

# 海洋环境中的人工放射性核素

〔苏〕 B. B. 格 玛 夫 著  
B. N. 斯 皮 秦

海 洋 出 版 社

# 海洋环境中的人工放射性核素

〔苏〕B. B. 格罗玛夫 B. N. 斯皮秦 著

张秀茶 译 周仲怀 白乃著 刘 程 校

海 洋 出 版 社

一九八〇年·北京

## 内 容 提 要

书中详细地分析了各种因素对海洋环境中裂变产物的物理化学状态的影响。特别注意同浮游植物这种世界大洋中主要海洋生物的生命活动相联系过程。研究了悬浮物和海底沉积物对裂变产物的吸附。分析了所研究的微量元素在海洋环境中的物理-化学状态的一些方法问题。根据本书所引证的资料可以对海洋中裂变产物的转移和浓集作出一些预测。

本书对于从事世界大洋放射性研究,微量元素地球化学,水生生物对放射性核素浓集等研究的科学工作者、研究人员和专家是有益的。

### 海洋环境中的人工放射性核素

〔苏〕B.B. 格罗玛夫 B.N. 斯皮秦著

张秀茶译 周仲怀 白乃著 刘程校

海 洋 出 版 社 出 版

北 京 东 长 安 街 31 号

景 山 学 校 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1980年11月第一版

开本: 787×1092 1/32

1980年11月第一次印刷

字数: 150,000

印 数: 1000

印张: 6  $\frac{3}{8}$

统一书号: 13193.0031

定价: 1.20元

# 目 录

|                                       |         |
|---------------------------------------|---------|
| 前言 .....                              | ( 1 )   |
| 绪论 .....                              | ( 5 )   |
| 第一章 海洋中的人工放射性核素 .....                 | ( 8 )   |
| 1.1. 海水的基本物理-化学和海洋生物学特性 .....         | ( 8 )   |
| 1.2. 污染海洋的人工放射性核素的来源 .....            | ( 16 )  |
| 1.3. 人工放射性核素进入海洋的形态 .....             | ( 25 )  |
| 1.4. 裂变产物在海洋中的分布 .....                | ( 37 )  |
| 第二章 水溶液中裂变产物的存在状态 .....               | ( 47 )  |
| 2.1. 水溶液中的微量元素 .....                  | ( 47 )  |
| 2.2. 用超滤法和离心法研究放射性核素的状态 .....         | ( 56 )  |
| 2.3. 用吸附法和电迁移法研究放射性<br>核素的状态 .....    | ( 67 )  |
| 2.4. 共沉淀和共结晶 .....                    | ( 80 )  |
| 第三章 生物过程对海洋中裂变产物的<br>物理-化学状态的影响 ..... | ( 86 )  |
| 3.1. 浮游生物对裂变产物的摄取 .....               | ( 87 )  |
| 3.2. 铁对海水中放射性核素的物理-化学<br>状态的影响 .....  | ( 102 ) |
| 3.3. 生物过程的作用 .....                    | ( 109 ) |
| 3.4. 海洋生物对裂变产物的吸附性摄取 .....            | ( 118 ) |
| 第四章 裂变产物的非生物吸附 .....                  | ( 123 ) |
| 4.1. 悬浮物和海底沉积物的性质 .....               | ( 124 ) |

|                                          |              |
|------------------------------------------|--------------|
| 4.2. 悬浮物对裂变产物的吸附 (非生物过程).....            | (127)        |
| 4.3. 海底沉积物对裂变产物的吸附 .....                 | (136)        |
| 4.4. 海底沉积物中人工放射性核素的<br>局部固定化 .....       | (149)        |
| <b>第五章 海洋环境中人工放射性<br/>核素的转移 .....</b>    | <b>(154)</b> |
| 5.1. 海洋中的物理-化学过程和裂变产物的状<br>态随深度的变化 ..... | (155)        |
| 5.2. 海洋环境中主要人工放射性核素存在的<br>形态 .....       | (164)        |
| 5.3. 裂变产物的转移 .....                       | (173)        |
| <b>文献目录 .....</b>                        | <b>(181)</b> |

# 前 言

当代海洋占地球表面积的近三分之二。正是在海洋中不停地发生着决定整个水圈性质的复杂的物理、物理化学、生物化学和生物学等各种过程。此外，很久以来海洋就是人类多种食品的源泉。可以预言，在不远的将来，人类可以更广泛地利用海洋的生物和矿藏资源。所以，当今的海洋是自然科学中各种学科的研究对象。

很多学者努力积累大量的关于海水动力学、海水盐度、海底地形、海洋植物区系和动物区系、海底沉积物的形成等资料。近来，海洋环境中人工放射性核素的存在和行为问题已成为海洋科学的不可分割部分。由于人类的生产和技术活动，不久前在周围环境中产生了在某种程度上能够引起水圈、生物圈不可逆变化和对海洋渔业及矿藏资源有不利影响的新的生态学因素。

1963年前，核武器试验成了周围环境放射性污染的主要来源。此后，放射性污染环境的来源就更为复杂。这是由下述几个原因造成的：第一，平流层存在着核爆炸的长寿命裂变产物\*；第二，某些国家继续进行核武器试验；第三，许多国家把放射性废水排入周围环境。结果，几乎所有的进入周围环境中的人工放射性核素都集中到世界大洋里。所以对核爆炸产物和原子能工业废物污染海洋环境的特征和程度的资料特别感兴趣是

---

\* 长寿命裂变产物意指半衰期长的裂变产物。

——校者注

完全可以理解的。利用海洋放射性污染的资料解决的基本问题之一是保障人们和海洋天然资源的辐射安全。这些研究成果可以用于海洋学、地球化学、化学、生物学和海洋物理学诸方面，也可以用来预测海洋环境中出现放射性混合物引起的可能后果。后者尤为重要，因为它与不断地向海洋投弃放射性废物（美国、英国、日本等）密切相关。

他们以两点错误概念作为向海洋环境投弃放射性废物的“科学”依据。

- 1) 在推荐投弃废物的深水盆地中没有水团的交换。
- 2) 海洋中大部分放射性物质随着稀释而均匀混合。

从这种观点看问题，似乎海洋成了投弃放射性废物的大贮存库，因为根据原子能工业发展的合理估计，投弃量就是在将来也不会明显地增加海洋的天然放射性本底。

然而，恰好在海底最深的断面区存在着深水洋流和活动的地质变化，这就对利用大洋盆地投弃放射性废物的合理性提出怀疑。全球性的大规模水团混合的概念只有在相当长的时间内才能显出其正确性。仅在短暂的一代人生存期间，大部分放射性核素不可能经历完地球化学和生物化学的变化的整个复杂历程，这些变化是同海洋中放射性和稳定性核素的“混合”同时发生的。因此，在相对来说较短的时间内，海洋环境中的某些组分（浮游生物、藻类、海底沉积物）能够浓集放射性核素。这样，由于局部放射性核素的浓度急剧增加，对于人类和海洋生物具有很大的危害。必须指出，与裂变产物一起沉降到海洋中的Pu、Np、Tc等在海洋环境中是没有稳定同位素的。对这些元素的地球化学、生物化学行为基本上还没有进行研究。

对于预测海洋中放射性物质的迁移和浓集来说，只注意到放射性物质的分布是不够的（绝大部分工作着重于这方面），

必须研究海洋环境中放射性物质的存在形态，研究决定海水这一复杂体系中人工放射性核素归宿的生物化学和物理化学过程。

不妨例举几个问题，这些问题的解决将有助于制定出一些方法，从而能定量地估计海洋中大部分裂变产物的分布；测定放射性核素在不同深度的海水和悬浮物之间的分配系数；测定各种类型的海底沉积物和其矿物组分的  $K_d$ ；研究海洋生物吸收放射性物质的过程对海水中放射性核素的物理-化学形态的影响（其中也包括对用悬浮物和海底沉积物测定的  $K_d$  的影响）；根据部分悬浮粒子随深度的溶解过程和吸附-解吸过程，研究悬浮粒子使人工放射性核素沉降转移的定量理论；利用所收集的现代化的物理化学和放射化学方法较详尽地研究海水中放射性核素的化学和物理状态。

这就能够得到不同时间间隔内核素在海洋中分布的情况，以便从近似到准确地预测人类生产和技术活动产生的放射性产物的转移途径。

目前，学者们对弄清海洋中放射性核素的化学形态很感兴趣，这是海洋学、地球化学和海洋生物学的迫切任务。在某些报道中，有一些关于该问题的详细资料，但目前还无一致的结论。正是这点唤起作者们试图总结出关于不同的化学和物理-化学过程及生物化学因素对海洋中人工放射性核素状态影响的资料。书中主要运用了苏联科学院物理化学研究所与苏联科学院海洋研究所的协作者们得到的资料，同时也采用了其他科学中心的研究成果。

作为物理化学和放射化学领域专家的作者们，把大部分注意力放在用物理-化学方法研究问题上。当然，关于海洋环境中微量元素的状态问题的所有观点都带有一定的片面性。尽管

我们知道说明这种涉及到数门学科的复杂资料是困难的，但仍然希望这种对问题很不完整阐述能促进对问题进一步解决。这说明在写书的过程中付出了很大的劳动是值得的。

作者对参与研究本书资料的全体同事们致以谢意。

## 绪 论

海洋放射性污染的研究，是从在海洋环境中首批进行核武器试验的时候开始的[1—6]。在1957年，美国出版了一本名叫《原子能辐射对海洋学和渔业的影响》的文集[5]，文集中详细地分析了公开向海洋排放放射性废水的所谓“科学”根据。接着在国际会议上由美国、英国和其他国家代表团的成员们坚持通过了这一官方观点（现在还在执行着）[7—9]。根据这一建议有些国家转向公开地向海洋排放放射性废水[9—11]。认为可以将放射性废水排入淡水塘和河流中[12]。美国向哥伦比亚河排放了大量放射性废水，不仅整个流域都被污染了[13]，而且致使大量的放射性核素流入海洋[14]。在经常用管道排放低放射性水的爱尔兰海也出现了类似的情况。

苏联学者们一贯号召，在还没有积累足够的关于这种作用的生态学影响的知识之前，不要急于利用海洋来投弃放射性废物和排放放射性废水。在这种情况下，决不能认为海洋中放射性核素是均匀分布的。相反，在进行测量的这几年期间，活的海洋生物[4, 11, 15—17]、悬浮物和海底沉积物中[18]可能高度浓集放射性核素。

近十年来更加清楚了，如果不详细地研究海洋环境中放射性元素的共沉淀和吸附过程及海洋水生生物吸收和排泄放射性核素的过程，就无法判定海水中放射性核素的行为。应该指出，近几年这方面的工作做得很少。一般都仅限于记录世界大洋不同地区的辐射状况和进行某些形式上的类推，据此可以做出全

球范围（时间和空间）放射性核素浓度变化的预测。对该问题采用这种方法，仍然不能阐明放射性核素在海洋环境组分间的分配机理。所以本书的重点是研究放射性核素在海水中的状态，它可以通过胶体粒子的大小和电荷、元素溶存部分有多少被悬浮物、海底沉积物吸附的特性等这些物理-化学性质来确定。下面所讨论的放射性核素的物理-化学性质或形态，指的就是上述这些特征。

在深海和海底沉积物所发生的各种过程中，生物及其生命活动产物有着特殊作用。在某种意义上说，应该把海水看作复杂的“活的物理-化学体系”。这在很大程度上使得用陈放的或人工海水做模拟实验而得出的结论具有局限性，这就要求使用新鲜的海水样品进行研究。所以在书中常常有关于水的性质和组分的注解。有一些章节专门阐述海洋生物（主要是浮游植物）对海洋中放射性元素状态的影响。

按内容来说，所讨论的问题属于海洋物理化学和放射化学范畴。但是其中不仅是一般物理化学和放射化学问题，而且把放射性测量、水化学问题和某些生物学观点紧密地交织在一起。作者们认为读者都是熟悉这些学科的，所以在本书中对有关的方法、概念和术语未做特别说明。只是适当地对某些常用术语略作解释。

**放射性**——某些原子核能发生放射性衰变的性质。文献中在论及放射性核素的量时常常使用这个概念。

**放射性核素**——能发生放射性衰变的具有一定质量数和原子序数（质子数）的各种原子。某元素具有不同质量数的各原子叫**同位素**。当论及同一元素的原子时，使用同位素这个术语。如果着重不同化学元素的原子，在书中则使用核素这个术语，而不用同位素。

大洋(海)水和海(洋)介质——含有悬浮物的海洋天然液相(新鲜水样)。书中对海水和大洋水未做专门区别。当然是指开阔水域(海、洋)中心部分的水,在这里,水的成分和性质是没有差异的。

裂变产物——由核燃料分裂或核武器爆炸时形成的放射性核素。人工放射性这个术语不很严密,一般泛指人工得到的放射性原子核,即相应为放射性核素。诱生放射性(更确切说是诱生放射性核素)\*是指核爆炸时或核反应堆内核裂变或聚变过程中照射周围环境产生的放射性同位素。本书未研究宇宙射线形成的放射性核素。局部放射性沉降(污染)——与地区性投弃(排放)放射性废物(废水)或该地区核武器试验有关的周围环境的污染。全球性放射性沉降——从平流层降落到地球表面或海域内的放射性产物。海洋环境组分——是指溶解有盐的水、悬浮物、海底沉积物、海洋生物。

最后需要说明,大部分研究海水中放射性核素状态的实验资料是由苏联科学院“勇士”号和“Д. 门捷列夫”号调查船提供的。

---

\* 诱生放射性核素指由中子的诱导作用生成的放射性核素。诱生一词尚有用“感生”,“感应”、“诱导”,“诱发”等词,虽不统一,但意义相同。

——校者注

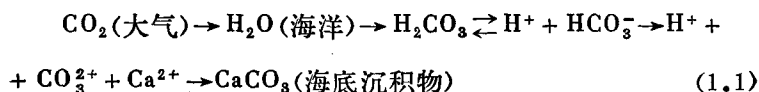
# 第一章 海洋中的人工放射性核素

由于海洋环境中出现大量的人工放射性核素，这就提出了一些崭新的问题。其中的一个主要问题是如何保护海洋生物。为此必须弄清海洋中放射性核素及相应的稳定微量元素的转移途径。在某些方面这是一门含有可溶的无生命的有机物和有生命的生物非常复杂的盐体系的物理化学学科。

## 1.1 海水的基本物理-化学和海洋生物学特性

海水，按其本身的特性来说，大概是地球上人所共知的唯一的最大介质。当今的海洋表面占整个地球表面的三分之二。可以有把握地断定，海洋中应有尽有，这决不是夸张。

显然，海洋中实际上应含有自然界所有已知元素。它们的行为在很多方面取决于海水中建立的碳酸盐-碳酸氢盐的平衡〔19〕。



该过程在很大程度上决定着海洋环境的缓冲性质（海水的pH值为7.6—8.6）。还应当指出， $\text{CaCO}_3$ 不断地进入海底沉积物中，这在一定程度上控制着元素从水中向海底的移动（共沉淀）。

各种化学元素进入海水主要依赖于溶解过程。在海底沉积物、盐溶液、水中的悬浮物、生物和大气之间存在着一个完整的平衡体系。从动力学角度说，海洋中的化学平衡存在的时间不同——有的几个世纪，有的极短（不局限于地质学观点）。

海洋可以分为具有不同性质的几层。表层一般为150—200米深，其特征是光合作用特别强，所有的浮游生物都集中在这里。该层进行着激烈的混合，受着阳光的照射，而且含有直接从大气中吸收的大量气体（其中有氧气）。在活动层以下到1000—1500米叫过渡层，该层含有极少的溶解氧，温度也较低。最后，更深的一层是近底层，该层具有较低的pH值，温度更低，密度较大等等（图1.1）。所有这些同样决定着海水的各种物理-化学参数随深度的不同而变化。海水的温度，密度和盐度都随海区的纬度和季节不同而变化。

海水是浓度约为3.5%的无机物溶液（有机组分和气体除外）。盐类的组分是由海水中

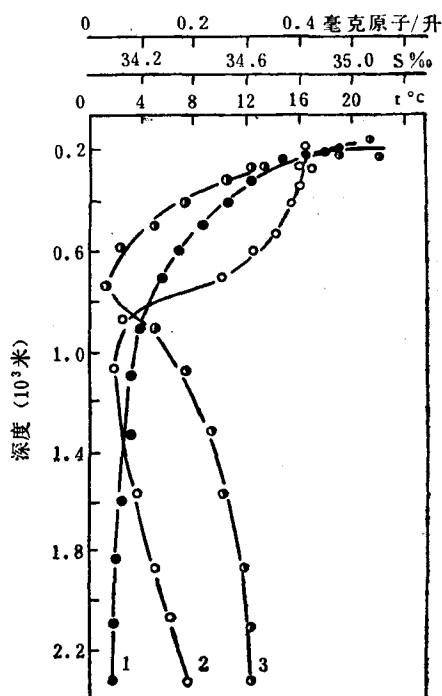


图 1.1 北大西洋亚热带水温t  
(1). 盐度S (2)和溶解氧  
(3)的变化

十一种主要的化学活泼性较小的离子和 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 构成的，在数量上它们占有所有溶解在海水中的化合物的99.9%（表1.1）。

表1.1 太平洋水中的主要离子〔19、20〕

| 阳 离 子            | 浓 度<br>(克/公斤水)    | 阴 离 子                   | 浓 度<br>(克/公斤水) |
|------------------|-------------------|-------------------------|----------------|
| $\text{Na}^+$    | 10.78             | $\text{Cl}^-$           | 19.35          |
| $\text{Mg}^{2+}$ | 1.29              | $\text{SO}_4^{2-}$      | 2.70           |
| $\text{Ca}^{2+}$ | 0.41              | $\text{HCO}_3^-$        | 0.14           |
|                  |                   | $\text{CO}_3^{2-}$      | (0.07)         |
| $\text{K}^+$     | 0.38              | $\text{Br}^-$           | 0.066          |
|                  |                   | $\text{F}^-$            | 0.0013         |
| $\text{Sr}^{2+}$ | $8 \cdot 10^{-4}$ | $\text{H}_3\text{BO}_3$ | 0.0265         |

从所列表中可以看出，目前海水中主要是氯化物-硫酸盐。我们发现，海水中阳离子的总数比强阴离子的含量略高（达 $2.4 \cdot 10^{-3}$ 克当量/公斤 $\text{H}_2\text{O}$ ），并构成决定水的碱性的所谓碱储量。海水的平均离子强度 $\mu$ 为0.65。海水中极大多数的盐（99.9%）以简单离子形态存在。但是所知的大量实例是形成复杂的中性化合物（胶体形态）（表1.1和1.2）。

通常海水介质并没有被所有的主要离子的盐所饱和。 $\text{Ca}^{2+}$ 离子（准确说就是进入海底的 $\text{CaCO}_3$ ）属例外。这种观点根本不否定局部暂时的和长时间的过饱和的可能性。例如，在物理化学中，在溶解含有不同阳离子的难溶化合物 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{SrSO}_4$ 、碳酸盐、草酸盐、硫酸盐、磷酸盐时的准平衡情况是人所共知的。

溶解度的变化与化合物颗粒大小的关系可用下式很好地说明〔33,34〕。

$$\text{Lg}C/C_0 = 2\alpha M\sigma/6.9RT\gamma_{pr} \quad (1.2)$$

表1.2 海水中与主要裂变产物相应的元素状态

| 裂变产物                               | 元素 | 平均浓度<br>(毫克/升)                           | 假设的主要状态                                                                   | 文 献              |
|------------------------------------|----|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------|
| <sup>90</sup> Sr                   | 锶  | 8.0                                      | $\text{Sr}^{2+}, \text{SrSO}_4, \text{SrCO}_3, \text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ | [19—25]          |
| <sup>91</sup> Y                    | 镱  | $3 \times 10^{-1}$                       | 无资料, 可能是 $\text{M}_2(\text{OH})_3$                                        | [25, 18]         |
| <sup>95</sup> Zr                   | 锆  | $1 \times 10^{-5}$                       | 大概是 $\text{ZrO}_2$                                                        | [19, 22, 25, 26] |
| <sup>95</sup> Nb                   | 铌  | $1 \times 10^{-3}$                       | $\text{Nb}_2\text{O}_5$                                                   | [19, 26]         |
| <sup>99</sup> Tc                   | 锝  | 未发现                                      | ——                                                                        | ——               |
| <sup>103</sup> Ru                  | 钌  | 无资料                                      | 无资料                                                                       | ——               |
| <sup>131</sup> I                   | 碘  | $6 \times 10^{-1}$                       | $\text{I}^-$ (23%)<br>$\text{IO}_3^-$ (73%)                               | [21, 22, 30—32]  |
| <sup>137</sup> Cs                  | 铯  | $4 \times 10^{-1}$                       | $\text{Cs}^+ \text{CsCL}$                                                 | [19—28]          |
| <sup>140</sup> La                  | 镧  | $3 \times 10^{-1}$<br>$1 \times 10^{-5}$ | 无资料                                                                       | [25, 27]         |
| <sup>141</sup> , <sup>144</sup> Ce | 铈  | $4 \times 10^{-1}$<br>$5 \times 10^{-5}$ | 无资料                                                                       | ——               |
| <sup>147</sup> Pm                  | 钷  | 未发现                                      | 无资料                                                                       | ——               |
| 其他稀土元素                             |    | $1 \times 10^{-1}$<br>$1 \times 10^{-7}$ | 可能是 $\text{Me}(\text{OH})_3$                                              | [26, 29]         |

式中  $C_0$  是当可以将粒子表面当做平面时, 大粒结晶表面物质的溶解度;  $\alpha$  是结晶体的几何学因数;  $M$  是分子量;  $\sigma$  为物质的平均表面张力;  $R$  为气体常数;  $T$  为温度;  $\gamma$  为该化合物分子离解时形成的离子数;  $\rho$  为晶体的密度;  $r$  为晶体的半径。从 (1.2) 式中可以得出, 物质的溶解度随颗粒分散度增大而增加, 达到准平衡状态。这样过饱和可能持续很长时间, 并由于固相的再结晶作用 (从小颗粒变为大颗粒结晶体) 变为达到真正平衡的溶解度的值。例如, 颗粒大小为 0.2 微米\* 的硫酸钡在水中的溶解度 (一个月內) 比颗粒大小为 2—20 微米结晶的溶

解度高90%〔35〕。对于象无机悬浮物或海底沉积物这样的多分散体系来说，也具有同样的特征。

表面活性剂也可以使过饱和溶液稳定〔36，37〕。海水正是这样的体系，看来由于上述原因，海水中特别对于不同的微量元素，可能形成长时间的稳定过饱和。

同样应该指出，不同盐的溶解度取决于液相中所有其他组分的浓度。例如，加入不含难溶电解质离子的盐，在一定程度上能提高难溶盐的溶解度。

从溶液的离子活度（热力学的）的理论观点来解释这一结果〔38，39〕。某种化合物在水中的溶解度，其数量用溶度积（ $\Pi P$ ）表示（ $\Pi P$ 对一定盐类是恒定的\*\*）。

$$\Pi P = a_K a_A = [K] f_K \cdot [A] f_A \quad (1.3)$$

式中  $a_K$  和  $a_A$  分别为阳离子(K)和阴离子(A)的热力学活度； $f_K$  和  $f_A$  为它们的活度系数。对于难溶的盐来说，在其饱和溶液中  $f_K$  和  $f_A$  的值接近 1。加入其它的盐可引起溶液的离子强

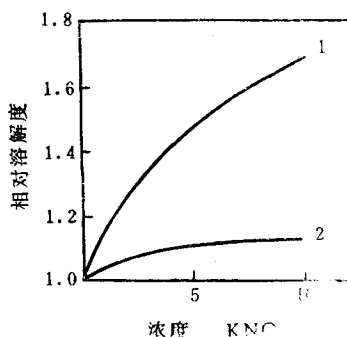


图 1.2 中性盐对溶解度的影响

度增加，这就引起  $f_K$  和  $f_A$  降低，结果使  $[K][A]$  乘积增加，即沉淀的溶解度升高（图1.2）。

溶度积与离子的相对浓度无关，但随温度而变化。溶液总离子强度的升高（由于加入其它盐所致）使  $\Pi P$  略有增加，计算时一般不考虑。由于  $\Pi P$  是常数，所以

\* 下面提到颗粒大小，如无说明，均指有效直径。

\*\* 系指对难溶盐而言。——校者注