

海洋放射性及其污染

李培泉 等 编著

科学出版社

5
1

海洋放射性及其污染

李培泉 等 编著

科学出版社

1983

内 容 简 介

本书在作者们多年研究工作的基础上,较全面地介绍了国内外海洋放射性研究的最主要成果、发展状况和趋势。主要包括海洋放射性的来源、形态、含量、分布、运动规律及其在海洋学中的应用;放射性物质在海水中的扩散模式及稀释规律;人工放射性污染与生物和人类的关系;人工放射性同位素在沉积物中的行为和特点;海水及海洋食品的放射性标准和计算方法;主要核素的浓集、分离和测定方法,以及放射性测量中的数据处理等问题。内容比较丰富全面。本书对从事海洋放射化学、放射生态学、环境科学、核工程学,以及海洋化学、物理、地质、生物等学科和卫生防护等方面的科研、教学、工程技术人员以及广大干部和学生均有参考价值。

海洋放射性及其污染

李培泉 等 编著

责任编辑 赵徐懿

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983 年 10 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1983 年 10 月第一次印刷 印张: 25 1/2

印数: 0001—1,750 字数: 593,000

统一书号: 13031·2407

本社书号: 3289·11-17

定价: 3.90 元

前 言

原子能的利用是人类科学史上的伟大成就之一。作为巨大能源的原子能，既可用于军事目的，也可用于和平建设。无论用在哪一方面，均能产生危及环境和人类安全的放射性同位素。二十世纪五十、六十年代，美、苏等国进行的核武器试验已经造成了全球性的放射性污染；而游弋于世界大洋的核舰艇也正在利用海洋作为放射性物质的贮存库；一些国家的核电站及其它应用同位素的部门也正在通过河流、管道、固体包装及其它方式将放射性物质排入海洋。海洋正在面临着放射性污染的威胁。

浩瀚的海洋是人类的天然宝库，蕴藏着极其丰富的矿物资源和生物资源。开发海洋、利用海洋是人们的迫切愿望，而保护海洋使其免受各种有害物质的污染是人们义不容辞的责任。海洋放射性物质的增加，必将降低海洋环境的质量，影响海洋资源的开发利用价值，损害当代和后代人们的健康。同时，这一新因素的产生也给海洋物理学、海洋地质学、海洋化学和海洋生物学等许多学科带来了新的研究课题。因此，为探讨海洋环境中出现的这一新因素必须开展放射化学、放射生态学、海洋放射沉积学、核水文物理学等多门学科的研究。

海洋环境中，除了人工放射性同位素以外，还存在着许多天然放射性同位素。研究这些同位素在海洋中的含量、分布、存在形态及其转移变化规律，对于阐明它们的地球化学过程，揭示它们在海洋界面上的物理化学行为，了解海洋的发展历史，均具有重要意义。

海洋放射性的研究是海洋学的一个重要内容，具有广阔的发展前景。随着原子能事业的发展，很有可能形成一个独立的新学科——海洋核环境学。

书中包括了我们的部分研究报告和总结，并收集了国内外的一些研究成果。由于海洋放射性研究的内容十分广泛，并且与多种学科紧密相关，因而对所有问题都作出详尽的介绍是非常困难的。

全书包括四大部分，其中前三部分有若干专题文章相互补充。从形式上看，文章是分散独立的，而在内容上它们却是彼此相关的，并且构成了一个比较系统的整体。

第一部分主要综述了海洋放射性的来源与分布，在本书中占了较大的比例。这是当前国际上研究较多的一个问题。分析技术与辐射探测仪器的不断发展，使一些含量极微的核素的测定成为可能。目前，人们可以在海洋环境中测出近百种同位素。随着分析水平的提高，今后还会有更多的同位素被检测出来。这些研究必然会促进海洋放射化学的迅速发展。

第二部分介绍了海洋环境中主要人工放射性核素的存在形态和某些运动规律。海水中核素的存在形态对于研究其运动规律、理化性能、生物富集、核素分析方法等问题都是至关重要的。目前，虽然这个问题已引起了许多科学家的重视，但研究工作至今仍比较薄弱。核素在海水中的稀释、混合和扩散的研究，不仅为利用海洋排放废物提供了根据，而且对核能设施的选址及设计均有重要的实用和理论价值。本书在提出我们的测定结果和数学经验模式之后，还介绍了国外科学家的部分研究成果。应当指出，国际上在这个领域

中的研究还是不够的。海洋放射化学家应当与海洋物理学家、数学家共同协作来探讨这方面的问题。界面化学(包括大气-海面-沉积物, 河水-海水)是一个很重要的研究领域。书中介绍了沉积物中核素的行为和分布规律。人们知道, 沉积物既是许多核素的归宿地, 又是二次污染的源地。目前, 虽然对界面环境的研究还不够充分, 但其重要性必将随着核能的广泛利用而更加突出起来。

第三部分介绍了放射性物质对海洋环境及生物的影响。其中包括美、苏等国核武器试验对我国青岛地区的污染状况、海洋生物对放射性物质的吸收、辐射对海洋生物的影响、海水和海洋生物放射性标准的计算方法等。从实际情况出发, 作者对我国海水和海洋食品的可能最大容许浓度值等问题提出了初步建议, 以期引起广泛讨论。人们知道, 研究高强度放射性物质与生物和人的关系已经取得了很大成果。然而, 对于低强度放射性物质给人类和生物的影响仍然处在实验和推测阶段, 而且在不同国家、不同的学派之间也存在着分歧, 但是, 可以确信, 经过长期努力, 这些问题的奥秘是可以揭示的。

第四部分介绍和评述了某些主要核素的分析方法及数据处理。尽管一些先进的低本底探测仪器已经广泛地应用在不同的研究领域, 但是事实证明, 没有化学分析方法的配合, 实际工作是不能达到预期目的的。分析方法日新月异, 报道文献层出不穷。因此, 不能设想通过这些介绍就可以得到一个具体的实验指导。读者可以根据自己的需要选用切实可行的方法。最后还介绍了海洋环境放射性测量后的数据处理问题, 或许对实际工作者有所裨益。

在我国, 由于这项工作的发展历史还不够长, 尚缺少足够的工作经验, 因此, 需要有关科学工作者大力协同, 深入进行研究, 广泛开展学术交流, 以期在较短的时间内把我国的海洋核环境科学尽快地发展起来。

曾呈奎

1980年1月25日

目 录

前言	曾呈奎 (iii)
----------	-------------

海洋环境放射性同位素的来源及其分布

海洋环境的放射性同位素	李培泉 (1)
海水中 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的含量及分布	李培泉 康兴伦 (25)
海洋环境中的放射性核素—— ^3H 和 ^{14}C	李培泉 黄 琪 (39)
海洋环境中的 Pu 和 Am	李培泉 刘书田 (57)
核舰艇放射性废物的排放	李培泉 (80)

海洋环境中人工放射性同位素的存在形式及稀释扩散规律

几种主要的人工放射性同位素在海水中的存在形式及其运动规律	李培泉 (100)
我国某些海区海水稀释因子的测定	李培泉 陈 志 李金岭 张添红 牛祝庆 (110)
海水水平涡动扩散的半经验理论模型与海洋放射性污染	凌备备 (135)
海水中同位素的混合与扩散	李培泉 张法高 (145)
海洋沉积物与放射性	李培泉 (178)

放射性对海洋环境及生物的影响

苏联核试验对青岛近海大气污染的影响	李培泉 李金岭 王峰清 牟仁仆 相振俊 (198)
海洋生物对放射性物质的吸收	李永祺 (204)
海水和海洋生物放射性标准的计算方法	李培泉 (222)
核电站废物排放对海洋环境的影响	刘书田 李培泉 (235)

海洋环境中一些主要核素的分析测定方法及数据处理

海洋环境放射性核素的浓集与分离方法	李培泉 (258)
海水中 ^{90}Sr 测定方法的研究现状	李培泉 程荣林 徐明德 (281)
海水中 ^{137}Cs 的测定方法	康兴伦 李培泉 (301)
海水及海洋生物中 ^3H 的测定方法	黄 琪 李培泉 (316)
海洋环境中 ^{14}C 的测定方法	黄 琪 李培泉 (331)
海洋环境中 ^{106}Ru 的测定方法	李树棠 李培泉 (338)
海洋生物的 ^{40}K 及其测定方法	胡增淼 李泽瑶 (346)
海洋环境样品中超铀元素的分析方法	刘书田 (352)
放射性测量中的误差分析和数据处理	程荣林 李培泉 (378)
后记	(400)

海洋环境放射性同位素的来源及其分布

海洋环境的放射性同位素

李 培 泉

一、海洋环境的天然放射性同位素

在大洋水和沉积物中,除了稳定元素以外,还有天然放射性元素及其同位素。迄今为止,在海洋中已经测定和估计到的同位素约 60 余种。这些放射性元素决定了海洋的放射性本底。

海洋的天然放射性是由三部分组成的。

1. 三大天然放射系

铀系元素,从 ^{238}U 开始共 18 个子体;钍-铀系元素,从 ^{235}U 开始共 14 个子体。钍系元素,从 ^{232}Th 开始共 11 个子体。所有同位素的种类、浓度及三大放射系的衰变图式如表 1 和表 2 所示。

2. 宇宙射线与大气元素或其它物质作用的产物

有关资料如表 3 所示。

除上述六种同位素外,还有 ^{32}P , ^{33}P , ^{35}S , ^{35}Cl , ^{37}Cl 和 ^{39}Ar 等。它们在海水中的浓度(克/升)依次为 $<1.5 \times 10^{-18}$, $<3.1 \times 10^{-18}$, $<1.8 \times 10^{-18}$, 7.7×10^{-17} , $<1.8 \times 10^{-18}$ (表层水)和 3.8×10^{-20} 。

3. 单独存在于海洋中并且有稳定同位素的长寿命核素

包括 ^{40}K , ^{87}Rb , ^{50}V , ^{115}In , ^{138}La , ^{144}Nd , ^{147}Sm , ^{152}Gd , ^{176}Lu , ^{174}Hf , ^{187}Re , ^{190}Pt , ^{192}Pt , ^{124}Sn , ^{180}W , ^{142}Ce 等。它们的半衰期大体在 10^9 — 10^{16} 年之间。其在海水中的浓度在 10^{-4} — 10^{-12} 克/升之间。

В. И. Вильнаский 对地球化学过程的研究得知,天然放射性元素铀和钍广泛地存在于所有岩石、生物体、天然水和大气中,其分布特点是趋于分散的。

陆地上的放射性元素可以随河水而流入海洋,少量放射性元素可以通过大气尘埃和降水而带入海洋,当然,海底本身也可以向水体输送少量放射性元素。

可以发现海水及沉积样品中铀和钍及其衰变产物的分异现象,这主要是由于它们的化学性质及存在形式不同所造成的。例如钍,主要是同陆源物质一起进入大海,而以离子状态存在的数量很少,同时,溶解在海水中的钍及其同位素主要是由氧化物与沉积物一起沉入海底。与此相反,沉积于海底中的镭(钍的同位素)所形成的镭有一部分可转为溶解

表 1 海水、沉积物中三大系列的同位素浓度

核 素	半 衰 期	海 水 中 浓 度		沉积中浓度(克/克)
		克/升	衰变/升·分	
^{238}U	4.5×10^9 年	3.0×10^{-6}	2.0—2.5	1.0×10^{-6}
^{235}U	7.13×10^8 年	2.1×10^{-8}	0.09—0.17	7.1×10^{-9}
^{234}U	2.48×10^5 年	1.9×10^{-10}	2.3—2.9	8.1×10^{-11}
^{234}Pa	1.14 分	1.4×10^{-19}	220	4.7×10^{-20}
^{231}Pa	3.43×10^4 年	$< 2.0 \times 10^{-12}$	< 0.2	1.0×10^{-11}
^{234}Th	24.1 天	4.3×10^{-17}	2.2	1.4×10^{-17}
^{232}Th	1.42×10^{10} 年	1.0×10^{-10}	2.4×10^{-13}	5.0×10^{-6}
^{231}Th	25.6 时	8.6×10^{-20}	0.1	2.9×10^{-20}
^{230}Th	7.52×10^4 年	$< 3.0 \times 10^{-13}$	< 0.014	2.0×10^{-10}
^{229}Th	1.91 年	$< 4.0 \times 10^{-17}$	< 0.07	7.0×10^{-16}
^{227}Th	18.17 天	$< 7.0 \times 10^{-20}$	< 0.005	1.3×10^{-17}
^{228}Ac	6.13 时	1.5×10^{-20}	0.075	2.4×10^{-19}
^{227}Ac	21.6 年	$< 1.0 \times 10^{-19}$	< 0.2	5.9×10^{-19}
^{228}Ra	6.7 年	1.4×10^{-16}	0.05	2.3×10^{-15}
^{226}Ra	1622 年	1.0×10^{-13}	0.2	4.0×10^{-12}
^{224}Ra	3.64 天	2.1×10^{-20}	0.007	3.4×10^{-18}
^{223}Ra	11.68 天	$< 4.4 \times 10^{-20}$	< 0.005	8.5×10^{-18}
^{223}Fr	22 分	$< 7.0 \times 10^{-24}$	$< 6.0 \times 10^{-4}$	1.4×10^{-21}
^{222}Rn	3.8 天	6.3×10^{-19}	0.2	2.5×10^{-17}
^{220}Rn	51.5 秒	3.3×10^{-24}	0.007	5.4×10^{-22}
^{219}Rn	3.92 秒	$< 1.7 \times 10^{-23}$	< 0.005	3.1×10^{-23}
^{218}Po	3.05 分	3.4×10^{-22}	0.2	1.4×10^{-20}
^{216}Po	0.158 秒	1.0×10^{-26}	0.007	1.7×10^{-24}
^{215}Po	1.83×10^{-3} 秒	$< 8.1 \times 10^{-29}$	< 0.005	1.4×10^{-26}
^{214}Po	1.64×10^{-4} 秒	3.0×10^{-28}	0.2	1.1×10^{-27}
^{212}Po	3.04×10^{-7} 秒	1.2×10^{-32}	0.005	2.4×10^{-29}
^{211}Po	0.52 秒	$< 6.8 \times 10^{-29}$	$< 1.5 \times 10^{-6}$	1.2×10^{-26}
^{210}Po	138.4 天	2.2×10^{-17}	0.2	8.8×10^{-16}
^{214}Bi	19.7 分	2.1×10^{-21}	0.2	8.8×10^{-20}
^{212}Bi	60.5 分	2.2×10^{-22}	0.007	3.7×10^{-24}
^{211}Bi	2.16 分	$< 5.6 \times 10^{-24}$	< 0.005	1.0×10^{-21}
^{210}Bi	5.01 天	7.8×10^{-19}	0.2	3.1×10^{-17}
^{214}Pb	26.8 分	2.9×10^{-21}	0.2	1.2×10^{-19}
^{212}Pb	10.6 时	2.4×10^{-21}	0.007	3.9×10^{-19}
^{211}Pb	36.1 分	$< 9.0 \times 10^{-23}$	< 0.005	1.6×10^{-20}
^{210}Pb	19.4 年	1.1×10^{-15}	0.2	4.5×10^{-14}
^{208}Tl	3.10 分	4.1×10^{-24}	0.003	6.7×10^{-22}
^{207}Tl	4.79 分	$< 1.2 \times 10^{-23}$	< 0.005	2.1×10^{-21}

状态而进入海水。因此,与海水和沉积物中的岩石相比,铀和钍含量的丰度比值将会发生变化。衰变系的放射平衡也遭到了破坏。例如,海水的 Th/U 比值为岩石圈的 $1/300$,而 Po/U 比值为平衡时的 $1/60$ 。表 4 指出了由地球化学作用破坏放射性平衡的一些最重要的过程。

从对大洋的放射性贡献来看,铀在放射系中占有很重要的位置。铀有三种同位素: ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{234}U 。它们在海水中的含量有很大的不同。 ^{238}U 丰度最大。

表2 铀、钍和镭铀系的衰变图式

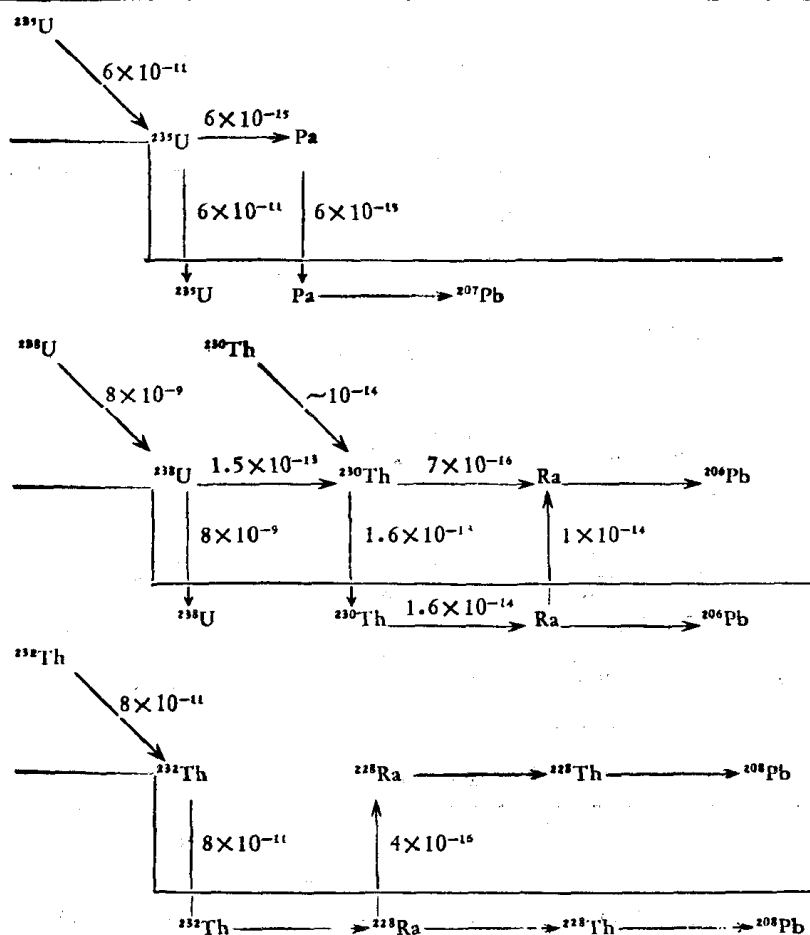
铀系	
$^{238}\text{U} \xrightarrow[\alpha]{4.51 \times 10^9 \text{ 年}} ^{234}\text{Th} \xrightarrow[\beta]{24.1 \text{ 天}} ^{234\text{m}}\text{Pa} \xrightarrow[\beta]{1.17 \text{ 分}} ^{234}\text{U}$ (为U的99.274%) (0.0056%) $\xrightarrow[\alpha]{2.47 \times 10^5 \text{ 年}} ^{230}\text{Th} \xrightarrow[\alpha]{7.52 \times 10^4 \text{ 年}} ^{226}\text{Ra} \xrightarrow[\alpha]{1602 \text{ 年}} ^{222}\text{Rn} \xrightarrow[\alpha]{3.82 \text{ 天}} ^{218}\text{Po}$ 通过短寿命的中间产物 $\xrightarrow[\beta]{21 \text{ 年}} ^{210}\text{Pb} \xrightarrow[\beta]{5.01 \text{ 天}} ^{210}\text{Bi} \xrightarrow[\beta]{138 \text{ 天}} ^{206}\text{Pb}$ (稳定同位素)	
钍系	
$^{232}\text{Th} \xrightarrow[\alpha]{1.41 \times 10^{10} \text{ 年}} ^{228}\text{Ra} \xrightarrow[\beta]{6.7 \text{ 年}} ^{228}\text{Ac} \xrightarrow[\beta]{6.13 \text{ 小时}} ^{228}\text{Th} \xrightarrow[\alpha]{1.91 \text{ 年}} ^{224}\text{Ra}$ (为Th的100%) 通过短寿命中间产物 $\xrightarrow[\alpha]{3.64 \text{ 天}} ^{208}\text{Pb}$ (稳定同位素)	
镭-铀系	
$^{235}\text{U} \xrightarrow[\alpha]{7.1 \times 10^8 \text{ 年}} ^{231}\text{Th} \xrightarrow[\beta]{25.5 \text{ 小时}} ^{231}\text{Pa} \xrightarrow[\alpha]{3.25 \times 10^4 \text{ 年}} ^{227}\text{Ac}$ (为U的0.720%) 通过短寿命中间产物 $\xrightarrow[\beta]{21.6 \text{ 年}} ^{227}\text{Th} \xrightarrow[\alpha]{18.2 \text{ 天}} ^{223}\text{Ra} \xrightarrow[\alpha]{} ^{207}\text{Pb}$ (稳定同位素)	

表3 宇宙射线与其它物质作用产生的同位素及其有关资料

同位素	^3H	^7Be	^{10}Be	^{14}C	^{26}Al	^{32}Si
半衰期(年)	12.3	0.145	2.5×10^6	5730	7.4×10^5	500
在大气中的产生速率 (原子/平方厘米·秒)	0.25	0.081	0.045	2.5	1.4×10^{-4}	1.6×10^{-4}
不同空间占地球总贮量的分数						
大气	0.072	0.71	3.9×10^{-7}	0.019	1.4×10^{-6}	2.0×10^{-3}
陆地表面	0.27	0.08	0.29	0.04	0.29	0.29
海洋混合层	0.35	0.2	5.7×10^{-6}	0.022	1.4×10^{-3}	0.0035
海洋(除去混合层)	0.3	0.002	10^{-4}	0.92	7×10^{-3}	0.68
海洋沉积物	0	0	0.71	0.004	0.71	0.028
在海洋中的平均浓度 (10^{-3}dpm/公斤水)	36	—	10^{-3}	260	1.2×10^{-3}	2.4×10^{-2}
在海洋中的平均比放射性 (dpm/克元素)	3.3×10^{-4}	—	1600	10	0.0012	0.008
全球贮量(公斤)	3.5	3.2×10^{-3}	4.3×10^{-3}	7.5×10^{-4}	1.1×10^{-3}	1.4
全球贮量(百万居里)	35	1.1	6.4	340	0.020	0.023

在早期的著作中,报道了海水中U的较低浓度为 $0.15-2 \times 10^{-6}$ 克/升,通常低铀量对应着低盐度。以后报道了太平洋水中的铀平均浓度为 2.8×10^{-6} 克/升;印度洋水为 2.7×10^{-6} 克/升;大西洋水近似于 3×10^{-6} 克/升。用放射性测定法和质谱法得到了铀

表 4 海洋中某些放射性同位素的地球化学平衡



注: 表中 $\searrow$ 表示河流输运, $\downarrow$ 表示向海底沉积, $\rightarrow$ 表示衰变, $\uparrow$ 表示由海底沉积溶解。

的高浓度,为 $2.4-3.5 \times 10^{-6}$ 克/升。目前一般认为浓度范围为 $2-3.7$ 微克/升。Попов 认为 3×10^{-6} 克/升是大洋水中铀含量最可能的平均值,而日本学者认为 3.3×10^{-6} 克/升是比较合理的。

我国青岛栈桥附近、南黄海、东海海水的铀含量约为 3×10^{-6} 克/升。

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值是一个比较恒定的近似常数,三大洋水的平均值为 1.15 ($1.09-1.20$)。在藻体中的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值也在 1 以上 ($1.07-1.17$)。其平均值略低于 1.15 。在海水中存在着过量的 ^{234}U ,说明它可能在大陆风化过程和沉积间隙水中优先进入水体,同时也可能与衰变产物的物理化学状态变化及反冲效应有关。

Piccitto 曾对海洋淤泥中的重要天然放射性同位素作了分析。他发现在淤泥中 Th/U 的比值接近于地壳岩石中的比值,而与它们在海水中的比值截然不同。同时也发现 Io 和 Ra 对沉积淤泥中放射性强度的贡献最大,而 ^{40}K 又退于次要位置。这一点与在海水中的情况也是不同的。

钍系的母体—— ^{232}Th 主要以悬浮的不溶状态存在于大洋水中,因此它在海水中的分布并不均匀,至今尚未有确定的含量,一般认为在 $10^{-7}-10^{-9}$ 克/升范围内。当然由于它的含量很低,比放射性小,加上分析方法的误差,现有的数据只能作为粗略的参考值。

从 ^{232}Th 到 ^{212}Po 共 10 个子体,在海洋中已测到的有 ^{232}Th , ^{230}Th (^{230}Io), ^{228}Th , ^{234}Th

和 ^{227}Th ，其中以 ^{232}Th 含量最大。Li 对 Th 等天然同位素的有关问题进行了深入的研究。Попов 在评价了许多测定结果之后，认为 5×10^{-8} 克/升作为大洋水中钍含量的大概数值是可行的。他的评价根据是在瑞典近岸水钍含量低于 100×10^{-8} 克/升，而以后测定值降为 2×10^{-8} 克/升；在黑海水中，平均值为 2.1×10^{-8} 克/升；在印度洋根据沉积物中钍含量而推算出来的钍平均含量为 1.1×10^{-8} 克/升；加利福尼亚沿岸水中最高 (^{232}Th) 为 50×10^{-8} 克/升；大西洋西部表层水为 10×10^{-8} 克/升，深层水为 5×10^{-8} 克/升；而在评述性文章中报道了 70×10^{-8} 克/升。

三宅泰雄在 1970 年测定了我国东海和日本海表层海水的 ^{232}Th 、 ^{230}Th 和 ^{228}Th 含量： ^{232}Th 为 $1-15.2 \times 10^{-9}$ 克/升， ^{230}Th 波动在 $1.1-9.7 \times 10^{-14}$ 克/升， ^{228}Th 波动在 $0.7-10.3 \times 10^{-18}$ 克/升，而其中 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 之比为 $0.6-3.3$ 之间， $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 之比为 $2.5-22.5$ 。 ^{232}Th 和 U 一样，在沉积层中的分布还是比较均匀的，含量波动在 $1-10\text{ppm}$ 之间。与 U 相反，Th 在铁锰结核中的含量可达 $10-100\text{ppm}$ 。 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 之比与海洋的沉积年龄有关，这两个同位素的化学性质完全相同，因此，两者能同时沉到海底中去，并逐步被新的沉积物所覆盖。这样便可利用两者衰变速度不同的特性而计算沉积物(也包括锰结核)的年龄。

^{230}Th 在表层沉积中的浓度通常为 $(1-30) \times 10^{-10}$ 克/克。

海水中的 ^{226}Ra 浓度变化范围很大，并且随深度而增加。因为它的来源主要是沉积层而不是宇宙空间。由沉积层进入海水的 ^{226}Ra 量大于从表层进入的量。曾假设 ^{226}Ra 可以由底部沉积中浸取出来，并且由于涡动扩散作用向上层移动。利用这种假设可以说明：为什么在沉积速度很慢的太平洋深层水的断面上 ^{226}Ra 的分布有很大不同，而在地中海却分布均匀。前者是因为溶解浸出 ^{226}Ra 的速度大于沉积速度，而底层 ^{226}Ra 的含量不同就会导致上层分布的不均匀性。后者是因为沉积速度大于溶解浸出速度，沉积层中不同的 ^{226}Ra 含量不会影响到上层，如图 1 和图 2 所示。

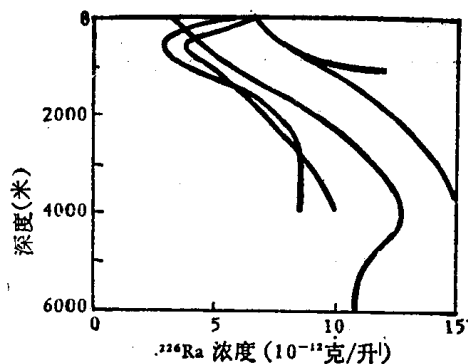


图 1 太平洋海水中 ^{226}Ra 的垂直分布 (10^{-14} 克/升)

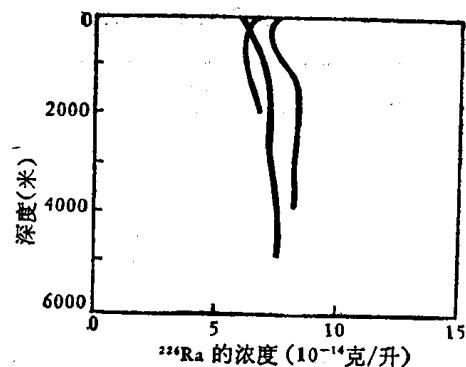


图 2 地中海海水中 ^{226}Ra 的垂直分布 (10^{-14} 克/升)

^{226}Ra 在海水中的含量波动在 $0.2-1.6 \times 10^{-13}$ 克/升之间，放射性强度为 $0.07-0.098$ 微微居里/升，中国黄海、东海和南海的 ^{226}Ra 含量为 $0.4-1.5 \times 10^{-13}$ 克/升。在海洋表层水中， ^{226}Ra 的含量低，而且也比较恒定，其值约为 0.05 微微居里/升。

深水中的 ^{226}Ra 一般比表层高 $1-3$ 倍，Broecker 发现太平洋底部比大西洋底部水的 ^{226}Ra 含量高一倍。一个原因可能是太平洋底部溶解的 ^{226}Ra 进入底部水之后滞留时间较

长和扩散较慢造成的。而在大西洋扩散较快,滞留时间短,因而使其集聚的可能性降低。另一个可能是来自上层的 ^{230}Th 与氢氧化铁的共沉淀作用不同造成的。看来,前者可能是主要原因。如果海水交换速度较快,上下层不会有什么显著差别。

^{226}Ra 在外洋沉积表层的浓度约为 10^{-12} 克/克,在黑海沉积中为 $3-9 \times 10^{-13}$ 克/克。 ^{226}Ra 是在 ^{230}Th 存在的地方形成的,其含量随着沉积层的深度而增加,一直到与 ^{230}Th 达到平衡为止,这时,对应的地质年龄为 1.5×10^4 年。在深层沉积中, ^{226}Ra 对应的年龄可以达到 10^6 年,在这种情况下 U , ^{230}Th 和 ^{226}Ra 彼此之间处于平衡状态。在此界限之下,对于较古老的沉积,其 ^{226}Ra 含量仍然不变。图 3 指出了所预计的沉积表层之下的最大 ^{226}Ra

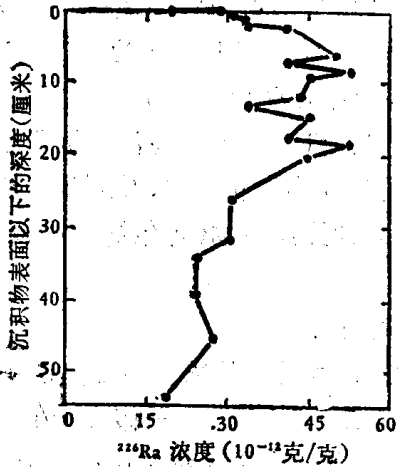


图 3 ^{226}Ra 在 5500 米深处红粘土岩心中的含量

含量。从图中看出,由于其它因素的干扰而变化显得比较复杂。1977 年 Horibe 等人指出: ^{226}Ra 的垂直分布除受沉积物中 Ra 的放射化学性质影响以外,还受生物化学过程的影响。例如含硅物质的生物所进行的生物化学过程其影响是很显著的。

在近岸沉积中, ^{226}Ra 主要来自近海的大陆岩石的浸溶,其含量低于远洋沉积中的含量。

^{228}Ra 来源于沉积物中 ^{232}Th 的扩散(与 ^{226}Ra 来源于 ^{230}Th 一样)。而且在与陆地沉积物相接触的海水中含量相对要高一些。但浓度低于 ^{226}Ra 。

Koczy 根据静态模型计算了海水和沉积中放射性核素的含量,如表 5 所示:

表 5 根据大洋平均深度为 4000 米和在一年内 1 平方厘米海底面积通过 8 毫升河水而计算出来的海水、沉积物中放射性元素的含量和平衡值

同位素	采用的浓度范围(克)	1 毫升中的含量(克)		进入海水中的量(厘米 ² /年)			由海水离开的量(厘米 ² /年)	
		海洋中	河流中	衰变	河流	海底	衰变	沉积
$\text{U}_{\text{总量}}$	10^{-9}	2 ± 1	1 ± 0.5	0	8	0	0.00015	8
^{232}Th	10^{-14}	4 ± 10	1000 ± 600	0	8000	0	0.0001(?)	8000
^{230}Th	10^{-17}	8 ± 4	100	15000	800	0	72	16000
^{226}Ra	10^{-17}	8 ± 5	4 ± 2	72	32	1300	1400	0
^{228}Ra	10^{-20}	1*	(30?)	40	(100)	40000	40000	0
^{228}Th	10^{-21}	3*	—	40000	?	0	40000	6000

* 只是近岸区。

从表 5 可以了解到几种同位素在河流和海洋中的含量以及它们的地球化学过程。例如 U 和 Th 由河流进入大海之后又转入沉积层等。由于实际过程与假设有很大的差异,故这些计算值只能作为粗估值使用。

Burfon 对海洋沉积中最重要的放射性核素的起源和行为作了如下推论:

U 和 ^{232}Th 主要来自陆源物质并通过河流带人大洋,部分是来源于火山活动.他们认为由水圈进入沉积层是通过沉淀作用进行的.

^{230}Th 主要的来源是铀的衰变,并主要从浮游生物水层中沉淀出来.

^{210}Pb 作为衰变产物而存在于海洋中,有一部分是来自于大气中的 ^{222}Rn 衰变.海水中的 ^{210}Pb 浓度也是不恒定的,而且含量与深度有关,但是这种关系直到目前研究得并不充分.

^{231}Pa 在海水中的浓度也很低 ($< 2.0 \times 10^{-12}$ 克/升),无论 ^{230}Th 还是 ^{231}Pa 都是由于 U 的衰变而形成的,并且可以大量的转入沉积物中.在海水中的溶解部分分别小于 0.05% 和 0.2%.

^{231}Pa 在沉积表层浓度为 $1-157 \times 10^{-11}$ 克/克,它随深度增大而降低, $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ 比值可用于测定沉积层的地质年代.

^{222}Rn 是 ^{226}Ra 的子体,是惰性气体,由于半衰期短 ($T_{1/2} = 3.823$ 天),积累过程很快达到平衡状态,然而大洋中的 $^{226}\text{Ra}-^{222}\text{Rn}$ 平衡往往遭到破坏.大洋水中 ^{222}Rn 含量约为 6.3×10^{-19} 克/升.在底层比表层高得多,这可能与底层 ^{226}Ra 含量高于表层有关.底层的 ^{226}Ra 不断衰变形成 ^{222}Rn ,同时表层水中的 ^{222}Rn 又可逸入大气,因而造成表、底层 ^{222}Rn 含量的差异.很明显, ^{222}Rn 脱离海水的这种现象只能存在于一个薄水层中.已经确认大陆 ^{222}Rn 的发射率是海洋发射率的 500 倍.显然与海水中 ^{226}Ra 的含量较低和海水本身的阻挡作用有关.尽管 ^{222}Rn 与 ^{226}Ra 的平衡容易破坏,但在远离空气-海水交界面和沉积物-海水交界面的中层海水中的 ^{226}Ra 和 ^{222}Rn 仍处于平衡状态. ^{222}Rn 之后的一些同位素,由于半衰期很短,故很容易与 ^{222}Rn 处于平衡状态.

^{230}Io 是铀系的一个成员,由于它是 Th 的同位素而且存在时间长,所以它在大洋中的行为与铀不同,通常铀系的平衡在 ^{230}Io 出现后就被破坏了.在瑞典近岸水中 ^{230}Io 的最大浓度等于 0.6×10^{-12} 克/升.同时发现,由于它吸附在悬浮物质上而使其在水中的分布很不均匀.在太平洋加利福尼亚沿岸水域, ^{230}Io 浓度最高值约为 0.3×10^{-12} 克/升.而在大洋西部地区的表层水中浓度为 $6 \times 10^{-12}-40 \times 10^{-12}$ 克/升,在深层水中约为 2×10^{-12} 克/升.在印度洋水中,间接测定的 ^{230}Io 浓度平均值为 1.1×10^{-12} 克/升.在黑海, ^{230}Io 的平均浓度等于 $(0.4 \pm 0.05) \times 10^{-12}$ 克/升.目前,认为上述数值偏高,一般认为 ^{230}Io 应小于 3.0×10^{-13} 克/升.

除了天然放射性元素及其衰变产物之外,在大洋中还发现了 ^3H , ^{14}C , ^{10}Be , ^{32}Si 等同位素.它们是宇宙射线和大气中的化学元素的核相互作用而产生的.表 3 列出了在宇宙射线作用下产生的放射性同位素在交换库中的分布和有关常数.必须指出:上述这些同位素的产生除了天然成因之外,还有人工来源,所以它们的含量,可能超过了天然本底.

关于 ^3H , ^{14}C 的成因、浓度和分布可参看本书有关部分.

^{32}Si 是在氩 (Ar) 衰变时形成的,原子量为 32 的磷同位素是 ^{32}Si 的衰变产物. ^{32}Si 的产率约为 1.6×10^{-4} 原子/厘米²·秒.从硅海绵的研究中得知:一千克硅在一分钟内产生 19.6 次衰变. ^{32}Si 在海水中的浓度约为 5.0×10^{-19} 克/升,其放射性强度为 2.4×10^{-5} 衰变/升·分.利用 ^{32}Si 的衰变速度及在大洋各水层的混和速度,可以计算出深水硅的比放射性比表层水低 60% 左右.但是,由于深层水富集的硅几乎比表层水高一个数量级,所以 ^{32}Si 在大洋深处的浓度实际上比表层水高. ^{32}Si 的衰变产物是 ^{32}P ,因其半衰期短

(14.3 天),一般与 ^{32}Si 处于平衡状态。但在光合作用区,磷被海洋植物强烈吸收的情况下,其平衡的局部破坏也是可能的。

^{10}Be 是大气中的氮和氧经核反应后形成的,其形成速度为 $0.04\text{--}0.08$ 原子/厘米²·秒。

从理论上估计大洋水中 ^{10}Be 的浓度数量级为 10^{10} 原子/升,这个数值曾被间接的资料所证实。例如,确定了大洋中 ^{10}Be 的沉降速度等于 2.55×10^{10} 原子/厘米²·年。大洋中铍的存在时间约为 150—570 年。利用存在时间,大洋中铍元素的总量和它消失的速度之间的已知关系,同样求得了大洋水中 ^{10}Be 浓度的数量级为 10^{10} 原子/升或 10^{-13} 克/升。由于 ^{10}Be 的半衰期很长 (2.5×10^6 年),所以在上述计算中未进行衰变校正。1971 年 Joseph 等人引用的 ^{10}Be 在海水中的浓度为 2.2×10^{-17} 克/升,显然比上述数值又小四个数量级。有的作者对 ^{10}Be 的数量级仍持怀疑态度。

在长寿命同位素之中,还有 ^{26}Al , ^{35}Cl , ^{39}Ar 等同位素,在这里不再详述。

除长寿命同位素之外,在宇宙射线作用下,大气中同样形成了许多短寿命同位素,如 ^7Be , ^{24}Na , ^{32}P , ^{35}S , ^{39}Cl , 等。有一些同位素已在大气沉降中测定到了。由于它们的存在时间短,所以可能只分布在一个很薄的海水表面层。 ^{22}Na 和 ^{24}Na 是一个例外。

在海洋中单独存在的放射性同位素有十几种,其中主要的是 ^{40}K 和 ^{87}Rb 。 ^{40}K 同位素丰度为 0.0119%,半衰期为 1.36×10^9 年,衰变后生成 ^{40}Ar 和 ^{40}Ca ,其中 12% 是 K 电子俘获,然后放出 γ 量子,能量为 1.459 百万电子伏特。

尽管 ^{40}K 的同位素丰度仅为 0.0119%,而比放射性又很低,但是由于海水中钾量很高,从而使 ^{40}K 占大洋水中总放射性的绝大部分,其放射性强度约为 300 微微居里/升。钾在大洋水中的平均含量是 0.3875 克/千克或者 0.3971 克/升。同其它海水常量元素相比它占第六位,仅次于钙含量(钙为 0.413 克/千克),在大洋中总强度约为 46×10^{10} 居里。

^{87}Rb 同位素丰度为 27.85% ($T_{1/2} = 4.7 \times 10^{10}$ 年),在大洋水中浓度约为 5.6×10^{-5} 克/升,它在海水中的放射性占第二位,大约为 2.9 微微居里/升,相当于 ^{40}K 强度的 1/100 左右。

其它一些单独存在的放射性同位素,由于比放射性非常小,浓度又非常低,所以它们对大洋水中总放射性的贡献是微不足道的,对它们的研究也不多。

下面简单地介绍一下天然放射性同位素在海洋研究中的一些重要用途。概括起来大体有三个方面:(1)测定海水的年龄,推测海水的循环模型。(2)研究大尺度的海洋混合模型。(3)海洋沉积物的年代测定等。 ^{14}C 广泛地应用在前二项中,它是根据海水中的 ^{14}C 浓度与研究水体的年龄,以及该水体与不同 ^{14}C 含量的各种水团的混合程度有关这一现象进行的。 ^{14}C 在海水中的浓度用其与标准样品的放射性比度 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的千分偏差 $\Delta^{14}\text{C}$ (‰) 来表示。最富有代表性的研究成果是用 ^{14}C 法发现了太平洋和印度洋中 ^{14}C 的分布与纬度、深度的函数关系。表层水的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值高于深层,说明了深层水比表层水老的多。同时也发现表层水的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值从北向南减少,而深层水正好相反,从南向北减少。根据这种循环模型推断:南冰洋是太平洋深层冷水的主要来源。利用 ^{14}C 的分布计算了各种水团的平均滞留时间。这个问题是通过 Broecker 等人把海洋模型化、而把海洋-大气视为充分混合的贮池所组成的箱式模型加以解决的。

在后一项研究中应用了许多天然放射性同位素,其所依据的基本公式是: $N = N_0 e^{-\lambda t}$,

$t = (T_{1/2}/0.693) \ln(N_0/N)$, t 就是某一层沉积物的年龄, N 为 t 时的原子数, N_0 为 $t = 0$ 时的原子数, λ 为衰变常数. 根据该区沉积物所处的深度, 进而可以求出沉积物的沉积速率. 截止目前, 大约有 20 余种方法用来测定地质年龄, 概括起来有三种类型.

1) 子体核是稳定同位素的方法. 其公式是:

$$t = \frac{1}{\lambda_1} \ln \left(1 + \frac{N_2 - N_{20}}{N_1} \right)$$

只要用质谱仪测出母、子体的原子数 N_1 和 N_2 , 并分析 $t = 0$ 时子体的原子数 N_{20} 就可算出沉积物的年代 t . 此类型包括 ^{40}K - ^{40}Ar 法, ^{87}Rb - ^{87}Sr , U - He 法, Th - He 法和裂变径迹法等.

2) 利用子体核或宇宙射线生成核的衰变方法: 其公式为:

$$t = \frac{1}{\lambda_2} \ln \frac{A_{20}}{A_2}$$

A_2 , A_{20} 为子体核或宇生核在 t 为 0 和 t 时的放射性, t 为沉积年代, 属于此类型的有 $^{230}\text{Th}(\text{I})$ 法, ^{231}Pa 法, Ia/Th 法, $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ 法, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 法, ^{210}Po 法以及 ^{14}C 法, ^{10}Be 法, ^{26}Al 法, ^{32}Si 法等.

3) 利用子体核生长的方法: 根据在封闭系统中子体放射性随时间 t 增长的原理测出母、子体的放射性, 再求出地质年代 t . 其公式为:

$$\frac{D - D_0 e^{-\lambda_d t}}{N} = \frac{\lambda_p}{\lambda_p - \lambda_d} (e^{(\lambda_p - \lambda_d)t} - 1)$$

N 和 D 代表经过时间 t 后母体和子体核的原子数, D_0 为最初存在的子体原子数. λ_p 和 λ_d 分别代表母体和子体核的衰变数. 如果最初子体核的量可以忽略不计, 则从母、子体分离以来所经过的时间为:

$$t = \frac{1}{\lambda_p - \lambda_d} \log_e \left(1 + \frac{D (\lambda_p - \lambda_d)}{N \lambda_p} \right)$$

属于此类型的方法有 $^{238}\text{U}(^{234}\text{U})$ - ^{230}Th 法, $^{235}\text{U}(^{231}\text{Th})$ - ^{231}Pa 法等.

二、海洋环境的人工放射性同位素

1944 年汉福特原子工厂的人工液体废物首次通过哥伦比亚河流入了太平洋. 1946 年 7 月, 美国又在比基尼引爆了两个核装置, 所产生的放射性同位素又进入到太平洋的大部分区域. 此后, 海洋中的核爆炸散落物和各种类型的放射性废物也日趋增加. 整个海洋都受到了人工放射性元素的污染.

海洋中的人工放射性主要有三个来源: 核武器爆炸、核动力舰船活动和核设施的废物排放. 除此之外, 同位素在许多方面的应用, 也是海洋人工放射性污染的来源之一.

1. 核武器爆炸

(1) 核武器爆炸的数量及当量

原子武器和热核武器试验是产生放射性同位素并污染整个地球的最主要的来源. 从 1945 年 7 月 16 日美国在墨西哥州进行第一次原子弹实验以来, 到 1972 年共进行了 392

次大气层和海上试验,其中美、苏、法、中、英分别为 192, 142, 30, 14 和 14 次。1968 年之前的爆炸情况如表 6 所示。

表 6 截止 1968 年,不同地区、不同类型的核爆炸次数

	大 陆	北 极 岛	珊 瑚 岛	海 洋
表 面	58 ^a	79 ^a	16	
塔	45		11	
空气和气球 ^b	47		48	1
高空和火箭 ^c	4			10
驳船和船			35	
水 下		1	3	2
地 下	116			
总 计	270	80	113	13

a. 包括苏联和中国的大气层试验; b. 大约在 1000—86000 英尺高; c. 大约在 141000 英尺到 300 英里。

在七十年代初,大气和地面核爆炸的总当量约为 5 亿吨。到了 1975 年,地下试验和其它类型试验共 947 次。到 1975 年,单独在大气层中进行的核试验(包括投到广岛和长崎的原子弹)的爆炸总当量共计一亿四千万吨,一旦核战争爆发,单单苏、美两国使用的核爆炸当量就可以达到四十亿吨至一百亿吨。据估计从 1945 至 1963 年的 18 年中的裂变产物为 194 兆当量,其中 139 兆来自空中爆炸,54 兆来自珊瑚岛表面或驳船上爆炸,1 兆来自塔式爆炸。194 兆当量相当于 U 或 Pu 的 2.8×10^{28} 个原子裂变。根据计算,有 2100 万居里的 ^{90}Sr 和 3400 万居里的 ^{137}Cs 进入空气和地球表面。

很明显,目前,所有核爆炸产物的绝大部分都已通过各种途径进入海洋。

(2) 核武器爆炸的放射性

核爆炸产生的同位素主要来源于碎片、活化产物和残余物中。

1) 碎片: 核爆炸在地球表面或近表面进行,将会形成三种类型的放射性碎片: a. 土壤中完全蒸发的物质,它可以与裂变微粒相结合。 b. 熔化但未完全蒸发的物质,裂变微粒可以扩散进去或粘附在上面,这种颗粒可能较大。 c. 未熔化的环境物质,它可以被爆炸时形成的风带入蘑菇云中去,通过表面接触而和裂变微粒结合在一起。

此外,由于中子和大量土壤中的物质作用而形成许多放射性颗粒,它们大部分存在于爆炸区附近,少数也可卷入高空。

核爆炸时形成的碎片特点与许多因素有关,最重要的是核装置的当量大小、爆炸类型和与环境物质的作用状况等。例如,如果是空中爆炸的话,则百分之九十以上碎片都在 1 微米以下(直径)。小于 1 微米(直径)的碎片的分布呈半对数关系,并有一个最大值。而大于 1 微米(直径)的颗粒分布呈指数关系,即作为直径函数的颗粒大小分布正比于 $e^{-D/b}$, b 是一个参数,对二万吨级爆炸是 1—2 微米; D 是以微米表示的直径。随着颗粒尺寸减小到 1 微米以下,颗粒总数将会迅速增加。

颗粒的大小与爆炸当量有关,也与爆炸类型有关,当量越大,形成的小颗粒越多。许多空中爆炸形成的颗粒多系亚微粒,很少超过 10 微米,而且这些颗粒多是核装置材料组

成的。此类碎片是全球污染的主要成分。

塔式爆炸,由于支撑结构的蒸发和熔化,大尺寸的碎片较多,相当多的放射性组分多在大于 44 微米的碎片中,局部下沉占优势。

在珊瑚岛爆炸时,由于珊瑚岛物质的熔化、蒸发,因此这些物质成了碎片的主要成分。许多放射性同位素与这些物质结合在一起。图 4 表示了核爆炸后不同半径颗粒的数量分布。从图 4 可看出,在 100 微米以下 30 微米以上的微粒数量较多,大于 200 微米的越来越少。这是在一次珊瑚岛爆炸后分析岛屿附近的样品得来的。

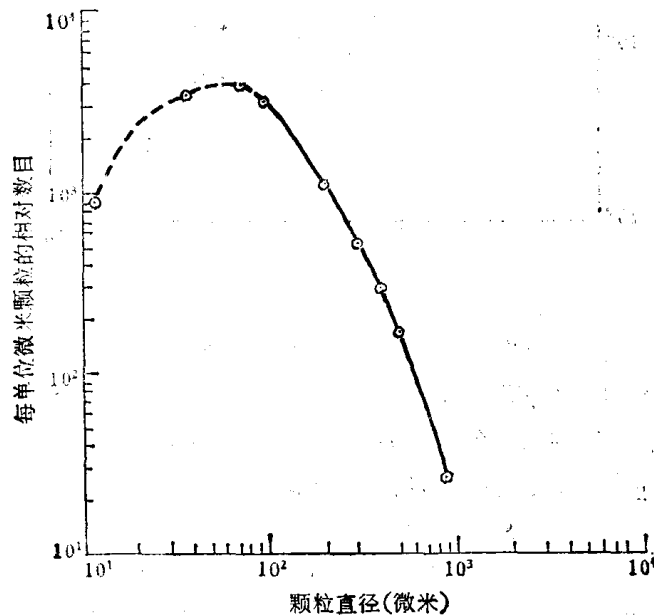


图 4 核爆炸后不同半径颗粒的数量分布

Nathans 在研究代号为 BRAVO 实验核碎片的云样和其它珊瑚岛表面爆炸的云样分布时,发现所有微粒都在 1—100 微米范围之内,并且遵从能量定律: $f(d) \propto d^{-n}$, n 大体是 4, 能量定律对于天然悬浮质点、黄道带尘、同温层尘都是适用的。

水下爆炸进行的并不多,它产生的同位素也不多,大约不到海洋中所有同位素总数的千分之一。水下爆炸的特点是点源喷射,在较浅水层爆炸时,约有 1/3—2/3 的放射性碎片存在于半径几百米的混合层中。喷射维持的时间与海流、涡动扩散及自身衰变有关。深水爆炸的放射性碎片很少受海流及涡动扩散的影响,这时,大约有三分之二的放射性碎片滞留在温跃层。

单位质量物质的放射性含量可以称为碎片的放射性浓度。它的大小与碎片的颗粒大小和形状等许多因素有关。如果知道核素的裂变产额和装置的质量的话,则空中爆炸碎片的放射性浓度可以用下式表达:

$$\bar{S} = 1.45 \times 10^{17} (W/M)$$

$\bar{S}$ 表示放射性浓度(每克等值裂变); W 代表核爆的产额(吨); M 代表核装置的质量(吨)。

由于分馏现象的存在,很难得到与上述公式相吻合的例子。

图 5 代表了一个 15 兆的珊瑚岛型爆炸的颗粒大小与放射性浓度的关系。也就是难