉积物类型*	站位
GHQ-2	0.54	330	10.2	15.1	74.7	中砂	S
GHQ-7	0.63	69.5	19.0	29.3	51.9	细砂	E
GHQ-8	0.75	50.5	14.6	40.3	45.1	粗粉砂	C
GHQ-9	0.81	32.0	17.7	47.3	35.0	粗粉砂	B
GHQ-12	0.68	17.5	23.0	51.1	25.0	粗粉砂	A

*: 采用美国地球物理学学会泥沙分类标准(Subcommittee on the Sediment Terminology, AGU, 1947)

粒度数据上看, 本研究采集的沉积物与前人结果相比略细些。

3.5 室内解吸实验

3.5.1 室内解吸实验结果 图 2 显示解吸实验中盐度梯度序列的结果。Webster 等人(1995)采用海水百分比而非具体盐度值表示 Bega 河沉积物的解吸情况, 为方便与其比较, 这里亦将盐度转为海水百分比。在本实验中, 干重沉积物密度为 2.6g/cm³, 由此计算出 R 为 208, 而 Webster 等人(1995)实施解吸实验的 R=128, 因此在拟合式(2)时 R 的取值有所不用。

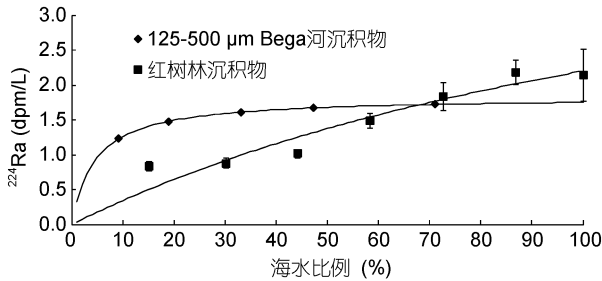


图 2 盐度序列下的解吸实验结果

Fig.2 The effect of various salinities on the measured and modeled dissolved ²²⁴Ra activities for the sediment sample collected in the mangrove wetland

黑色方点为八门湾红树林湿地沉积物上的 ²²⁴Ra 在盐度梯度下解吸进入水体的量, 黑色曲线为该数据的拟合曲线; 黑色菱点为 Bega 河底层沉积物(粒径 125—500μm)上的 ²²⁴Ra 在盐度梯度下解吸进入水体的量, 黑色曲线为该数据的拟合曲线

如图 2 所示, 本研究的解吸实验结果与前人在量级上近似, 但解吸曲线趋势略有不同: 在 Bega 河底层沉积物的解吸实验中, 中/细砂沉积物(125—500μm)表面上的镭在 20%海水(即盐度为 7.2)下解吸已近似完全, 而红树林沉积物表面上的镭在 70%海水及以上(即盐度>25)才趋于一致。根据盐度序列下沉积物解吸后水体镭比活度的变化趋势, 以最小二乘法拟合式(2), 确定红树林湿地沉积物的解吸参数为 $a/b=3.0\times10^4$ 和 $A_0=1.1\times10^3$ dpm/L, 表 5 中显示出红树林湿地沉积物与 Bega 河不同粒径沉积物的解吸参数对比结果。

用于解吸实验的 Bega 河沉积物孔隙度约为 0.36—0.40, 而本实验中红树林沉积物是烘干后才进行的解吸实验, 这一差异给直接比较解吸参数 A_0 带来干扰, 因此表 5 中列出单位质量干重沉积物中可交换态 ²²⁴Ra 含量以方便对比; 同时, 表 5 亦列出各区域内沉积物母体 ²²⁸Th 含量, 由此可计算解吸比 f , 即最大可交换态镭含量与母体钍的比值。尽管用于解吸实验的红树林沉积物(即样品 GHQ-7)亦以细砂为主, 其解吸比 f 与 Bega 河中/细砂类沉积物相比略高, 但低于 Bega 河粉砂/粘土类沉积物的相应值。

图 3 显示出解吸实验中多次淋洗序列的结果。同时, 根据盐度序列解吸实验确定的沉积物解吸参数 a/b 和 A_0 , 结合式(5)计算出 $Q=0.6$, 再以式(6)计

表 5 红树林湿地沉积物与 Bega 河沉积物的解吸参数对比

Tab.5 The comparison in desorption between the sediments in the mangrove wetland and in the Bega River

沉积物类型	a/b	A_0 (dpm/L)	干重沉积物中最大可交换 态 ^{224}Ra 量 (dpm/g)	沉积物 ^{228}Th 含量 (dpm/g)	解吸比 f
粉砂/粘土 (<63 μm)*	1.4×10^4	6.6×10^3	4.1	7.0	59%
中/细砂 (125—500 μm)*	0.9×10^3	3.7×10^2	0.25	1.0	24%
粗砂 (1mm)*	5×10^2	48	0.030	—	—
红树林湿地沉积物	3.0×10^4	1.1×10^3	0.44	1.2	35%

*: 数据来源于 Webster *et al* (1995)

算该沉积物在盐度为 34.5 的水体中经多次淋洗后其水体镭含量的理论增加趋势, 并将该理论曲线绘于图 3 中。由于 Q 值小于 1, 则式(6)的极限即为解吸参数 A_0 与 R 的比值, 这意味着沉积物经无限次淋洗后, 其水体镭含量应趋于该极限值, 因此亦将此极限值以直线形式绘于图 3 中。

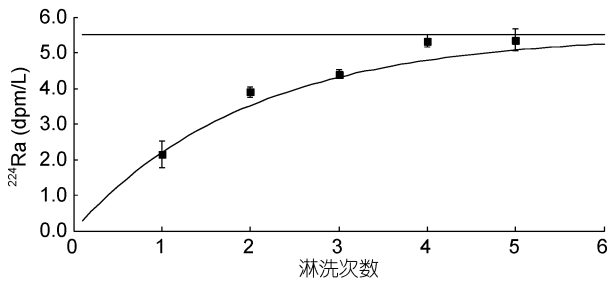


图 3 淋洗序列下的解吸实验结果

Fig.3 The effect of multiple leaching on the measured and modeled dissolved ^{224}Ra activities for the sediment sample collected in the mangrove wetland

黑色方块为八门湾红树林湿地沉积物上的 ^{224}Ra 在多次淋洗时解吸进入水体的量; 黑色曲线为该数据的拟合曲线; 黑色直线为无限次淋洗时, 沉积物上的 ^{224}Ra 解吸进入水体所能达到的极限值

对比可知, 每次淋洗后水体镭的累积含量均相应增加, 且增加趋势与计算出的理论变化曲线非常吻合; 在经过 5 次淋洗后, 水体镭含量值在误差范围内逼近极限值, 说明沉积物上的 ^{224}Ra 已达到完全解吸的状态。总之, 根据实测数据与理论变化曲线的对比, 可知以盐度序列实验确定的沉积物解吸参数 a/b 和 A_0 , 能够很好地模拟多次淋洗实验的结果。

3.5.2 以室内解吸实验结果计算分配比 在 Webster 和 Hancock 的一系列研究中(Webster *et al*, 1994, 1995; Hancock *et al*, 2000, 2006), 镭在固-液两相的分配行为亦被描述为解吸函数 θ , 如式(8)所示:

$$\theta = \left[R + \frac{a}{bS} \right]^{-1} \quad (8)$$

既然解吸函数 θ 和分配比 K_d 是描述同一行为的不同数学表达, 两者必然存在相互联系(Webster *et al*,

1995), 如式(9)所示:

$$K_d = \frac{a}{bS} \times \frac{\rho_w}{\rho_s} \quad (9)$$

其中, ρ_w 为水体密度, $1\text{g}/\text{cm}^3$; ρ_s 为干重沉积物密度, $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

根据解吸实验的结果, 红树林湿地沉积物解吸参数 $a/b=3.0 \times 10^4$, 进而以公式(9)推断 K_d 与盐度 S 的函数表达: $K_d=4.0 \times 10^3/S$, 为与第 3.6 节的结果相比较, 这里已将 S 值转化为实际盐度值, 而不再是海水百分比。

3.6 现场数据

3.6.1 以现场数据计算分配比 利用现场数据确定分配比 K_d 的方法为: 1、测量沉积物中间隙水 ^{224}Ra 活度; 2、在沉积物样品放置 3 个月后实施解吸实验以确定沉积物可交换态 ^{224}Ra 的最大值, 进而确定采样时刻颗粒物吸附 ^{224}Ra 的活度; 3、通过颗粒物吸附 ^{224}Ra 活度与间隙水 ^{224}Ra 活度的比值以确定 K_d 值 (Moore *et al*, 2011)。

需要说明的是, 前人均采用 ^{224}Ra 而非其他镭同位素(即 ^{223}Ra , ^{228}Ra 和 ^{226}Ra)确定 K_d 值, 这是因为 ^{224}Ra 半衰期在四种镭核素中最短, 从而最易与附着沉积物的母体 ^{228}Th 平衡。进而说明, 上述利用现场数据求取 K_d 的做法, 前提是在采样时间隙水中 ^{224}Ra 需达到与沉积物母体 ^{228}Th 的活度平衡, 即在数值上, 单位体积沉积物中可交换态 ^{224}Ra 活度量, 应等于间隙水中 ^{224}Ra 活度量与颗粒物上可交换态 ^{224}Ra 活度量之和。

然而这一前提却在目前研究中存在一些争议: Hancock 等人(2000)在针对澳大利亚 Zeck 泻湖底层沉积柱样的理论推算中, 认为 ^{224}Ra - ^{228}Th 的非平衡现象仅限于沉积物深度 0—0.25cm 之间, 那么即使采样技术再发达也难以观测到这种现象, 由此说明沉积物采样深度无论何许, 其相应间隙水 ^{224}Ra 均与沉积物母体 ^{228}Th 活度平衡。但是, Sun 等人(2001)在美国康涅狄格州 Barn 岛和纽约州长岛潮滩或底层沉积柱样

的观测中,认为上层沉积物 ^{224}Ra 均未与母体 ^{228}Th 平衡,即呈现亏损或过剩状态,不过当深度在 10cm 或 12.5cm 之下处即已达到平衡;然而在 Barn 岛底层沉积柱样中,其 ^{224}Ra 深至 30cm 仍无法达到与母体 ^{228}Th 的平衡。无独有偶, Krest 等人(2003)在美国佛罗里达州 Everglades 淡水湿地的观测中,认为在沉积物深度 10—50cm 内,间隙水 ^{224}Ra 已达到与沉积物母体 ^{228}Th 活度平衡,但在 50cm 之下,他们认为底层地下水上涌使得沉积物间隙水 ^{224}Ra 浓度增大,即 ^{224}Ra 相对其母体 ^{228}Th 呈现过剩状态。在福建五缘湾, Cai 等人(2012)的研究亦表明,在沉积柱样 0—4cm 之间,沉积物 ^{224}Ra 存在明显相对其母体 ^{228}Th 亏损的现象。显然,在 ^{224}Ra - ^{228}Th 非平衡状态下,利用现场数据确定 K_d 方法的前提无法成立。

对于八门湾,我们首先在这一前提成立的条件之下,利用该方法计算红树林湿地沉积物的 K_d 值,这种假设成立与否及其影响会在第 3.7 节中加以讨论。根据解吸实验结果,1g 颗粒物可交换态 ^{224}Ra 活度为 0.44dpm,结合干重沉积物密度(ρ_s)为 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$,若沉积物孔隙度(Φ)取平均值 0.63,由此确定 1L 湿沉积物中所含颗粒物质量为 962g,进而确定 1L 湿沉积物的可交换态 ^{224}Ra 活度值(P)为 $4.2\times 10^2\text{dpm}$ 。间隙水样品的采集仅局限在 4.5 公里左右范围内,可忽略空间差异性,认为用于解吸实验的沉积物代表全部红树林湿地,则结合红树林湿地间隙水中 ^{224}Ra 的比活度(A_p)结果,即 1.6—22dpm/L, K_d 用式(10)计算,结果如表 6 所示。

$$K_d = \frac{P - \Phi A_p}{\rho_s A_p (1 - \Phi)} \quad (10)$$

3.6.2 室内结果和现场结果的比较 将以基于现场的湿地间隙水 ^{224}Ra 含量计算得到的 K_d 与盐度值做散点图,以式(9)拟合函数关系,如图 4 所示。对比可知,在同等盐度条件下,以湿地间隙水 ^{224}Ra 活度计算的沉积物 K_d 值比解吸实验获得的 K_d 值小很多,即利用湿地间隙水 ^{224}Ra 含量得到 K_d 与盐度 S 的关系为: $K_d=8.4\times 10^2/S$; 而通过室内解吸实验得到 K_d 与盐度 S 的关系为: $K_d=4.0\times 10^3/S$ 。

Rama 等人(1996)曾证实解吸实验中所用的样品在运输或分析过程中,很可能导致沉积物本身被氧化,以至颗粒物吸附间隙水中的镭而人为扩大 K_d 值;对此, Sun 等人(1998b)提出相应改进措施,即样品在采集之后立即分离出颗粒物和间隙水,并分别测定其镭比活度以计算 K_d 值;但是 Krest 等人(2003)指出

表 6 利用现场间隙水 ^{224}Ra 活度值计算分配比 K_d
Tab.6 The distribution coefficients (K_d) obtained by the field data of ^{224}Ra activities in the mangrove wetland

样品名	盐度	K_d (cm^3/g)
BMW1-M1	18.2	32
BMW1-M2	21.2	28
BMW1-TD	28.9	19
4BMW2-TD	18.9	39
4BMW2-M	23.9	25
WCWK	19.1	49
LY-5	19.4	30
LY-6	20.8	35
LY-4	23.3	25
HSL1-1	4.3	2.8×10^2
HSL1-2-A	5.9	1.0×10^2
HSL1-2-B	11.8	90
HSL1-3	13.3	87
HSL1-4	13.3	69
HSL1-6	15.0	68
HSL1-5	16.9	45

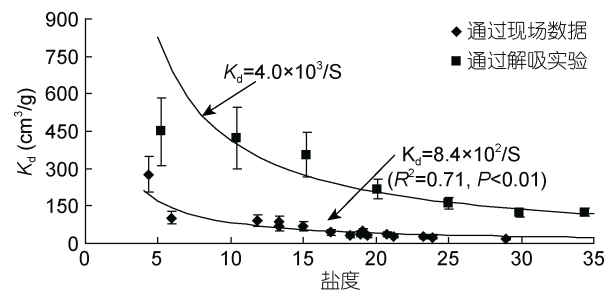


图 4 利用室内解吸实验和基于现场湿地沉积物间隙水 ^{224}Ra 活度量计算分配比 K_d

Fig.4 Comparison in distribution coefficients (K_d) calculated in two distinct methods based on desorption experiment and on the field data of ^{224}Ra activity in pore water

这种方法仍然难以避免样品本身被氧化的问题。由此推断,在本研究中,基于现场与室内解吸实验两种方法所得结果的差异,很有可能是由用于解吸实验的沉积物在运输、储存和分析中逐渐被氧化造成的。

具体而言,红树林湿地沉积物间隙水的溶解氧经测定在 0.8—1.5mg/L 之间,在这种厌氧环境下,附着于沉积物的铁锰氧化物往往被有机质还原为二价铁锰离子,进而释放到间隙水中,吸附于其上的镭同位素亦随之进入间隙水,使沉积物维持较低的 K_d 值水平。然而,当沉积物采集后并施以解吸实验时,这种开放的好氧环境导致沉积物间隙水中的二价铁锰离子被空气中的氧气氧化,再次形成铁锰氧化物附着于沉积物之上,间隙水中的镭亦随之吸附于沉积

物的铁锰氧化物上,使得沉积物具有较高 K_d 值。尽管在室内解吸实验中,两种不同方案即盐度序列实验与多次淋洗实验可以相互印证,但这只能说明室内解吸实验能够很好地反映已被“改造”过沉积物上镭在固-液两相的分配行为,而非等同于真实情况。因此,利用湿地间隙水 ^{224}Ra 活度计算的沉积物 K_d 值,更能反映镭在沉积物-水相上真实的吸附解吸行为。

3.7 红树林湿地 ^{224}Ra 与 ^{228}Th 平衡现象的讨论

在红树林湿地中,如果出现沉积物 ^{224}Ra 与其母体 ^{228}Th 亏损或过剩的现象,则利用湿地间隙水 ^{224}Ra 活度确定 K_d 值的方法就不成立,因此,有必要讨论这一前提在红树林湿地环境中是否合理。在本实验中,为采集足量间隙水,所挖坑的深度一般在 25—40cm 之间,这一沉积物深度在目前已研究区域内,均已被证明 ^{224}Ra 不大可能出现相对其母体 ^{228}Th 亏损的现象(Hancock *et al.*, 2000; Sun *et al.*, 2001; Krest *et al.*, 2003; Cai *et al.*, 2012; Cai *et al.*, 2014)。

不过,若底层地下水涌携带镭同位素进入表层沉积物,形成该深度范围内沉积物 ^{224}Ra 相对其母体 ^{228}Th 过剩,亦有可能使通过湿地间隙水 ^{224}Ra 活度计算出的 K_d 值低于解吸实验所得的结果。但是,根据 Rama 等人(1996)在美国乔治敦北汉盐沼湿地的研究表明: ^{224}Ra 作为短半衰期核素,其携带深层沉积信息的“记忆时间”较短,在穿越 10cm 深度内, ^{224}Ra 过剩量就会衰减至原来的 1/3; 因此沉积物间隙水的 ^{224}Ra , 主要来源于沉积物本身解吸的贡献,而并非底层地下水的上涌。Cai 等人(2014)在对长江口底层沉积柱样的研究中,亦说明在 12—15cm 深度之下,未观测到沉积物的 ^{224}Ra 出现相对母体 ^{228}Th 过剩或亏损的现象。依据上述理论和观测实例,针对八门湾红树林湿地,在深度 25—40cm 之间,本研究做出沉积物 ^{224}Ra 与其母体 ^{228}Th 活度平衡的假设是合理的。

这里亦利用八门湾红树林湿地间隙水 $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ 活度比佐证上述观点,图 5 显示大部分比值均落在 20—41 范围内。Hougham 等人(2007)在美国罗德岛南部的几个瀉湖内,同样观测到底层沉积物间隙水 $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ 活度比在 19—39 之间。Moore(2000)以南大西洋沿岸含水层沉积物 $^{228}\text{Th}/^{227}\text{Th}$ 活度比=20 为依据,在 ^{224}Ra 和 ^{223}Ra 均达到与母体 ^{228}Th 和 ^{227}Th 平衡的前提下,推断 $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ 活度比应为 20。在 Bega 河潮流界区域,Webster 等人(1995)认为河底沉积物 ^{223}Ra 和 ^{224}Ra 应分别与 ^{235}U 和 ^{228}Th 平衡,则通过

$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 活度比=0.046 推断得知 ^{235}U 活度水平,并测量沉积物 ^{238}U 和 ^{228}Th 活度,由此可进一步确定泥质沉积物(<63 μm) $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ 活度比=27,砂质沉积物(125—500 μm) $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ 活度比=21。

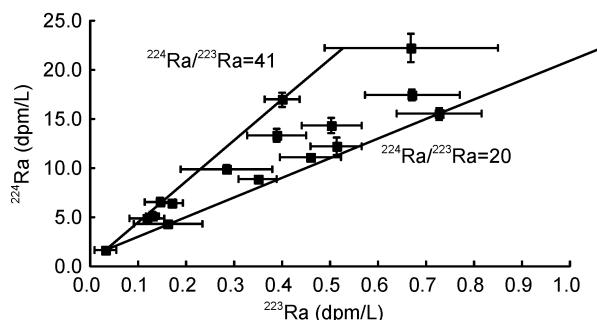


图 5 红树林湿地间隙水 $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ 活度比

Fig.5 The $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ activity ratio for the pore water samples collected in the mangrove wetland

由此可见,八门湾红树林湿地间隙水 $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ 活度比大多数均高于上述文献给出的理论值。依据 Rama 等人(1996)的模型, ^{223}Ra 携带深层沉积信息的“记忆时间”较 ^{224}Ra 长,在穿越 10cm 深度内, ^{223}Ra 过剩量衰减至原来的 2/3,那么如果底层地下水涌能够影响到短半衰期核素,则 ^{223}Ra 会比 ^{224}Ra 更容易出现过剩的情况。然而,根据八门湾红树林湿地间隙水大部分 $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ 活度比大于理论比值的事实,说明尽管 ^{224}Ra 能够保持与母体 ^{228}Th 平衡,但比其半衰期长的 ^{223}Ra 却出现与母体 ^{227}Th 的亏损的情况,至少可断定在 25—40cm 的沉积物深度范围内,不大可能出现底层地下水涌导致 ^{224}Ra 和 ^{223}Ra 相对局地沉积物过剩的情况。

3.8 与其它地区的比较

本节整理世界范围内镭在沉积物-水界面分配行为的部分研究报道,并与海南八门湾红树林湿地沉积物的结果相比较。沉积物的解吸参数,如最大可交换态镭量、解吸比 f 等,属沉积物的自身属性,取决于沉积物粒径、比表面积、矿物组成、母体钍含量、有机质含量、铁锰氧化物含量、镭的 Alpha 反冲能力等,每一地区的沉积物均有所不同;从表 7 中可以看出,海南八门湾红树林湿地沉积物最大可交换态 ^{224}Ra 量和解吸比 f 处于世界范围内的中游水平。

当然,沉积物上可交换态的镭,并非遇到任意盐度的海水都可以完全解吸下来,室内解吸实验和现场数据的结果均表明:在低盐度海水中镭从沉积物上解吸下来的少,而在高盐度海水中解吸下来的多,

表 7 不同区域沉积物的最大可交换态镭量和解吸比
Tab.7 The values of maximum exchangeable radium content and desorption ratio in different regions

沉积物类型	镭同位素	干重沉积物中最大可 交换态镭量 (dpm/g)	解吸比 f	参考文献
Bega 河口, 泥质沉积物 (粒径: <63 μm)	^{224}Ra	4.1	0.59	Webster <i>et al</i> , 1995
	^{223}Ra	0.12	0.45	
	^{226}Ra	1.2	0.26	
	^{228}Ra	2.0	0.30	
Bega 河口, 砂质沉积物 (粒径: 125—500 μm)	^{224}Ra	0.24	0.24	Webster <i>et al</i> , 1995
	^{223}Ra	0.0088	0.18	
	^{226}Ra	0.14	0.16	
	^{228}Ra	0.32	0.30	
Bega 河口, 粗砂沉积物 (粒径: 1 mm)	^{224}Ra	0.032	-	Webster <i>et al</i> , 1995
	^{226}Ra	0.0064		
	^{228}Ra	0.016		
Amazon 河悬浮颗粒物	^{224}Ra	1.2	0.4	Moore <i>et al</i> , 1995
	^{228}Ra	0.8-1.8	0.3	
	^{226}Ra	0.4-0.8	0.3	
North Inlet 盐沼沉积物	^{224}Ra	0.30	0.4	Rama <i>et al</i> , 1996
	^{223}Ra	0.041		
	^{226}Ra	2.5		
	^{228}Ra	3.1		
Everglades 泥炭层沉积物	^{224}Ra	0.16	-	Krest <i>et al</i> , 2003
	^{223}Ra	0.0038		
Spiekeroog 岛的潮滩沉积物	^{224}Ra	0.0533	0.07	Moore <i>et al</i> , 2011
	^{223}Ra	0.0038	-	
	^{228}Ra	0.0367	0.05	
长江悬浮颗粒物	^{224}Ra	1.4	0.38	Gu <i>et al</i> , 2012
海南红树林湿地沉积物	^{224}Ra	0.44	0.35	本研究

表 8 不同区域沉积物 K_d 与盐度的关系
Tab.8 The relationship between distribution coefficient (K_d) and water salinity in different regions

沉积物类型	盐度	K_d (cm^3/g)	参考文献
Hudson 河悬浮颗粒物	0	2.1×10^4	Li <i>et al</i> , 1979
Everglades 泥炭层沉积物	0	10^2 — 10^3	Krest <i>et al</i> , 2003
Hudson 河悬浮颗粒物	35	235	Li <i>et al</i> , 1979
Bega 河口, 泥质沉积物(粒径: <63 μm)	0—36	$2.7 \times 10^3/S$	Webster <i>et al</i> , 1995
Bega 河口, 砂质沉积物(粒径: 125—500 μm)	0—36	$3.4 \times 10^2/S$	Webster <i>et al</i> , 1995
North Inlet 盐沼沉积物	23.4—37.0	16	Rama <i>et al</i> , 1996
Waquoit 湾沿岸沉积物	5—30	90—1100	Gonneea <i>et al</i> , 2008
Indian 河泻湖沿岸沉积物	0—23	5—296	Cable <i>et al</i> , 2009
海南红树林湿地沉积物	0—35	$8.4 \times 10^2/S$	本研究

即分配比 K_d 与海水盐度存在某种程度的反比例函数关系; 从表 8 中可以看出, 海南八门湾红树林湿地其沉积物上的镭解吸对海水盐度比较敏感, 当盐度达到 35 时, K_d 将低至 24 左右。

4 结论

在海南八门湾红树林湿地实施解吸实验, 同时采集沉积物间隙水的 ^{224}Ra 含量等现场数据, 进行室

内解吸实验和现场数据的对比, 讨论水体盐度梯度控制镭在沉积物-水体两相间的吸附-解吸行为。结果表明: 红树林湿地沉积物, 其最大可交换态 ^{224}Ra 量为 0.44dpm/g , 解吸比为 35%; 尽管盐度序列和多次淋洗两种解吸方案可以彼此验证, 但获得镭在沉积物上的分配比 K_d 与水体盐度 S 的反比例函数, 与利用现场采集沉积物间隙水的 ^{224}Ra 含量确定的函数关系相去甚远, 这种差异有可能是用于室内解吸实验的沉积物在运输、储存和分析中被氧化导致的, 因此利用间隙水 ^{224}Ra 的现场数据确定的沉积物 K_d 与水体盐度 S 的函数关系, 更能代表红树林湿地沉积物上镭分配的真实行为; 由于采集间隙水的沉积物深度已深至 25—40cm 之间, 且间隙水中实测的 $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ 活度比大多高于沉积物间隙水 $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ 活度比的理论值, 说明沉积物的 ^{224}Ra 处于与母体 ^{228}Th 的平衡状态, 但很有可能 ^{223}Ra 处于相对其母体 ^{227}Th 亏损状态; 通过与世界其它地区的部分研究结果比较可知, 红树林湿地沉积物的最大可交换态 ^{224}Ra 量和解吸比 f 处于世界范围内的中游水平, 而且, 沉积物上镭的解吸对海水盐度比较敏感, 当盐度达到 35 时, 其分配比将低至 24 左右。

致谢 感谢华东师范大学河口海岸学国家重点实验室的老师和同学在采样上的大力协助, 特别感谢美国南卡罗来纳大学地球与海洋科学学院的 W S Moore 教授和澳大利亚联邦科学与工业研究组织陆地和水资源研究中心(CSIRO Land & Water)的 Ian Webster 教授在数据分析和结果讨论中所提供的帮助。

参 考 文 献

- 陈则实, 1999. 中国海湾志第十一分册(海南省海湾). 北京: 海洋出版社, 69—73
- Beck A J, Rapaglia J P, Cochran J K *et al*, 2007. Radium mass-balance in Jamaica Bay, NY: Evidence for a substantial flux of submarine groundwater. *Marine Chemistry*, 106(3—4): 419—441
- Beck A J, Cochran M A, 2013. Controls on solid-solution partitioning of radium in saturated marine sands. *Marine Chemistry*, 156(20): 38—48
- Cable J E, Smith C G, Blanford W J, 2009. Dispersivity and distribution coefficients in marine sediments using ^3H and ^{226}Ra . *Radioprotection*, 44(5): 185—190
- Cai P H, Shi X M, Moore W S *et al*, 2012. Measurement of ^{224}Ra : ^{228}Th disequilibrium in coastal sediments using a delayed coincidence counter. *Marine Chemistry*, 138—139(20): 1—6
- Cai P H, Shi X M, Moore W S *et al*, 2014. ^{224}Ra : ^{228}Th disequilibrium in coastal sediments: Implications for solute transfer across the sediment-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125(15): 68—84
- Colbert S L, Hammond D E, 2008. Shoreline and seafloor fluxes of water and short-lived radium isotopes to surface water of San Pedro Bay, CA. *Marine Chemistry*, 108(1—2): 1—17
- Garcia-Solsona E, Garcia-Orellana J, Masque P, Dulaiova H, 2008. Uncertainties associated with ^{223}Ra and ^{224}Ra measurements in water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Marine Chemistry*, 109(3—4): 198—219
- Gonnea M E, Morris P J, Dulaiova H *et al*, 2008. New perspectives on radium behavior within a subterranean estuary. *Marine Chemistry*, 109(3—4): 250—267
- Gu H Q, Moore W S, Zhang L *et al*, 2012. Using radium isotopes to estimate the residence time and the contribution of submarine groundwater discharge (SGD) in the Changjiang effluent plume, East China Sea. *Continental Shelf Research*, 35(1): 95—107
- Hancock G J, Webster I T, Ford P W *et al*, 2000. Using radium isotopes to examine transport processes controlling benthic fluxes into a shallow estuarine lagoon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(21): 3685—3699
- Hancock G J, Webster I T, Stieglitz T C, 2006. Horizontal mixing of Great Barrier Reef waters: Offshore diffusivity determined from radium isotopes distribution. *Journal of Geophysical Research*, 111, C12019, doi: 10.1029/2006JC003608
- Hougham A L, Moran S B, 2007. Water mass ages if coastal ponds estimated using ^{223}Ra and ^{224}Ra as tracers. *Marine Chemistry*, 105(3—4): 194—207
- Krest J M, Harvey J W, 2003. Using natural distributions of short-lived radium isotopes to quantify groundwater discharge and recharge. *Limnology and Oceanography*, 48(1): 290—298
- Krishnaswami S, Graustein W C, Turekian K K *et al*, 1982. Radium, thorium and radioactive lead isotopes in groundwaters: application to the in situ determination of adsorption-desorption rate constants and retardation factors. *Water Resources Research*, 18(6): 1633—1675
- Langmuir D, Riese A C, 1985. The thermodynamic properties of radium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(7): 1593—1601
- Li Y H, Chan L H, 1979. Desorption of Ba and ^{226}Ra from river-borne sediments in the Hudson Estuary. *Earth and Planetary Science Letters*, 43(3): 343—350
- Liu Q, Dai M H, Chen W *et al*, 2012. How significant is submarine groundwater discharge and its associated dissolved inorganic carbon in a river-dominated shelf system? *Biogeosciences*, 9(5): 1777—1795
- Moore W S, Reid D F, 1973. Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. *Journal of Geophysical Research*, 78(36): 8880—8886
- Moore W S, Arnold R, 1996. Measurement of ^{223}Ra and ^{224}Ra in coastal waters using a delayed coincidence counter. *Journal of Geophysical Research*, 101(C1): 1321—1329
- Moore W S, Astwood H, Lindstrom C, 1995. Radium isotopes in coastal waters on the Amazon shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(20): 4285—4298
- Moore W S, 2000. Ages of continental shelf waters determined from ^{223}Ra and ^{224}Ra . *Journal of Geophysical Research*, 105(C9): 22117—22122
- Moore W S, Beck M, Riedel T *et al*, 2011. Radium-based pore water fluxes of silica, alkalinity, manganese, DOC, and uranium: A decade of studies in the German Wadden Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21): 6535—6555

- Olley J M, Roberts R G, Murray A S, 1997. A novel method for determining residence times of river and lake sediments based on disequilibrium in the thorium decay series. *Water Resources Research*, 33(6): 1319—1326
- Rama, Moore W S, 1996. Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(23): 4645—4652
- Su N, Du J Z, Moore W S *et al*, 2011. An examination of groundwater discharge and the associated nutrient fluxes into the estuaries of eastern Hainan Island, China using ^{226}Ra . *Science of the Total Environment*, 409(19): 3909—3918
- Su N, Du J Z, Li Y *et al*, 2013. Evaluation of surface water mixing and associated nutrient fluxes in the East China Sea using ^{226}Ra and ^{228}Ra . *Marine Chemistry*, 156(20): 108—119
- Subcommittee on the sediment terminology, AGU, 1947. Report on the subcommittee on sediment terminology, American Geophysical Union. *Transactions American Geophysical Union*, 28(6): 936—938
- Sun H, Semkow T M, 1998a. Mobilization of thorium, radium and radon radionuclides in ground water by successive alpha-recoils. *Journal of Hydrology*, 205(1—2): 126—136
- Sun Y, Torgensen T, 1998b. Rapid and precise measurement method for adsorbed ^{224}Ra in sediments. *Marine Chemistry*, 61(3—4): 163—171
- Sun Y, Torgensen T, 2001. Adsorption-desorption reactions and bioturbation transport of ^{224}Ra in marine sediments: a one-dimensional model with applications. *Marine Chemistry*, 74(4): 227—243
- Xu B C, Dimova N T, Zhao L *et al*, 2013. Determination of water ages and flushing rates using short-lived radium isotopes in large estuarine system, the Yangtze River Estuary, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 121—122(10): 61—68
- Webster I T, Hancock G J, Murray AS, 1994. Use of radium isotopes to examine pore-water exchange in an estuary. *Limnology and Oceanography*, 39(8): 1917—1927
- Webster I T, Hancock G J, Murray A S, 1995. Modeling the effect of salinity on radium desorption from sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(12): 2469—2476

EFFECT OF SALINITY ON RADIUM DESORPTION FROM SEDIMENTS IN MANGROVE WETLAND, HAINAN

GU He-Quan^{1,2}, ZHAO Feng², JI Tao¹, WEN Ting-Yu¹, ZHANG Jing¹, DU Jin-Zhou¹

(1. State Key Laboratory of Coastal and Estuary Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

2. South China Sea Environment Monitoring Center, SOA, Guangzhou 510300, China)

Abstract The desorption of four natural radium isotopes (^{224}Ra , ^{223}Ra , ^{228}Ra , and ^{226}Ra) from sediments affected their behavior in land-ocean interaction in coastal zones. According to indoor experiment and field observation on ^{224}Ra activities in pore water of sediments, we studied the effect of water salinity on radium desorption from bottom sediments in mangrove wetland, Bamen Bay, Hainan. The results show that the sediment contains 0.44 dpm/g of exchangeable ^{224}Ra , which corresponds to approximately 35% of the total ^{228}Th activity. The field observation data revealed an inversely proportional relationship between the distribution coefficient (K_d) and the water salinity (S): $K_d = 8.4 \times 10^2 / S$, which is more representative of the real behavior of radium desorption from sediments as compared with the results of the experiments. We deduced that the ^{224}Ra - ^{228}Th secular equilibrium was approached in the upper 25—40cm sediment column. In contrast, the deficit of ^{223}Ra relative to its parent ^{227}Th occurred possibly in the mangrove wetland.

Key words radium isotopes; salinity; sediments; distribution coefficient; mangrove wetland