

# 大亚湾近岸沉积物对人工放射性核素的吸附\*

王建林 林植青 郑建禄

(中国科学院南海海洋研究所, 广州 510301)

**摘要** 用大亚湾近岸沉积物进行人工放射性核素的吸附研究。测得各放射性核素的吸附分配系数( $K_d$ )分别为:  $^{87}\text{Sr}$ , 160;  $^{137}\text{Cs}$ , 330;  $^{60}\text{Co}$ , 6 400;  $^{141}\text{Ce}$ , 9 500;  $^{59}\text{Fe}$ , 9 400;  $^{54}\text{Mn}$ , 15 000。并测得核素吸附分配系数随悬浮物浓度( $C_p$ )和示踪剂活度( $A$ )变化的规律。当悬浮物浓度( $C_p$ )增加时,  $^{87}\text{Sr}$ 和 $^{59}\text{Fe}$ 的 $K_d$ 值显著降低,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ 和 $^{60}\text{Co}$ 的 $K_d$ 值稍有降低, 而 $^{137}\text{Cs}$ 的 $K_d$ 值几乎不变。当核素示踪浓度增加时,  $^{141}\text{Ce}$ 和 $^{59}\text{Fe}$ 的 $K_d$ 值随着增大, 而 $^{60}\text{Co}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ 和 $^{137}\text{Cs}$ 的 $K_d$ 值稍有降低。

**关键词** 大亚湾 沉积物 人工放射性核素 吸附

设在沿海的核电站会排放含有低水平放射性的废水到海水中, 对生物体有潜在的危害(李培泉等, 1983; 格罗玛夫, 1980)。我国第一座大型核电站建在大亚湾旁, 研究核电站废水中主要放射性核素在大亚湾中被悬浮物吸附和除去的规律, 可为电站运行后周围海区的环境质量评价、废水排放标准的建立和环境质量的监控提供科学依据。同时, 这些研究成果本身也构成了核海洋学的重要组成部分。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

**1.1.1 样品** 沉积物样品采自大亚湾核电站附近浅海, 样品呈黑色, 带回实验室用冰箱保存。海水样取自大亚湾海水表层, 以 $0.45\mu\text{m}$ 微孔醋酸纤维滤膜过滤; 用聚乙烯塑料桶保存。

**1.1.2 试剂**  $^{60}\text{CoCl}_2$ , 5mol/L HCl 溶液 ( $T_{1/2}$ , 5.272a);  $^{137}\text{CsCl}$ , 白色小晶粒 ( $T_{1/2}$ , 2.062a);  $^{87}\text{SrCO}_3$ , 白色粉末 ( $T_{1/2}$ , 65d);  $^{59}\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 暗红色粉末 ( $T_{1/2}$ , 44.6d);  $^{141}\text{CeO}_2$ , 淡黄色粉末 ( $T_{1/2}$ , 32.5d);  $^{54}\text{Mn}$ , 0.1mol/L HCl 溶液 ( $T_{1/2}$ , 312.5d)。以上试剂均为中国原子能研究院产品。

**1.1.3 测量仪器** FH-408 定标器、FT-603NaI(Tl) 井型探头和 FJ-2500 型放射性测量装置配合构成单道  $\gamma$ -谱仪。

### 1.2 方法

**1.2.1 悬浮物贮备液** 用 10—15g 湿沉积物加入少量海水, 用沉降法筛选出粒径小于 0.06mm 的部分, 将这部分沉积物置入到 100ml 海水中, 作为悬浮物贮备液。

\* 国家自然科学基金资助, 3870365 号。

收稿日期: 1989年8月9日, 接受日期: 1993年6月9日。

**1.2.2 示踪剂贮备液** 用 2ml 0.1mol/L HCl 溶解固体源, 抽取少量溶液加到 20ml 海水中制成示踪剂贮备液。

**1.2.3 吸附实验** 取 70ml 海水加入到洗净的 100ml 聚乙烯瓶中, 然后加入示踪剂, 摇匀后加入一定量悬浮物贮备液, 并同时开始计时。振荡器开始振荡, 在预定时间内取 4ml 悬浮液, 离心分离, 用  $\gamma$ -谱仪分别测定固相颗粒物和海水的计数率。并根据下式计算出该核素在固、液两相中的吸附分配系数:

$$Kd = \frac{A_{sus} - A_{blank}}{A_w - A_{blank}} \cdot \frac{10^3 V}{mf} \quad (\text{ml/g})$$

式中,  $A$  为示踪剂活度 (cpm), 下标  $sus, sw$  和  $blank$  分别代表悬浮物、海水及空白样;  $V$  为悬浮液体积 (ml);  $m$  为悬浮物干重 (mg);  $f$  为将悬浮物几何因数转换为 4ml 海水几何因数的因子, 在本体系中为 1.15。在本实验中, 体系温度保持在  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , 海水 pH 为  $8.1 \pm 0.1$ 。

## 2 结果和讨论

**2.1 沉积物的粒度、矿物及化学组成** 为了解大亚湾沉积物的性质, 对表层沉积物的粒度、矿物及化学组成做了测定。结果表明, 大亚湾沉积物主要为粘土质粉砂, 矿物含量主要为钾长石, 石英和伊利石(表 1、表 2、表 3)。

表 1 沉积物的粒度组成

Tab. 1 Grain-size distribution of the surface sediment from Daya Bay

样 品	粒 级 含 量 (%)				类 型	粒度系数 Md $\phi$
	砾 (贝壳)	砂	粉砂	粘土		
大亚湾表层沉积物	2.7	16.9	51.8	28.6	粘土质粉砂	6.58

表 2 粘土矿物组成(%)

Tab. 2 Clay mineral composition of the surface sediment from Daya Bay

样 品	伊利石	石英	高岭石	绿泥石	钾长石	斜长石	方解石	黄铁矿	蒙脱石
大亚湾表层沉积物	15.1	21.3	7.6	6.2	38.5	5.3	3.3	2.0	0.8

表 3 沉积物的化学元素含量

Tab. 3 Elemental composition of the surface sediment from Daya Bay

样 品	含 量 (%)							含 量 ( $\mu\text{g/g}$ )									
	Si	Al	Fe	K	Ca	Na	Mg	Ti	Mn	Ba	Sr	Pb	Zn	Cu	Co	Cr	Ni
大亚湾表层沉积物	19.2	9.76	3.62	3.57	3.09	2.56	1.46	4 066	680	278	331	129	97	14	16	31	24

**2.2 吸附分配系数 ( $K_d$ ) 与吸附平衡时间 ( $T$ ) 的关系** 各核素吸附分配系数  $K_d$  值随平衡时间的变化见图 1。由于各核素在悬浮物上的吸附机理不同,各自吸附平衡建立或趋于平衡所需的时间也就不同。按照平衡到达的先后,各核素吸附平衡建立所需的时间为:  $^{85}\text{Sr}$ , < 15min;  $^{134}\text{Cs}$ , 10—30min;  $^{59}\text{Fe}$ , < 30min;  $^{141}\text{Ce}$ , 1—18h;  $^{54}\text{Mn}$ : 4—10h;  $^{60}\text{Co}$ , 60—68h。

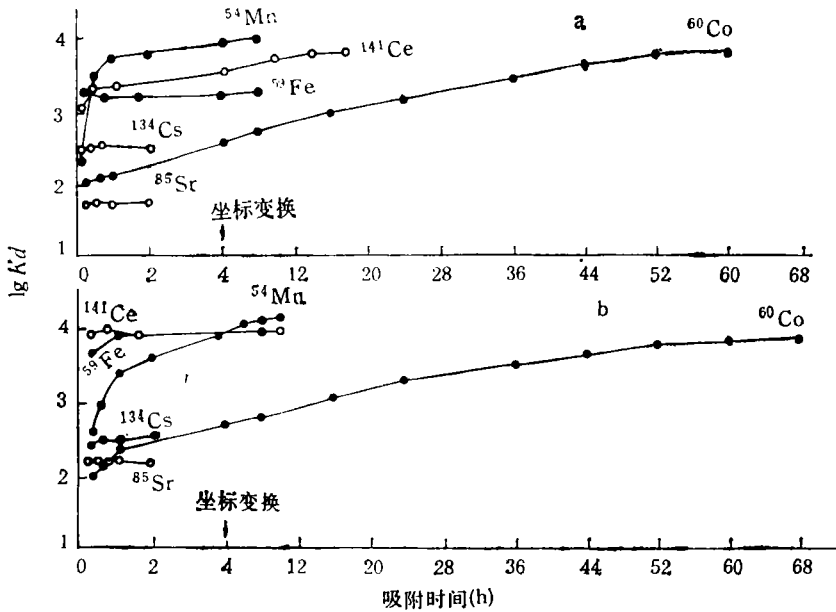


图 1 核素吸附分配系数与吸附平衡时间的关系

Fig. 1  $K_d$  for radiotracers as a function of equilibration time in a system of suspended particle from Daya Bay and sea water  
a. 悬浮物浓度  $C_p = 1.36\text{g/L}$ ; b. 悬浮物浓度  $C_p = 0.36\text{g/L}$ 。

这些核素吸附达到或趋于平衡时,  $K_d$  值则不再随  $T$  的增加而有显著变化,这时各核素的分配系数(取悬浮物浓度较小时的值,与表层海水环境较接近)  $K_d$  值如下:  $^{85}\text{Sr}$ , 160;  $^{134}\text{Cs}$ , 330;  $^{60}\text{Co}$ , 6 400;  $^{59}\text{Fe}$ , 9 400;  $^{141}\text{Ce}$ , 9 500;  $^{54}\text{Mn}$ , 15 000。

核素  $K_d$  值的大小反映了核素在悬浮物/海水两相中含量的相对大小。  $K_d$  值越大,则表示核素越容易从水相进入悬浮物相;反之,则表示核素越易存在于水相中。  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  和  $^{141}\text{Ce}$  的  $K_d$  值较大,较易从海水去除,进入悬浮物相,因而它们在海水中的停留时间较短。  $^{85}\text{Sr}$  和  $^{134}\text{Cs}$  的  $K_d$  值较小,不易从海水中去除,因而大部分将存在于海水相中,它们在海水中的停留时间也就较长,这与它们各自的稳定同位素在海水中的行为一致(见表 4)。

从吸附曲线的形状来看,  $^{85}\text{Sr}$  和  $^{134}\text{Cs}$  在悬浮物上的吸附是快速的,在 10min 左右就达到了平衡。这两个核素的离子  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Cs}^+$  在悬浮物上的吸附主要是因这些离子与带负电荷的悬浮物颗粒表面产生静电作用所导致,而静电作用的建立是极快的,所以这两个核素的吸附能很快达到平衡。在静电吸附中各离子的水合层不会受到破坏,这是静电

表 4 海水中金属元素的存在形态、浓度和停留时间

Tab. 4 Metal element's speciation, concentration and residence time in sea water

元 素	存 在 形 态	浓 度 ( $\mu\text{g/L}$ )	停 留 时 间 (a)
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	2	$2 \times 10^2$
Ce	$\text{Ce}(\text{OH})_3$	$1 \times 10^{-3}$	—
Co	$\text{Co}^{2+}$	0.05	$3 \times 10^4$
Mn	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{MnCl}^+$	0.2	$1 \times 10^4$
Sr	$\text{Sr}^{2+}$	$8 \times 10^4$	$4 \times 10^6$
Cs	$\text{Cs}^+$	0.4	$6 \times 10^5$

吸附的一个特性(赖利,1975)。

$^{59}\text{Fe}$  的吸附在 60min 内就达到平衡,但其吸附机理与前述的  $^{85}\text{Sr}$  和  $^{134}\text{Cs}$  的吸附不同。Fe 在海水中主要以羟基络合物和氢氧化物的形态存在,这些形态在海水中易聚合成胶体,当这些胶体聚合成足够大或被悬浮物吸附时,就很快从海水中除去。所以  $^{59}\text{Fe}$  在悬浮物/海水中的分配也很快达到平衡。 $^{141}\text{Ce}$  的吸附曲线在低悬浮物浓度时(图 1b)与  $^{59}\text{Fe}$  的曲线相似。从这两个元素的化学性质来看,它们的离子都是高价态的,在水溶液中易形成氢氧化物胶体,因此  $^{141}\text{Ce}$  在悬浮物上的吸附可能部分受与  $^{59}\text{Fe}$  的吸附相似的机理控制,即  $^{141}\text{Ce}$  在海水中形成氢氧化物胶体,然后被悬浮物吸附而进入固相。但在高悬浮物浓度时, $^{141}\text{Ce}$  的吸附曲线与  $^{141}\text{Mn}$  的相似(图 1a),因此, $^{141}\text{Ce}$  的吸附可能还与  $^{54}\text{Mn}$  吸附类似的机制控制。我们知道,Ce 会富集在锰结核中,这可能是海水中 Ce(III) 被氧化以  $\text{Ce}^{4+}$  的形式进入  $\text{MnO}_2$  晶格中(赖利,1975)。本研究中  $^{141}\text{Ce}$  是以四价形式加入的,这将有利于  $^{141}\text{Ce}$  进入悬浮物中的  $\text{MnO}_2$  晶格,因此部分  $^{141}\text{Ce}$  的吸附可能与这一过程有关。

$^{54}\text{Mn}$  和  $^{60}\text{Co}$  的吸附与前面几个核素相比有明显的不同,这两个核素吸附达到平衡所需的时间较长。从吸附曲线的形状来看, $^{54}\text{Mn}$  的吸附呈现两个阶段,起始阶段  $K_d$  值的增长较快,此后  $K_d$  随平衡时间  $T$  的增加而缓慢增大。 $^{60}\text{Co}$   $K_d$  的增大没有经历明显的两个阶段,而是逐步增大的,最后趋于平衡。 $^{54}\text{Mn}$  和  $^{60}\text{Co}$  的上述特征与它们在悬浮物上吸附的机理有关。在吸附时, $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  与悬浮物表面基团形成了共价键 (Chester, 1965),其反应式可用式  $\text{M}^{2+} + \text{XOH} \rightleftharpoons \text{XOM}^+ + \text{H}^+$  表示,  $\text{XOH}$  为悬浮物上的表面基团。

由于这一成键作用涉及到改变悬浮物固体表面和被吸附离子的水合状态,以及克服静电斥力,这一过程需要较高的活化能。因此,它们吸附达到平衡所需的时间较长。另外,由于悬浮表面  $^{54}\text{Mn}^{2+}$  和  $^{60}\text{Co}^{2+}$  浓度的增加,它们各自的自催化氧化的速度比在海水中的氧化速度明显增大,这一反应有利于它们在悬浮物表面析出  $^{54}\text{MnO}_2$  和  $^{60}\text{Co}$  的氧化物,使它们各自的  $K_d$  值增大 (Neffler et al., 1984)。

**2.3  $K_d$  与悬浮物浓度的关系** 在不同的悬浮物浓度 ( $C_p$ ) 下吸附实验的  $K_d$  变化(图 2)表明,  $^{60}\text{Co}$  和  $^{134}\text{Cs}$  的  $K_d$  值不随  $C_p$  的增加而发生明显的变化。 $^{54}\text{Mn}$  和  $^{141}\text{Ce}$  的  $K_d$  值随  $C_p$  的增加而略有降低; $^{59}\text{Fe}$  和  $^{85}\text{Sr}$  的  $K_d$  值随  $C_p$  的增加而明显降低。Sanchez 等(1982)在美国的 Hudson 河口沉积物/海水体系中也发现  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{237}\text{Pu}$ ,

$^{241}\text{Am}$  及  $^{244}\text{Cm}$  在较低悬浮物浓度时,吸附分配系数较高。上述现象可能是在低悬浮物浓度时,核素除了通常在可过滤出的大颗粒上的吸附外,其自身成核作用和自生成颗粒作用而使其  $K_d$  值增大。但在高悬浮物浓度时,核素的这一成核作用被占支配作用的表面吸附所掩盖 (Li et al., 1984), 所以  $K_d$  值较小。

另一个可能的因素是,在高  $C_p$  时,悬浮物颗粒的平均粒径较大 (Li et al., 1984), 这样颗粒的有效表面积降低,吸附能力下降,导致  $K_d$  值降低。因而在悬浮物浓度  $C_p$  较大时,  $K_d$  值降低。

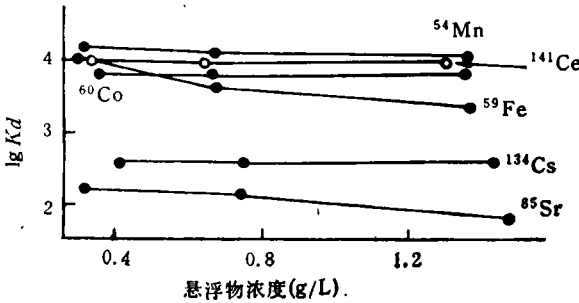


图2 核素吸附分配系数与悬浮物浓度的关系

Fig. 2 The  $K_d$  for radiotracers as a function of suspended particle concentration in a system of suspended particle from Daya Bay and sea water

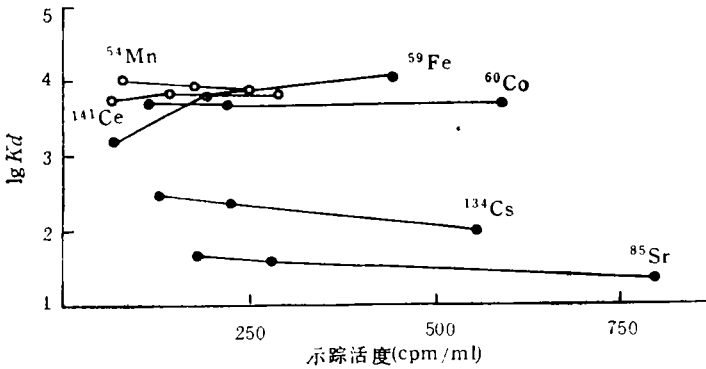


图3 核素吸附分配系数与示踪活度的关系

Fig. 3 The  $K_d$  for radiotracers as a function of tracer activity in a system of suspended particle from Daya Bay and sea water

**2.4 吸附分配系数  $K_d$  与核素示踪活度  $A$  的关系** 各核素  $K_d$  与  $A$  的关系见图 3。在悬浮物浓度  $C_p$  一定时,示踪活度  $A$  增大,各核素的  $K_d$  值会随之变化。 $^{60}\text{Co}$  的  $K_d$  稍有下降,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  及  $^{85}\text{Sr}$  的  $K_d$  明显降低;  $^{141}\text{Ce}$  和  $^{59}\text{Fe}$  的  $K_d$  则反而升高,其中  $^{59}\text{Fe}$  的  $K_d$  增大尤显著。

我们知道,海水中的悬浮物表面吸附了各种阳离子,当示踪核素的阳离子在悬浮物表面被吸附时,为了保持悬浮物表面的电中性,必交换出等量电荷的阳离子。当溶液中示踪核素活度增加时,由于受悬浮物的表面吸附容量的限制,使其与悬浮物表面相同电荷离子

的交换无法实现快速的平衡,这样会相对增加水相核素的活度而使  $Kd$  值降低。这可能是导致  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{85}\text{Sr}$  和  $^{134}\text{Cs}$  的  $Kd$  随  $A$  增大而降低的主要原因。

对于  $^{141}\text{Ce}$  和  $^{59}\text{Fe}$ , 由于它们在海水中易生成氢氧化物或羟基络合物胶体, 示踪活度的增加会增加这两个核素形成胶体的倾向, 使这些胶体的聚合程度增加。这样, 这些核素将更易从海水中去除而进入悬浮物相, 从而使其  $Kd$  增大。这种现象尤以  $^{59}\text{Fe}$  为明显,  $^{141}\text{Ce}$  的这一倾向轻微, 可能是其在悬浮物上的吸附仅部分由胶体吸附控制。

### 3 结论

**3.1** 根据核素示踪研究, 测得各核素在大亚湾悬浮物/海水体系中的分配系数  $Kd$  分别为:  $^{85}\text{Sr}$ , 160;  $^{134}\text{Cs}$ , 330;  $^{60}\text{Co}$ , 6 400;  $^{54}\text{Mn}$ , 15 000;  $^{141}\text{Ce}$ , 9 500;  $^{59}\text{Fe}$ , 9 400。

**3.2** 随着体系悬浮物浓度增加,  $^{85}\text{Sr}$  和  $^{59}\text{Fe}$  的  $Kd$  值显著降低,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{54}\text{Mn}$  和  $^{60}\text{Co}$  的  $Kd$  值稍有降低, 而  $^{134}\text{Cs}$  的  $Kd$  值几乎不变。

**3.3** 随着核素示踪活度的增加,  $^{141}\text{Ce}$  和  $^{59}\text{Fe}$  的  $Kd$  值随着增大, 而  $^{85}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{85}\text{Sr}$  和  $^{134}\text{Cs}$  的  $Kd$  值则稍有降低。

### 参 考 文 献

- 李培泉等, 1983, 海洋放射性及其污染, 科学出版社(北京), 204—219。  
 格罗玛夫, 张秀荣译, 1980, 海洋环境中的人工放射性核素, 海洋出版社(北京), 1—3。  
 赖利, J. P. 主编, 1975, 刘光等译, 1982, 化学海洋学(第一卷), 海洋出版社(北京), 270—274, 233—234。  
 Chester, R., 1965, Adsorption of zinc and cobalt on illite in seawater, *Nature*, **206** (4987): 884—886。  
 Li Yuanhui et al., 1984, Partition of radiotracers between suspended particles and seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 2 011—2 019。  
 Nefferler, U. P. et al., 1984, A kinetic approach to describe trace element distribution between particles and solution in natural aquatic systems, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 1 513—1 522。  
 Sanchez, P. H. et al., 1982, Distribution coefficients for radionuclides in aquatic environments, NUREG/CR-1853, U. S. NRC (Washington, D. C.), 40 pp.

## ADSORPTION OF RADIONUCLIDES BY THE PARTICULATE MATTER FROM THE SURFACE SEDIMENT OF DAYA BAY

Wang Jianlin, Lin Zhiqing, Zheng Jianlu

(South China Sea Institute of Oceanography, Academia Sinica, Guangzhou 510301)

### ABSTRACT

Adsorption of six radiotracers,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$  and  $^{54}\text{Mn}$  by the particulate matter from the surface sediment of Daya Bay was studied in laboratory experiments from the magnitude and change of adsorption distribution coefficients ( $Kd$ ) of these radiotracers as functions of equilibration time, suspended particle concentration and radiotracer activity, this work has given an important insight into the possible behaviors of these radionuclides and their radioisotopes in the seawater/suspended particle system of Daya Bay.

In this study, the adsorption distribution coefficients of these tracers were determined as follows:  $^{85}\text{Sr}$ , 160;  $^{134}\text{Cs}$ , 330;  $^{60}\text{Co}$ , 6 400;  $^{141}\text{Ce}$ , 9 500;  $^{59}\text{Fe}$ , 9 400 and  $^{54}\text{Mn}$ , 1500.  $Kd$  for most employed radiotracers increased with equilibration time and reached constant value within one day (except  $^{60}\text{Co}$ ). For  $^{60}\text{Co}$ , its  $Kd$  reached constant in about three days. As a function of suspended particle concentration ( $C_p$ ),  $Kd$  for  $^{85}\text{Sr}$  and  $^{59}\text{Fe}$  obviously decreased with increasing  $C_p$ , and  $Kd$  for  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{54}\text{Mn}$  and  $^{60}\text{Co}$  decreased slightly while  $Kd$  for  $^{134}\text{Cs}$  was nearly constant with increasing  $C_p$ . As a function of tracer activity,  $Kd$  for  $^{141}\text{Ce}$  and  $^{59}\text{Fe}$  increased with increasing tracer activity, but  $Kd$  for  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{85}\text{Sr}$  and  $^{134}\text{Cs}$  decreased slightly with increasing tracer activity.

**Key words** Daya Bay Sediment Radionuclide Adsorption