

黄亚楠, 刘志勇, 管永精. 中国南海北部海域²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的来源与变化趋势研究[J]. 海洋学报, 2025, 47(2): 56–68, doi:10.12284/hyxb2025014
Huang Yanan, Liu Zhiyong, Guan Yongjing. Research on the sources and trends of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in the northern South China Sea[J]. Haiyang Xuebao, 2025, 47(2): 56–68, doi:10.12284/hyxb2025014

中国南海北部海域²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的来源与变化趋势研究

黄亚楠^{1,2}, 刘志勇³, 管永精⁴

(1. 南宁师范大学 环境与生命科学学院, 广西 南宁 530001; 2. 中山大学 海洋科学学院, 广东 珠海 519082; 3. 苏州大学 放射医学与防护学院, 江苏 苏州 215123; 4. 广西大学 物理科学与工程技术学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 本文对南海北部海域海水、珊瑚、贝壳和沉积物中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度或比活度、²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值和²³⁹⁺²⁴⁰Pu 累积通量等 283 个站位数据进行整理, 归纳总结了该海域²³⁹⁺²⁴⁰Pu 在表层海水、水柱、表层沉积物以及柱样沉积物中的来源与变化趋势。根据端元模型研究结果表明, 目前全球大气沉降 (GF) 和太平洋核试验场 (PPG) 是南海北部海域所调查环境样品中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的主要来源。同时, 根据迁移模型发现水柱中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度峰值所对应的海水深度与其迁移速率呈现正相关的线性关系。表层沉积物有机质含量或粒度与²³⁹⁺²⁴⁰Pu 比活度相关性具有分段性质, 分别呈现正相关性和负相关性。沉积物柱样中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的沉积速率在数值上通常要大于等于可交换态²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的表现对流速率, 并且柱样中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的沉积速率与最大表现对流速率呈现显著正相关的线性关系; 柱样中可交换态²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的最大表现对流速率对沉积速率的影响可以忽略。

关键词: ²³⁹⁺²⁴⁰Pu; 变化趋势; 南海北部海域; 来源

中图分类号: P753 文献标志码: A 文章编号: 0253-4193(2025)02-0056-13

1 引言

2011 年 3 月 11 日, 里氏 9.0 级大地震造成的日本福岛核事故震惊全世界^[1-2]。福岛第一核电站 (FDNPP) 事故对日本环境已经造成了严重污染, 尤其是钚同位素的释放^[3]。福岛第一核电站反应堆中虽然大多数燃料是 UO₂, 但是第三单元反应堆有 32 个含有约 6%Pu 的混合氧化物燃料组件^[4]; 3 个受损的反应堆堆芯含有约 256 t 核燃料。初步估算福岛核事故产生 (2.9~19)×10⁻⁶ PBq 的²³⁸Pu、(1.0~6.4)×10⁻⁶ PBq 的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 和 (1.1~12)×10⁻⁴ PBq 的²⁴¹Pu^[1, 3-4] (1 PBq = 1×10¹⁵ Bq)。然而, 令人遗憾的是 2023 年 8 月 24 日, 日本政府无视国际法和国际规则, 且不顾中国及东南亚沿海各国等的强烈反对, 第一次向福岛核电站东部太平洋海域排放 7 800 t 核污水。因此, 排海放射性核素的监测再次成

为世界各国核污染研究的焦点。其中, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 属于极毒的 α 放射性核素, 在海洋环境中被生物富集后, 会产生内照射危害^[2]。南海是西太平洋的边缘海, 也是中国最大的边缘海; 南海北部海域具有广阔的大陆架, 水深多在 200 m 以浅^[5]。吕宋海峡是太平洋海水进入南海尤其是南海北部的唯一直接通道, 地理位置介于台湾岛和吕宋岛之间, 其又被位于其中的巴丹群岛和巴布延群岛分割为巴士海峡、巴林塘海峡和巴布延海峡 3 条水道^[5]。在北赤道流和黑潮的双重影响下, 南海北部海域是最有可能首先受到日本排海核污水负面影响的区域之一。

海洋环境中的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 是人工放射性核素 (²³⁹Pu 半衰期为 24 110 a, ²⁴⁰Pu 半衰期为 6 561 a), 主要来源上个世纪 (1945–1980 年) 全球 543 大气核试验 (GF) 和太平洋核试验场 (PPG) 核试验。UNSCEAR^[6] (联合国

收稿日期: 2024-07-08; 修订日期: 2024-11-01。

基金项目: 南宁师范大学博士科研启动项目 (602021239517)。

作者简介: 黄亚楠 (1986—), 男, 河南省正阳县人, 研究方向为同位素地球化学与年代学。E-mail: highttee@163.com

原子辐射效应科学委员会)估计约有 10.87 PBq 的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 进入全球大气; Aarkrog^[7] 估计 PPG 向周围海域释放的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 总量约为 2 PBq。Hamilton^[8] 估计²³⁹⁺²⁴⁰Pu 进入全球海洋的量约有 12 PBq, 其中 8.6 PBq 的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 进入太平洋, 约 5 PBq 的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 进入北太平洋海域^[8-9]。南海北部海域作为太平洋海域的一部分, 不仅拥有丰富的生物资源和大量海洋养殖场, 还有我国建设运营的沿海核电厂(例如, 广东大亚湾核电厂、陆丰核电厂、阳江核电厂、广西防城港核电厂、海南昌江核电厂和台湾垦丁第三核电厂等)^[10-12]。因此, 南海北部海域成为研究海洋环境中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 核素地球化学行为的理想场所(图 1)。尤其是在核电厂周围的土壤中发现了中子增殖现象, 土壤中的²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值相较于原始土壤有所升高^[13]。然而, 目前南海北部海域对于²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的研究是分散且不系统的, 各区域环境要素之间的关联仍不清楚, 不同样品中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 变化趋势的综合研究还处于空白。因此, 本文通过对南海北部海域随机调查样品中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 比活度或浓度、²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值和²³⁹⁺²⁴⁰Pu 累积通量等数据进行比较分析, 以为未来南海北部海域环境样品中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的来源、清除、累积以及变化趋势的研究提供一定的科学参考。

2 数据来源

南海北部海域²³⁹⁺²⁴⁰Pu 样品数据来源于已经发表的 19 篇文献和资料^[10-11, 14-29], 样品站位主要分布在 14°N 以北的海域(例如, 北部湾海域、雷州湾、流沙湾、湛江湾、大亚湾、大鹏湾、珠江口、汕头港、韩江口近岸海域和海南岛近岸海域等), 共计 283 个站位

样品, 样品采样水深 1~4 988 m 不等, 该海域样品调查时间跨度为 40 a, 约 86.6% 的样品采集于 2011 年 3 月 11 日福岛核事故发生后, 2023 年 8 月 24 日福岛核事故第一次人为排放核污水前。所调查样品的数据类型主要有粒度、有机质、²³⁹⁺²⁴⁰Pu 比活度或浓度、²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值和²³⁹⁺²⁴⁰Pu 累积通量等; 样品的类别分别为海水(表层海水+水柱)、珊瑚(分别为蜂巢珊瑚科、鹿角珊瑚科、菌珊瑚科、枇杷珊瑚科和滨珊瑚科)、贝壳(生蚝壳与扇贝壳)和沉积物(表层沉积物+柱样沉积物)。样品中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的测试方法主要有能谱法(α 谱仪)和质谱法(ICP-MS 和 AMS); 其中, 电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)测试样品相对简单, 费用较低被广泛使用; 而加速器质谱法(AMS)测试样品费用相对较高, 仪器操作复杂, 并不适合大量环境样品测试研究。目前, 根据 ICP-MS 联用的仪器不同, 可以分为多通道接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)、扇形磁场电感耦合等离子体质谱(SF-ICP-MS)和双四极杆电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS/MS)。不同实验室测试样品基本经过标样(IAEA-368、IEAE-443、UKAEA、NBS-947、NIST-4334 和 NIST-4357)验证, 同时本文假设所有的数据真实可靠。

3 结果与讨论

3.1 海洋环境中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 来源的端元模型

海洋环境样品中²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值之所以可以用来示踪来源, 这是因为不同源头的²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值差异显著^[30-32]。例如, PPG 来源的特征²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值在 0.30~0.36 之间^[30], 而全球沉降的特征²⁴⁰Pu/

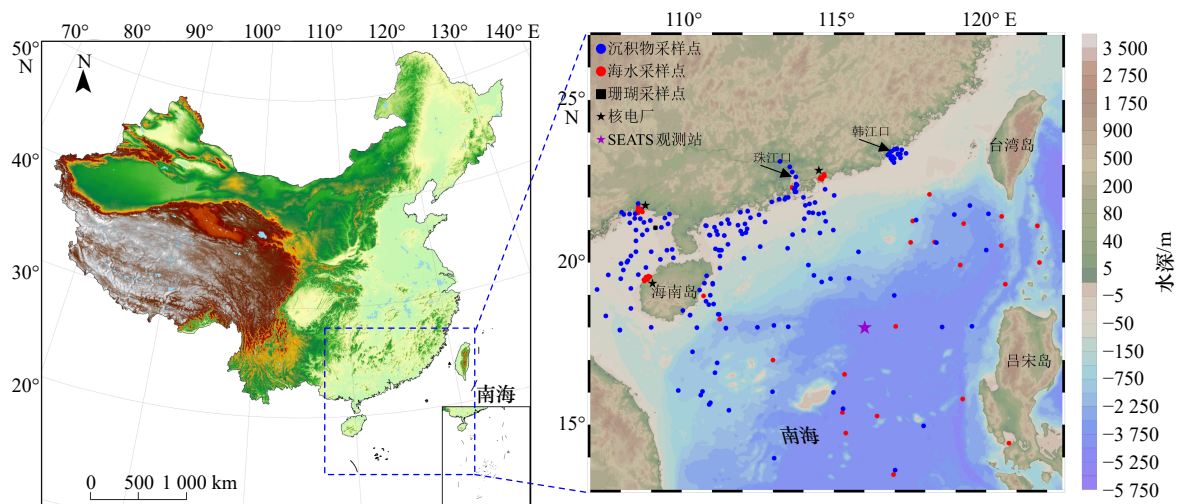


图 1 南海北部海域²³⁹⁺²⁴⁰Pu 采样站位分布

Fig. 1 Spatial distribution of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu sampling stations in the northern South China Sea

表 1 南海北部海域²³⁹⁺²⁴⁰Pu 样品的数据信息
Table 1 Information of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu samples in the northern South China Sea

序号	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 样品类型	采样年份	个数	测试方法	标样验证	参考文献
1	表层海水	1984–1997	9	α谱仪	n.a.	MARIS
2	表层海水	2007前	1	SF-ICP-MS	NBS-947	文献[14]
3	表层海水	2014–2015	36	α谱仪	n.a.	文献[15]
4	表层海水	2014–2015	1	MC-ICP-MS	IEAE-443	文献[16]
5	海水(表层+柱样)	2012–2013	19	MC-ICP-MS	IEAE-443	文献[17]
6	珊瑚	2018	1	ICP-MS和AMS	n.a.	文献[18]
7	珊瑚	2018	11	ICP-MS和AMS	n.a.	文献[19]
8	柱样沉积物	1996–1997	1	SF-ICP-MS	n.a.	文献[20]
9	沉积物(表层+柱样)	2009–2012	28	SF-ICP-MS	IAEA-368	文献[21]
10	沉积物(表层+柱样)	2012	3	SF-ICP-MS	NIST-4334I	文献[10]
11	表层沉积物	2013	44	SF-ICP-MS	NBS-947	文献[22]
12	表层沉积物	n.a.	3	SF-ICP-MS	NBS-947	文献[23]
13	表层沉积物	2018	13	ICP-MS/MS	NIST-4334	文献[24]
14	表层沉积物	2021	17	ICP-MS/MS	NIST-4357	文献[11]
15	表层沉积物	2022	36	SF-ICP-MS	n.a.	文献[25]
16	表层沉积物	2006–2010	25	SF-ICP-MS	NIST-4357	文献[26]
17	柱样沉积物	2009–2023	7	SF-ICP-MS	NIST-4357	文献[27]
18	贝壳	2021	5	AMS	UKAEA	文献[28]
19	表层海水	2019	23	ICP-MS/MS	n.a.	文献[29]

注: n.a.表示从原文中无法获得信息。MARIS (Marine Radioactivity Information System): <https://maris.iaea.org/>

²³⁹Pu 原子比值为 0.18^[31]。另外,核事故也可能是环境中 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 来源的局部源头。例如,1986 年切尔诺贝利核事故产生的特征 ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值相对较高,为 0.408 ± 0.003 , 2011 年福岛核事故特征 ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值为 0.323–0.330^[1]。需要说明的是福岛核事故特征 ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值与 PPG 来源的特征 ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值存在一定的重叠,但是在时间上,PPG 的 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 集中在 1946–1958 年核试验释放,福岛核事故的 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 集中在 2011 年以后排放。为了定量说明混合来源 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的差异,端元模型可以计算出不同来源 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的贡献比例^[30, 32]。其中,两端元模型已经被广泛应用于海洋环境样品(海水、沉积物、贝壳、和珊瑚等)中 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的研究^[17–29]。该模型仍有一定的局限性,只定义了全球大气核试验(GF)和太平洋核试验场(PPG)这 2 种 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的来源方式;没有考虑到福岛核事故(FDND)排放可能会引起的 ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值异常。假设海洋环境样品中 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 是由全球大气沉降(R_G)与 PPG

(R_P) 混合而成,那么式(1)表示两者占的比例为 100%。利用式(2)实际测得的 ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值 R_m 计算出全球大气沉降的 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 和 PPG 携带 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 各自贡献的比例。

$$\text{Pu}(P) + \text{Pu}(G) = 1, \quad (1)$$

$$\frac{\text{Pu}(P)}{\text{Pu}(G)} = \frac{R_G - R_m}{R_m - R_P} \times \frac{1 - 3.674R_P}{1 + 3.674R_G}, \quad (2)$$

式中: 3.674 是 ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值与比活度值之间转换的因子。

3.2 表层海水中 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的变化趋势

海水中的核素分为溶解态和非溶解态(颗粒态),其中溶解态的稳定核素和放射性核素在研究海水中的混合交换、迁移和生物地球化学过程等方面有重要的作用^[32–34]。海水中 Pu 的输运是一个长期的过程,在输运的过程中 Pu 易被海洋颗粒物所吸附。这是因为海水中的 Pu 具有相对较高的颗粒活性,在海水中更易与悬浮颗粒物等固相结合^[9, 30]。例如,GF 来源的

²³⁹⁺²⁴⁰Pu 主要被氧化铁小尺寸(0.1~1.0 μm)颗粒物所吸附,而 PPG 来源的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 主要被氢氧化钙大尺寸(>1.0 μm)颗粒物所吸附^[30]。

南海北部海域历年所调查表层海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度范围是:(0.008 3 ± 0.002 6) mBq/m³到(54.02 ± 5.55) mBq/m³之间($n = 91$);²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比值在0.184 ± 0.017到0.353 ± 0.168之间($n = 47$),这说明海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 主要来源于 GF 与 PPG 两部分的混合。经过两端元模型计算可知平均约有 48.5%的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 来自于 PPG,这说明太平洋核试验场产生的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 通过长距离输运已经入侵到南海北部海域。海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度最大值出现在 1978 年,最小值出现在 2014 年。现有的数据表明随着年份的推移,海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的浓度呈现指数下降或递减的趋势;这说明南海北部海域海水中的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 被清除了,最后(2014–2019 年)^[29]海水中的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度趋于稳定(图 2)。表层海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度的变化也可能是受到不同局部海域底部等多重海洋环境因素的影响。

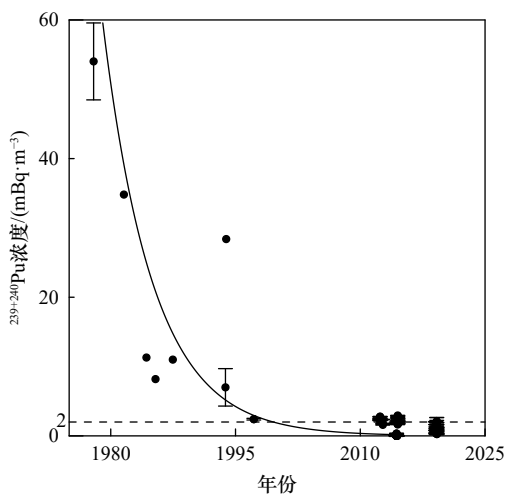


图 2 南海北部海域表层海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度的变化

Fig. 2 The variation of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu concentration in surface seawater of the northern South China Sea over time

广东大亚湾核电站、海南昌江核电站和广西防城港核电站近岸海域中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度的平均值分别为(0.026 ± 0.014) mBq/m³、(0.043 ± 0.025) mBq/m³和(0.128 ± 0.133) mBq/m³^[15],这说明近岸海域受到陆源泥沙物质的影响海水中悬浮颗粒物浓度较高,海水中的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度较低,易于被悬浮颗粒物清除。根据北半球大气中放射性核素²³⁹⁺²⁴⁰Pu 历年(1945–1992 年)沉降的变化趋势^[6],²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的全球沉降集中在 1963 年,并以 1963 年为时间起点,即假设在时间 $t = 0$ 时所对应

的表层海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度为 c_0 ^[9]。同时假设 PPG 来源的 Pu 向周围海域年输入量是恒定的,且向南海北部海域持续的污染输运情况下,当时间 t 足够长时,理论上式(3)中右侧两项将最终实现动态平衡,使得 c 趋于 c_{PPG}/k ,也即表层海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的浓度趋于稳定^[9]。通过拟合发现,目前南海北部海域表层海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度均值为 2 mBq/m³(图 2)。

$$c = c_0 e^{-kt} + \frac{C_{PPG}}{k} (1 - e^{-kt}). \quad (3)$$

需要说明的是,图 2 仅反映了南海北部海域海水中已经调查样品的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度的变化趋势,海水中的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度将趋于稳定状态,这与前人的研究基本一致^[9,17];同时,受到有限取样数量的影响,局部海域²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度可能存在一定的空间差异性,表层海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度的变化趋势需要更多的数据进行验证和研究。在拟合海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度与采样年份(1978–2014 年)的变化趋势时,两者之间皮尔森相关性系数 R 为 0.604。

分配系数(K_d)是定量研究海水放射性核素与富集生物体之间的富集能力大小的参数。例如,²³⁹⁺²⁴⁰Pu 核素在珊瑚中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 核素比活度(Bq/kg)与海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 核素浓度(Bq/L)之间的比值(K_d)表示珊瑚对海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 核素的富集能力^[35]。有研究表明当 $K_d < 1$,表示为不富集; $1 < K_d < 1000$,表示为中等富集; $K_d > 1000$,表示为高富集^[35];因此,根据南海北部海域海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度的均值(2 mBq/m³,图 2 虚线),这为珊瑚中 K_d 的估算提供了有价值的参考。因此,估算出北部湾海域涠洲岛珊瑚 K_d 值的大小范围为:4 475~21 720 L/kg;南海北部海域涠洲岛珊瑚对海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的富集程度为高度富集^[19,35]。而南海贝壳对²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的富集程度为中度富集^[28],与石垣岛珊瑚对于海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的富集程度(K_d 值为 490 L/kg)相似^[35],低于南海北部海域涠洲岛珊瑚²³⁹⁺²⁴⁰Pu 富集程度 1~2 个量级。由于珊瑚的生长受到复杂海洋环境条件的影响,因此,为何涠洲岛珊瑚较石垣岛珊瑚中 K_d 值相对较高,仍需要进一步的研究。

3.3 海水柱样中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的变化趋势

3.3.1 海水柱样中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 垂向分布的变化趋势

目前,南海北部海域海水柱样中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的垂向变化研究还比较少,仅在 SEATS 站取了 2 个代表性水柱样品(SEATS I 和 SEATS II)^[17]。SEATS 站(the South East Asian Time-series Study; 18°N, 116°E)作为南海北部海域热带寡营养盐海区的代表站位,也是唯一一个位于低纬度陆架边缘海域的时间序列站。SEATS 站

的设立主要是研究南海连续长时间尺度上(几个月到几十年时间)碳和其他生源要素生物地球化学循环的过程和机理^[36]。SEATSI 柱样 $^{239+240}\text{Pu}$ 浓度随着深度(0~300 m)呈现递增趋势。SEATSII 柱样 $^{239+240}\text{Pu}$ 浓度随着深度呈现先增大后减小的趋势, SEATSII 柱样中 $^{239+240}\text{Pu}$ 浓度之所以在 500 m 深度(图 3, 五角星)呈现出峰值[(15.69 ± 0.78) mBq/m³], 是因为 $^{239+240}\text{Pu}$ 在海水中易被悬浮颗粒物所吸附并下沉, 在一定海水深度处因悬浮颗粒物被降解而释放, 因此深层海水中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的浓度一般高于表层海水的^[9, 33], 并在更深层海水层进一步降低。

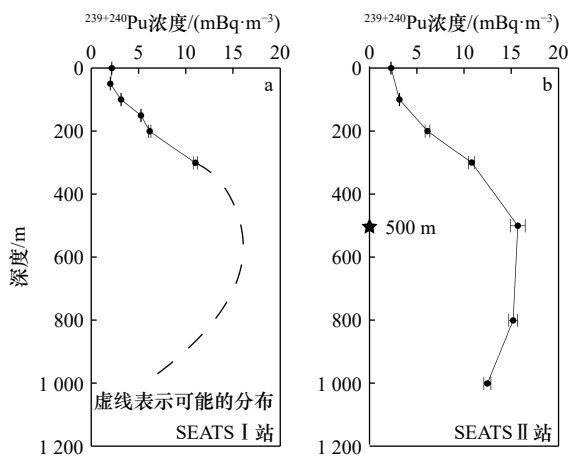


图 3 海水柱样中 $^{239+240}\text{Pu}$ 浓度的垂向分布

Fig. 3 Vertical distribution of $^{239+240}\text{Pu}$ concentration in seawater column samples

水柱中 $^{239+240}\text{Pu}$ 累积通量可以进一步说明溶解态和非溶解态(颗粒态)中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的去除效率和横向传输形式。水柱中的去除效率在很大程度上与水深和悬浮颗粒物的浓度有关^[17]。根据公式(4)计算表明 SEATSII 水柱中 $^{239+240}\text{Pu}$ 累积通量为(11.7 ± 0.4) Bq/m²(1 000 m 以浅); 由于该水柱中 $^{239+240}\text{Pu}$ 分布并非完整分布, 所以根据推算 SEATS 站位整个水柱中 $^{239+240}\text{Pu}$ 累积通量为 29 Bq/m², 这与北半球 10°~20°N 纬度带内的推荐值(22 Bq/m²)非常接近^[6, 17]。

$$I = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^N (C_{i+1} + C_i)(d_{i+1} - d_i) + 2C_1 d_1 + C_N (d_N - d_{N-1}) \right\}, \quad (4)$$

式中: I 是水柱中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的总量(Bq/m²), N 是采样深度的数量, C_i 是深度 i 处海水中的 $^{239+240}\text{Pu}$ 浓度(Bq/m³), d_i 是海水的第 i 个采样深度(m), d_b 是到底部的总深度(m)。

再者, 根据端元模型可知, 南海北部海域 SEATSI 水柱 PPG 的 $^{239+240}\text{Pu}$ 贡献平均值为 71%, SEATSII 水柱 PPG 的 $^{239+240}\text{Pu}$ 贡献平均值为 50%。这说明黑潮携

带的 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$ 已经入侵到南海北部, 并向深层传输。对于 SEATSII 水柱来说随着水深从 1 000 m 增加到 3 840 m(实际海水深度), PPG 来源的 $^{239+240}\text{Pu}$ 的有相对减少的趋势, 这说明浅海水层受到黑潮入侵与混合作用较强^[17]。

3.3.2 海水柱样中 $^{239+240}\text{Pu}$ 迁移速率的变化趋势

对于南海北部海域 SEATSII 水柱中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的分布和扩散问题, 可以利用海水平流-扩散方程模型进行研究。为了便于理解海水柱样中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的迁移规律与不同参数之间的关联, 本文给出了原始文献^[26]中的模型, 如下式所示:

$$C(z, t) = I_1 \frac{1}{2\sqrt{\pi D_1 t}} \left\{ e^{-\frac{(z+v_1 t)^2}{4D_1 t}} + e^{-\frac{(z-v_1 t)^2}{4D_1 t}} \right\} + (I_0 - I_1) \frac{1}{2\sqrt{\pi D_2 t}} \left\{ e^{-\frac{(L-z+v_2 t)^2}{4D_2 t}} + e^{-\frac{(L-z-v_2 t)^2}{4D_2 t}} \right\}. \quad (5)$$

海底沉积物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的再悬浮也可以被视为扩散源^[26]。方程中 D_1 (m²/a) 是 $^{239+240}\text{Pu}$ 从表面海水扩散的常数, D_2 (m²/a) 是 $^{239+240}\text{Pu}$ 从底部海水扩散的常数。 v_1 (m/a) 是 $^{239+240}\text{Pu}$ 从上部海水向底部海水平均的垂向迁移速率, v_2 (m/a) 是 $^{239+240}\text{Pu}$ 从底部海水向上层海水平均的垂向传输速率, L (m) 表示表层沉积物的水深, I_0 为海水柱中总 $^{239+240}\text{Pu}$ 累积通量, I_1 表示从表层海水扩散的 $^{239+240}\text{Pu}$ 累积通量, $(I_0 - I_1)$ 表示从底层海水扩散的 $^{239+240}\text{Pu}$ 累积通量。初始条件为 $t = 0$ 和 $C = 0$ 。需要说明的是由于水柱中 $^{239+240}\text{Pu}$ 扩散迁移的机制不能从分子水平上得到, 因此, 模型中的扩散系数需要大量的实测数据(即海水分层间隔更小)才能更准确地获得拟合结果^[26]。

根据两端元模型 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$ 的 v_1 平均值为(12 ± 1) m/a, 高于 GF 中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的 9.84 m/a, 表明 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$ 比 GF 中的 $^{239+240}\text{Pu}$ 更容易输送到底层海水。 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$ 的 D_1 平均值为(980 ± 184) m²/a, 与 GF 的 $^{239+240}\text{Pu}$ 相似[(680 ± 227) m²/a], 推测 $^{239+240}\text{Pu}$ 在海水中的扩散可能主要由溶解态决定。需要说明的是尽管海水平流-扩散方程模型进行了许多假设来简化计算, 但拟合参数 D 和 v 在一定程度上仍然可以初步地反映 $^{239+240}\text{Pu}$ 核素在水柱中传输的物理化学(例如温度、盐度、pH 和溶解氧等)性质^[26]。

虽然文献^[26]中给出了 v_1 -PPG 和 v_1 -GF 的数据, 但是原文并未说明其与水柱中 $^{239+240}\text{Pu}$ 最大浓度深度之间的相关关系。对于 $^{239+240}\text{Pu}$ 的垂向迁移研究, 本研究首次发现 GF- $^{239+240}\text{Pu}$ 或者 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$ 与水柱中 $^{239+240}\text{Pu}$ 最大值深度($^{239+240}\text{Pu}$ 浓度峰值)呈现出显著正相关的线性关系(表 2 和图 4); 这种线性关系与 $^{239+240}\text{Pu}$ 的来源无关。

表2 海水柱样中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的扩散速率
Table 2 Diffusion rate of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in seawater column samples

序号	海域	柱样名称	v_1 -PPG/($m \cdot a^{-1}$)	R^2	v_1 -GF/($m \cdot a^{-1}$)	R^2	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu峰值深度/m	参考文献
1	赤道海域	AQ-7	9 ± 0	0.99	8 ± 1	0.90	600	文献[26, 37]
2	南太平洋	AQ-13	14 ± 2	0.92	8 ± 1	0.66	300	文献[26, 37]
3	西北太平洋	DR-10	8 ± 1	0.78	7 ± 1	0.78	598	文献[26, 38]
4	白令海	DR-13	8 ± 1	0.66	9 ± 1	0.75	405	文献[26, 38]
5	南澳大利亚海盆	PA-4	15 ± 1	0.80	13 ± 1	0.90	1 000	文献[26, 39]
6	珀斯海盆	PA-5	15 ± 1	0.81	13 ± 1	0.89	1 000	文献[26, 39]
7	西澳大利亚海盆	PA-7	8 ± 1	0.65	6 ± 1	0.63	200	文献[26, 39]
8	安达曼海	PA-9	5 ± 1	0.63	5 ± 0	0.80	400	文献[26, 39]
9	孟加拉湾	PA-10	5 ± 1	0.49	5 ± 1	0.58	200	文献[26, 39]
10	南海北部海域	SEATSII	12 ± 1	0.92	9.84	0.91	500	文献[17, 26]

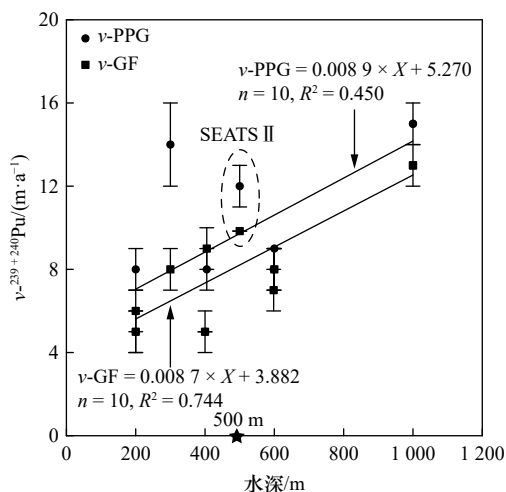


图4 海水柱样中不同来源²³⁹⁺²⁴⁰Pu扩散速率的比较
Fig. 4 Comparison of diffusion rates of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu from different sources in seawater column samples

同时, 这表明²³⁹⁺²⁴⁰Pu浓度峰值越大, 水柱中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的扩散速率也相应增大。这些水柱随机采集于赤道海域、南太平洋、西北太平洋、白令海、南澳大利亚海盆、珀斯海盆、西澳大利亚海盆、安达曼海、孟加拉湾以及南海北部海域, 这也说明水柱中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的垂向迁移与采样的地理位置无关。对于南海北部海域SEATSII站位水柱中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的扩散速率出现了偏离的现象(图4椭圆虚线), 这是因为SEATSII站位水柱中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的累积通量并不是完整剖面的, 在利用模型拟合时, 得到的 v -²³⁹⁺²⁴⁰Pu不能代表整个水柱的数据, 因此计算出水柱中的 v -²³⁹⁺²⁴⁰Pu的数据“偏大”。另外, 对于平面空间方向上²³⁹⁺²⁴⁰Pu的远距离迁移研究表明, 来自PPG-²³⁹⁺²⁴⁰Pu通过南海贯穿流到达南海南部(南

沙群岛)海域[26, 40], 通过印尼贯穿流到达东印度洋海域[39]。

需要说明的是, 南海SEATSII站位水柱中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的扩散速率出现的偏离的现象, 并非扩散模型的不适用, 而是因为水柱中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的剖面不完整导致累积通量的计算值并非真实值, 在模型的拟合中出现了一定的不显著或者偏离。这也说明水柱中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的扩散模型与水柱的取样位置无关, 而与²³⁹⁺²⁴⁰Pu浓度峰和累积通量相关。

3.4 表层沉积物中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的变化趋势

3.4.1 表层沉积物中²³⁹⁺²⁴⁰Pu与²⁴⁰Pu/²³⁹Pu的关系

南海北部海域表层沉积物中²³⁹⁺²⁴⁰Pu比活度的范围是(0.002 ± 0.002) mBq/g到(1.847 ± 0.327) mBq/g (n = 176, 图5黑色圆点), ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu原子比值的范围

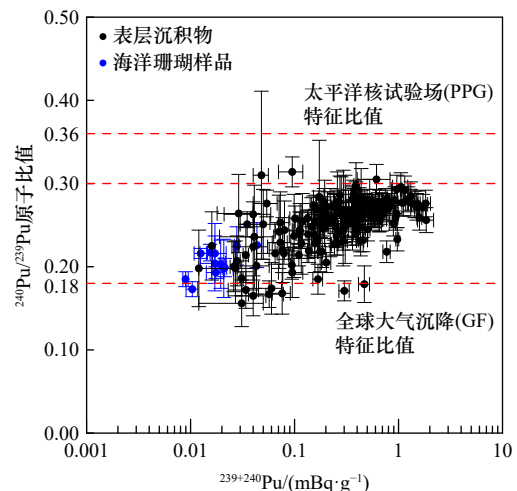


图5 南海北部海域表层沉积物中²³⁹⁺²⁴⁰Pu与²⁴⁰Pu/²³⁹Pu

Fig. 5 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu and ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu in surface sediments of the northern South China Sea

是 0.158 ± 0.028 到 0.314 ± 0.018 ($n = 176$)。南海北部涠洲岛珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度的范围是 (8.95 ± 0.53) mBq/g 到 (43.44 ± 4.95) mBq/g ($n = 12$)， $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值的范围是 0.173 ± 0.009 到 0.226 ± 0.027 ($n = 12$, 图 5 蓝色圆点)。根据两端元模型(图 5 红色虚线, PPG 特征 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值为 $0.30 \sim 0.36$, GF 特征 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值为 0.18) 计算可知, 表层沉积物中来自于 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$ 的平均比率是 55.3%, 珊瑚中来自于 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$ 的平均比率是 19.1%; 这定量说明来自于 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$ 已经通过北赤道流和黑潮入侵的到南海北部海域。南海北部涠洲岛海域珊瑚中, 来自于 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$ 比例要小于表层沉积物中的, 这是受到地理位置的影响。需要说明的是, 暂时无法利用两端元模型说明表层样品中是否混有来自于日本福岛核事故 $^{239+240}\text{Pu}$ 的输入。因此, 对于日本福岛核事故核废水排海的影响, 世界各国应该持续的关注。

黑潮发源于吕宋海峡以东的菲律宾和中国台湾省的东部海域, 是北太平洋的西部边界流, 其主要通过吕宋海峡中部巴林塘海峡向西北进入南海^[5]。黑潮入侵南海的形式主要有 3 种情况: 分支(发生的概率为 44.8%)、跨越(39.5%)和流套(15.7%)^[5]。同时, 南海北部海域还受到广东沿岸流, 南海暖流、北部湾环流等的影响。由于受到雷州半岛和海南岛的阻隔, 南海东北部海域与北部湾海域仅有狭长的琼州海峡连接, 使得黑潮(携带有 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$)向西入侵北部湾海域的强度减弱^[11, 17, 22-25]。例如, 北部湾表层沉积物 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度的变化趋势表明, 从北部湾湾口以南顺时针的递减趋势与北部湾表层洋流相似^[25]。需要说明的是南海北部海域沉积物和珊瑚等大部分样品虽然受到黑潮海水入侵的影响, 但是个别样品或者区域暂时未检测出黑潮入侵携带的来自于 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$ 的信息。这是因为海水中的 $^{239+240}\text{Pu}$ 是非保守性的, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值能够指示黑潮入侵的结果, 但是不能指示黑

潮入侵变化的过程。

再者, 南海北部海域表层沉积物中 $^{239+240}\text{Pu}(x)$ 比活度与 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}(y)$ 原子比值存在一定程度的相关性(表 3), 这表明不同源头的 $^{239+240}\text{Pu}$ 在海洋中是一个长期混合过程; 但是不同局部海域相关性存在差异, 这表明 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$ 来源的比例存在差异, 南海北部海域从东到西 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$ 来源比例呈现减小的趋势; 例如, 韩江口近岸海域为 58.2%, 珠江口近岸海域为 56.2%, 北部湾海域为 44.1%。具体表现为, 早先研究发现局部海域 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}(y)$ 原子比值的倒数与 $^{239+240}\text{Pu}(x)$ 比活度呈现负相关关系(表 3); 最近的研究表明整体海域 $^{239+240}\text{Pu}(x)$ 比活度的对数与 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}(y)$ 原子比值呈现正相关关系, 例如, 样品数在增大, 从 91 个到 169 个再到 181 个。 $^{239+240}\text{Pu}(x)$ 比活度与 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}(y)$ 原子比值的相关性新的变化主要表现在 2 个方面: 第一, 在相关性正负性出现理论反转, 这与先前的研究显著不同; 第二, 在不同样品类别中(沉积物和珊瑚样品), 两者正相关关系依然存在。

3.4.2 表层沉积物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 与有机质及粒度的关系

表层沉积物的有机质含量或粒度与 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度也存在一定的相关性, 但是两者相关性的类型不同(表 4)。需要说明的是沉积物粒度的测试主要利用激光粒度仪, 有机质含量测定利用烧失量法。首先, 利用谢帕德三角图给出表层沉积物粒度的分布(图 6, $n = 73$), 谢帕德三角图分类是美国斯克里普斯海洋研究所 Shepard 教授于 1954 年提出^[42], 该分类法以砂、粉砂和黏土为三角图解的 3 个端元^[42-43], 各端元的平均值分别为 30%、55% 和 15%。南海北部海域沉积物组成又可分为黏土质砂, 砂质黏土和粉砂质黏土 3 个部分。砂质黏土和粉砂质黏土占比为 70%, 这两部分组成对于 $^{239+240}\text{Pu}$ 的吸附是有利的。

海洋环境中 $^{239+240}\text{Pu}$ 具有一定的颗粒性, 被悬浮颗粒物吸附后而沉积到海底。沉积物粒度($0 \sim 180 \mu\text{m}$)-

表 3 南海北部表层沉积物中 $^{239+240}\text{Pu}(x)$ 与 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}(y)$ 相关关系

Table 3 The correlation between $^{239+240}\text{Pu}(x)$ and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}(y)$ in surface sediments of the northern South China Sea

序号	拟合方程	n	R	样品类型	相关性	参考文献
1	$y = -0.0021 \times (1/x) + 0.269$	25	-0.854	沉积物	负相关	文献[21]
2	$y = -0.0022 \times (1/x) + 0.271$	44	-0.705	沉积物	负相关	文献[23]
3	$y = -0.00124 \times (1/x) + 0.249$	36	-0.536	沉积物	负相关	文献[25]
4	$Y = 0.0184 \times \lg(x) + 0.275$	91	0.599	沉积物	正相关	文献[41]
5	$Y = 0.0347 \times \lg(x) + 0.238$	175	0.439	沉积物	正相关	本研究
6	$Y = 0.0402 \times \lg(x) + 0.233$	187	0.486	沉积物+珊瑚	正相关	本研究

表4 粒度或有机质与²³⁹⁺²⁴⁰Pu比活度的相关性分析
Table 4 The correlation between particle size or organic matter and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu

序号	项目	区间	拟合方程	<i>n</i>	<i>R</i>	相关性
1	粒度- ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	0~20 μm	$y = -0.013x + 0.388$	47	-0.281	负相关
2	粒度- ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	20~30 μm	$y = -0.038x + 1.303$	9	-0.904	负相关
3	粒度- ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	40~180 μm	$y = -0.0005x + 0.185$	8	-0.445	负相关
4	有机质- ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	0~1%	$y = 0.173x + 0.107$	21	0.400	正相关
5	有机质- ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	1~10%	$y = 0.050x - 0.029$	45	0.644	正相关
6	有机质- ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	10~20%	$y = 0.014x - 0.100$	3	0.954	正相关

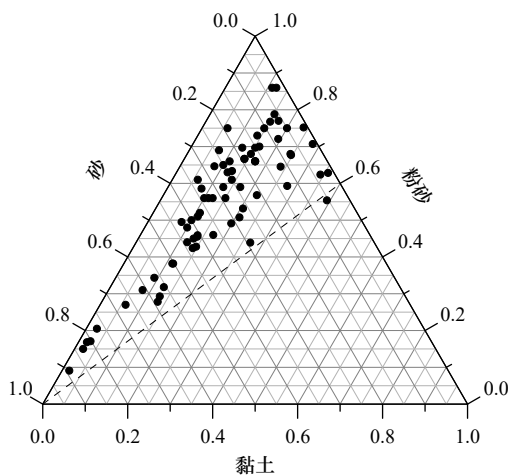


图6 南海北部海域表层沉积物中粒度分布
Fig. 6 Particle size distribution in surface sediments of the northern South China Sea

²³⁹⁺²⁴⁰Pu比活度存在负相关性。表层沉积物粒度越大比表面积越小, 吸附²³⁹⁺²⁴⁰Pu的能力越小, 两者之间负相关性越显著。然而, 沉积物黏土-²³⁹⁺²⁴⁰Pu比活度却呈现正相关性, $^{239+240}\text{Pu}(\text{mBq/g}) = 0.0068 \times \text{黏土} + 0.1146$ ($n = 17, R = 0.674$)^[24]。整体上, 南海北部海域表层沉积物粒度与²³⁹⁺²⁴⁰Pu比活度相关性具有分段性质, 不同粒度区间负相关性存在显著差异(表4)。表层沉积物的粒度主要分布在0~20 μm区间, 显著负相关性在20~30 μm区间($R = -0.904$)。

其次, 南海北部海域表层沉积物中有机质-²³⁹⁺²⁴⁰Pu比活度存在显著正相关性(表4, 数据来源表1文献[10-11, 14-29])。表层沉积物中有机质含量平均值为4.25% ($n = 69$), 这表明表层沉积物中有机质含量较低。然而, 实际上沉积物中有机质含量越多, 有机质对于²³⁹⁺²⁴⁰Pu的吸附能力越强, 两者之间的正相关性越显著(表4)。整体上, 南海北部海域表层沉积物有机质含量与²³⁹⁺²⁴⁰Pu比活度相关性也具有分段性质, 不同有机质区间相关性存在显著差异(表3)。表层沉

积物的有机质含量主要分布在1%~10%区间, 显著正相关性在10%~20%区间($R = 0.954$)。

3.5 柱样沉积物中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的变化趋势

3.5.1 柱样沉积物中²³⁹⁺²⁴⁰Pu垂向分布的变化趋势

柱样沉积物中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的垂向分布主要有4种类型: 无峰分布、伪单峰分布, 典型单峰分布以及多峰分布^[41]。其中, 伪单峰分布多在冲绳海槽深水区有所发现。目前, 南海北部海域SN₂柱样、A8柱样和PA-11柱样这三根柱样²³⁹⁺²⁴⁰Pu的垂向分布(图7)分别为多峰分布、单峰分布和无峰分布^[10, 20-21], 这些分布类型在东海、黄海和渤海也有类似发现^[44-45]。

柱样沉积物中²³⁹⁺²⁴⁰Pu累积通量的大小, 不仅与²³⁹⁺²⁴⁰Pu来源差异的影响有关, 也与柱样的地理位置相关。柱样中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的累积通量可以根据下式计算^[44]:

$$I = \sum_{i=1}^n A_i \times B_i \times C_i \quad (6)$$

式中: I 是采样站点点的²³⁹⁺²⁴⁰Pu核素的累积通量(Bq/m^2); i 为层序号; n 为分样的层数; A_i 为第 i 采样层的沉积物容重(kg/m^3); B_i 为第 i 采样层的厚度(m); C_i 为第 i 采样层中²³⁹⁺²⁴⁰Pu核素的比活度(mBq/g)。

比较可知这三根柱样中²³⁹⁺²⁴⁰Pu累积通量可知: PA-11 ($3.75 \pm 0.29 \text{ Bq/m}^2$) < SN₂ (约 70 Bq/m^2) < A8 ($365.6 \pm 3.0 \text{ Bq/m}^2$)。根据两端元模型计算出来自于PPG-²³⁹⁺²⁴⁰Pu的比例分别为30%(南海海盆)、0%~5%(三娘湾)和33%~52%(珠江口)。假设黑潮入侵南海仅通过吕宋海峡, 并且黑潮余流入侵北部湾仅通过琼州海峡, 那么黑潮携带的PPG-²³⁹⁺²⁴⁰Pu对各个柱样的影响存在差异。再者A8柱样位于珠江口近岸海域, 受到珠江口陆海径流及沉积的影响, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu的累积通量显著增大, 高于20°~30°N全球大气沉降的推荐值(40 Bq/m^2)^[21]。SN₂位于三娘湾近岸海域, 受到雷州半岛和海南岛的阻隔, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu的累积通量受到陆源的影响^[10]。而PA-

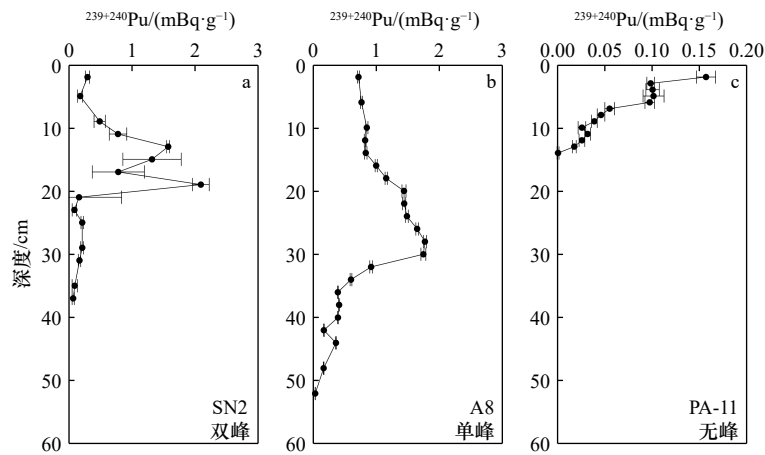


图7 南部北部海域柱样沉积物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度的垂向分布

Fig. 7 Vertical distribution of $^{239+240}\text{Pu}$ in sediment cores from the northern South China Sea

11 位于南海海盆深水区, 远离陆源物质悬浮颗粒性较少, 并且南海北部海域属于寡营养盐区, 初级生产力也较低, 这些因素显著降低 $^{239+240}\text{Pu}$ 的累积通量^[20]。再者, 南海南部海域(南沙群岛)沉积物柱样中 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$ 比例平均值为 11.3%^[39], 较南部北部海域 PA-11 柱样 PPG- $^{239+240}\text{Pu}$ 比例(30%)更低。

3.5.2 柱样沉积物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 时标沉积速率的变化趋势

对于完整柱样沉积物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的静态研究, 可以根据 $^{239+240}\text{Pu}$ 的垂向分布特征计算出沉积速率; 对于完整柱样中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的动态研究, 可以利用一维对流扩散方程(CDE模型)计算出最大“表观对流速率”。这是基于海洋沉积物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 存在两种形式的假设, 一种是相对的不可交换态, 另外一种是相对的可交换态。一维对流扩散的物理过程是CDE模型已经被初步应用到海洋沉积物中可交换态 $^{239+240}\text{Pu}$ 的扩散研究中。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - \lambda C. \quad (7)$$

式中: $C(z, t)$ 表示 $^{239+240}\text{Pu}$ 在深度 $z(\text{cm})$ 内的体积活性浓度(mBq/cm^3); $v(\text{cm}/\text{a})$ 表示是反映 $^{239+240}\text{Pu}$ 与孔隙水对流的表观对流速率; $D(\text{cm}^2/\text{a})$ 是表观扩散系数, 它是溶质分子扩散和流体动力学分散结合为一个常数; $\lambda(\text{a}^{-1})$ 是放射性核素的衰变常数。对于 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu , 它们在沉积柱样中的衰变可以忽略不计, 可以省略 λC 项^[26]。

假设在半无限时空($z, t > 0$)边界条件下, 在 $t = 0$ 时脉冲状输入 J_0 和 $C(z, t) = 0$, 方程中 J_0 是最初沉积在海洋沉积物柱样中 $^{239+240}\text{Pu}$ 核素的蓄积总量(Bq/m^2), 可以通过测量 $^{239+240}\text{Pu}$ 在沉积物柱样中的垂向分布来计算。

$$C(z, t) = C_0 \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-(z-vt)^2/4Dt}. \quad (8)$$

目前, 本研究中柱样沉积物主要来自于南海、东海和黄海以及阿拉伯海, 样品的取样位置具有随机性。水深变化范围 $10 \sim 4988 \text{ m}$ 不等。以 1963 ± 1 时标计算的沉积速率($v, \text{cm}/\text{a}$)的范围在 0 到 $4.05 \text{ cm}/\text{a}$ 。为了理论上计算方便在利用CDE模型(8)时, 同时假设柱样中可交换态的 $^{239+240}\text{Pu}$ 占据100%, 此时计算出 $^{239+240}\text{Pu}$ 的表观对流速率为最大表观对流速率。对应计算出 $^{239+240}\text{Pu}$ 的最大表观对流速率($v, \text{cm}/\text{a}$)的范围在 $(0.00 \pm 0.01) \text{ cm}/\text{a}$ 到 $(2.22 \pm 0.09) \text{ cm}/\text{a}$ 。虽然这两个速率的单位(cm/a)是相同的, 但是这两个量的物理意义完全不同。沉积速率的最大值出现在东海长江口海域的SC18柱样^[46], $^{239+240}\text{Pu}$ 在柱样中分布得较深(231 cm), 这是因为长江口海域是泥沙沉积高通量区, 沉积速率受到陆源物质输入的影响, 以 $^{239+240}\text{Pu}$ 为时标(1963 ± 1)计算的沉积速率也相应增大。此时, SC18柱样中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的沉积速率大于 $^{239+240}\text{Pu}$ 的表观对流速率。沉积速率的最小值出现在南海的PA-1和PA-11柱样, 这2根柱样属于典型的无峰分布, 柱样位置所处的水深较深分别为4988 m和4234 m^[20]。相应地, $^{239+240}\text{Pu}$ 在柱样中分布得也较浅, 最大埋藏深度分别为6 cm和14 cm。此时, PA-1或PA-11柱样中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的沉积速率与 $^{239+240}\text{Pu}$ 的最大表观对流速率在数值上相当。

根据文献^[27, 47-53]统计发现, 在海洋沉积环境中同一根柱样 $^{239+240}\text{Pu}$ 的沉积速率在数值上通常要大于等于 $^{239+240}\text{Pu}$ 的最大表观对流速率; 这说明 $^{239+240}\text{Pu}$ 在海洋沉积物柱样中的扩散对于 $^{239+240}\text{Pu}$ 在柱样中垂向分布的影响或者沉积速率的影响可以忽略。因此, 可交换态 $^{239+240}\text{Pu}$ 在沉积物中的迁移不会影响柱样中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的垂向分布。同时, 本研究首次归纳出海洋沉

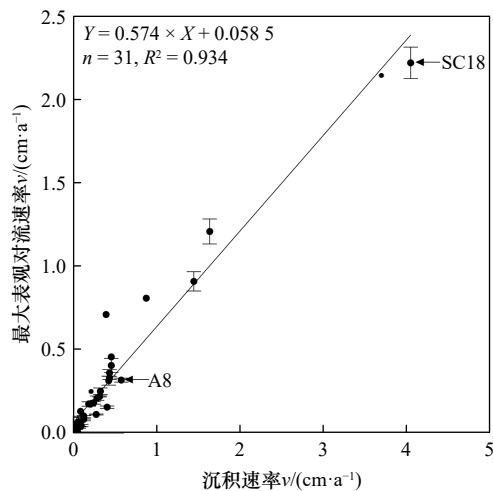


图8 柱样沉积物中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的沉积速率与最大表观对流速率比较

Fig. 8 Comparison of sedimentation rate and apparent diffusion rate of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in sediment cores

积柱样中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的沉积速率与²³⁹⁺²⁴⁰Pu的最大表观对流速率呈现出显著正相关的线性关系(图8),这意味着²³⁹⁺²⁴⁰Pu峰值位置在柱样中越深,其对应的沉积速率与最大表观对流速率在数值上同步相应增大。因此,沉积柱样中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的对流扩散不改变²³⁹⁺²⁴⁰Pu在柱样中的分布特征。在未来柱样²³⁹⁺²⁴⁰Pu的研究中,可以仅仅考虑主要以²³⁹⁺²⁴⁰Pu为时标的沉积速率,而无需再考虑所谓的最大“表观对流速率”。这也为南海北部海域未来沉积物柱样中²³⁹⁺²⁴⁰Pu沉积速率的研究提供理论参考。

4 结论与展望

(1)南海北部海域表层海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu浓度范围:(0.008 3 ± 0.002 6) mBq/m³到(54.02±5.55) mBq/m³,海

参考文献:

- [1] Zheng Jian, Tagami K, Watanabe Y, et al. Isotopic evidence of plutonium release into the environment from the Fukushima DNPP accident[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2(1): 304.
- [2] 杨国胜, 胡珺, 郑建. 福岛核事故对日本环境和食品安全的影响[J]. *国际放射医学核医学杂志*, 2019, 43(2): 99–105.
Yang Guosheng, Hu Jun, Zheng Jian. Environmental impact and food safety in Japan after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident[J]. *International Journal of Radiation Medicine and Nuclear Medicine*, 2019, 43(2): 99–105.
- [3] Zheng Jian, Tagami K, Uchida S. Release of plutonium isotopes into the environment from the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident: what is known and what needs to be known[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(17): 9584–9595.
- [4] Steinhauser G, Brandl A, Johnson T E. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: a review of the environmental impacts[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470–471: 800–817.
- [5] Nan Feng, Xue Huijie, Yu Fei. Kuroshio intrusion into the South China Sea: a review[J]. *Progress in Oceanography*, 2015, 137: 314–333.
- [6] UNSCEAR. Sources and effects of ionizing radiation[R]. New York: United Nations, 2000.
- [7] Aarkrog A. Input of anthropogenic radionuclides into the world ocean[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2003, 50(17/21): 2597–2606.
- [8] Hamilton T F. Linking legacies of the cold war to arrival of anthropogenic radionuclides in the oceans through the 20th century[R]. Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, 2005: 23–78.

水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的浓度呈现指数递减的变化趋势。²⁴⁰Pu/²³⁹Pu原子比值在0.184 ± 0.017到0.353 ± 0.168,主要来源全球大气沉降(GF)和太平洋核试验场(PPG)。典型水柱中²³⁹⁺²⁴⁰Pu浓度随着深度呈现先增大后减小的变化趋势,并且首次发现水柱中²³⁹⁺²⁴⁰Pu浓度峰值与对应深度呈现正相关的线性关系。

(2)南海北部海域中表层沉积物²³⁹⁺²⁴⁰Pu比活度范围:(0.002 ± 0.002) mBq/g到(1.847 ± 0.327) mBq/g,²⁴⁰Pu/²³⁹Pu原子比值的范围:0.158 ± 0.028到0.314 ± 0.018。表层沉积物²³⁹⁺²⁴⁰Pu比活度的对数与²⁴⁰Pu/²³⁹Pu原子比值呈现正相关的线性关系。

(3)南海北部海域表层沉积物有机质含量或粒度与²³⁹⁺²⁴⁰Pu比活度相关性具有分段性质,分别呈现正相关性和负相关性。

(4)南海北部海域²³⁹⁺²⁴⁰Pu柱样垂向分布主要呈现:多峰分布、单峰分布和无峰分布。柱样²³⁹⁺²⁴⁰Pu的沉积速率在数值上通常要大于等于可交换态²³⁹⁺²⁴⁰Pu的最大表观对流速率,并且完整柱样中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的沉积速率与最大表观对流速率呈现显著正相关的线性关系,可交换态²³⁹⁺²⁴⁰Pu在海洋沉积物柱样中的对流与扩散对于²³⁹⁺²⁴⁰Pu在柱样中垂向分布的影响可以完全忽略。

(5)中国以及沿太平洋国家,对于日本福岛核事故排放的放射性核素(例如¹⁴C、⁷⁹Se、⁹⁹Tc、¹²⁹I和²³⁹⁺²⁴⁰Pu等)的污染应该持续的关注与研究。

致谢: 感谢兰州大学核科学与技术学院侯小琳教授和中国核动力研究设计院梁帮宏副研究员的支持,同时也特别感谢南京大学潘少明教授,广西师范大学沈洪涛教授,中山大学地球科学与工程学院孙晓明教授以及中国疾病预防控制中心吉艳琴研究员的支持。

- [9] 李思璇, 黄雯娜, 许宏, 等. 西北太平洋表层海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度及²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 同位素比[J]. *原子能科学技术*, 2021, 55(4): 751–760.
Li Sixuan, Huang Wenna, Xu Hong, et al. ²³⁹⁺²⁴⁰Pu concentration and ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu isotopic ratio in surface seawater of Northwest Pacific[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2021, 55(4): 751–760.
- [10] Guan Yongjing, Sun Shuyue, Sun Shaohan, et al. Distribution and sources of plutonium along the coast of Guangxi, China[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2018, 437: 61–65.
- [11] Chen Jisheng, Wang Cui, Wu Junwen, et al. Plutonium in sediments of the Eastern Guangdong coast-its sources and their contribution[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 193: 115222.
- [12] 黄亚楠. 中国沿海省份环境中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的来源与含量水平[J]. *中山大学学报(自然科学版)(中英文)*, 2023, 62(2): 113–122.
Huang Yanan. The source and level of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in the environment of coastal provinces in China[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2023, 62(2): 113–122.
- [13] Tighe C, Castrillejo M, Christl M, et al. Local and global trace plutonium contributions in fast breeder legacy soils[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1381.
- [14] 王中良, 山田正俊, 郑建. 钚同位素法示踪中国领海核爆散落物钚的主要来源与迁移途径[J]. *地球与环境*, 2007, 35(4): 289–296.
Wang Zhongliang, Yamada M, Zheng Jian. Sources and transport route of plutonium in the China's Seas[J]. *Earth and Environment*, 2007, 35(4): 289–296.
- [15] 谢骏箭. 我国南海近岸核电站附近海域环境中 Pu 的测定及含量水平研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2016.
Xie Junjian. The study of measurement and concentration of the Pu in the marine environment near the nuclear power plant of South China Sea[D]. Hengyang: University of South China, 2016.
- [16] Wu Junwen. Sources and scavenging of plutonium in the East China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 135: 808–818.
- [17] Wu Junwen, Dai Minhan, Xu Yi, et al. Sources and accumulation of plutonium in a large Western Pacific marginal sea: the South China Sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 610–611: 200–211.
- [18] 詹宪钰. 涠洲岛珊瑚骨骼中钚含量测定[D]. 南宁: 广西大学, 2019.
Zhan Xianyu. Determination of Plutonium in coral skeleton near Weizhou island[D]. Nanning: Guangxi University, 2019.
- [19] Guan Yongjing, Mai Jingyu, Wang Huijuan, et al. Plutonium isotopes and radionuclides in corals around Weizhou land in Beibu Gulf, China[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2021, 176: 109873.
- [20] Dong Wei, Zheng Jian, Guo Qiuju, et al. Characterization of plutonium in deep-sea sediments of the Sulu and south China seas[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2010, 101(8): 622–629.
- [21] Wu Junwen, Zheng Jian, Dai Minhan, et al. Isotopic composition and distribution of Plutonium in northern south China sea sediments revealed continuous release and transport of Pu from the Marshall islands[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(6): 3136–3144.
- [22] Wang Ruirui, Fu Yao, Lei Ling, et al. Distribution and source identification of Pu in river basins in southern China[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(27): 22646–22654.
- [23] Wang Ruirui, Lei Ling, Li Gang, et al. Identification of the distribution and sources of Pu in the northern south China sea: influences of provenance and scavenging[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2019, 3(12): 2684–2694.
- [24] Zhang Mengting, Qiao Jixin, Zhang Weichao, et al. Plutonium isotopes in the northwestern South China Sea: level, distribution, source and deposition[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 298: 118846.
- [25] Guan Yongjing, He Hua, Fan Kaidi, et al. Spatial distribution, source identification, and transportation paths of plutonium in the Beibu Gulf, South China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024, 199: 115972.
- [26] Wei Xiaomin, Zhang Ruihan, Zhu Jianjun, et al. Spatial distribution and modelling of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in the sediments and seawater columns of the South China Sea and Indian Ocean[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 343: 123244.
- [27] Guan Yongjing, Lai Jianhui, Zhang Ruihan, et al. Modeling the migration characteristics and identifying the sources of ²³⁷Np and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in seawater and sediments in the South China Sea and the Indian Ocean[J]. *Environmental Science and Technology*, 2025, 59(16): 8231–8243.
- [28] Huang Yanan, Chamizo E, Tenorio R G, et al. Presence of ²³⁶U, ²³⁷Np and ^{239, 240}Pu in shells from the coast of the south of China[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2024, 278: 107490.
- [29] Li Sixuan, Ni Youyi, Guo Qiuju. Plutonium in the coastal seawater around Chinese nuclear power plants: sources, distribution, and environmental implications[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024, 207: 116882.
- [30] Buesseler K O. The isotopic signature of fallout plutonium in the North Pacific[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1997, 36(1): 69–83.
- [31] Kelley J M, Bond L A, Beasley T M. Global distribution of Pu isotopes and ²³⁷Np[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 237–238: 483–500.
- [32] Lindahl P, Lee S H, Worsfold P, et al. Plutonium isotopes as tracers for ocean processes: a review[J]. *Marine Environmental Research*, 2010, 69(2): 73–84.
- [33] Lee S H, Gastaud J, Povinec P P, et al. Distribution of plutonium and americium in the marginal seas of the northwest Pacific Ocean[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2003, 50(17–21): 2727–2750.

- [34] Xie Tengxiang, Dai Minhan, Hamzah F, et al. Sources and transport of plutonium in the Indo-Pacific Intersection: implications for South China Sea freshwater transport into Indonesian Seas[J]. *Chemical Geology*, 2021, 580: 120367.
- [35] 林武辉, 张帆, 余克服, 等. 人工放射性核素在珊瑚岛礁系统中的富集与评估[J]. *地球科学进展*, 2023, 38(3): 286–295.
Lin Wuhui, Zhang Fan, Yu Kefu, et al. Assessment and enrichment of artificial radionuclides in coral reef ecosystems[J]. *Advances in Earth Science*, 2023, 38(3): 286–295.
- [36] Wong G T F, Ku T L, Mulholland M, et al. The South East Asian Time-series Study (SEATS) and the biogeochemistry of the South China Sea—an overview[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2007, 54(14/15): 1434–1447.
- [37] Yamada M, Zheng Jian. ²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu inventories and ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu atom ratios in the equatorial Pacific Ocean water column[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 430: 20–27.
- [38] Yamada M, Zheng Jian. ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu atom ratios in water columns from the North Pacific Ocean and Bering Sea: transport of Pacific Proving Grounds-derived Pu by ocean currents[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 718: 137362.
- [39] Yamada M, Zheng Jian. Distributions of ²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu concentrations and ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu atom ratios and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu inventories in a water column in the eastern Indian Ocean: transport of Pacific proving grounds-derived Pu via the Indonesian throughflow[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(20): 13849–13859.
- [40] 李学斌, 何胡晟, 彭安国, 等. 南沙海域沉积物²³⁹⁺²⁴⁰Pu和¹³⁷Cs的分布特征及环境意义[J]. *环境化学*, 2023, 42(12): 4229–4237.
Li Xuebin, He Husheng, Peng Anguo, et al. Distribution characteristics and environmental significance of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu and ¹³⁷Cs in sediments in Nansha sea area[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(12): 4229–4237.
- [41] Huang Yanan, Sun Xiaoming, Zhang Wei. Spatio-temporal distribution of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in sediments of the China sea and adjacent waters[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2022, 253–254: 107010.
- [42] Shepard F P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1954, 24(3): 151–158.
- [43] 倪玉根, 李建国, 刁龙. 海砂粒级划分标准和沉积物命名方法探讨[J]. *热带海洋学报*, 2021, 40(3): 143–151.
Ni Yugen, Li Jianguo, Xi Long. Discussion on grain-size grading scale and sediment classification for marine sand and gravel[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2021, 40(3): 143–151.
- [44] 黄亚楠. 中国渤、黄海柱样中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的分布与沉积通量[J]. *海洋环境科学*, 2022, 41(5): 723–730.
Huang Yanan. Vertical distributions and inventories of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in sediment cores of Bohai and Yellow Seas of China[J]. *Marine Environmental Science*, 2022, 41(5): 723–730.
- [45] 黄亚楠. 中国东部海域中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的来源与沉积过程研究[J]. *海洋学报*, 2022, 44(11): 77–87.
Huang Yanan. Source and sedimentary process of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in the eastern China seas[J]. *Haiyang Xuebao*, 2022, 44(11): 77–87.
- [46] Liu Zhiyong, Zheng Jian, Pan Shaoming, et al. Pu and ¹³⁷Cs in the Yangtze River Estuary sediments: distribution and source identification[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5): 1805–1811.
- [47] Zhang Rui, Wang Ruirui, Liu Zhiyong, et al. Distribution and transport of plutonium in the sediments of the Yangtze River estuary and the adjacent East China Sea[J]. *Applied Geochemistry*, 2020, 115: 104532.
- [48] Pan Shaoming, Tims S G, Liu Xuying, et al. ¹³⁷Cs, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu concentrations and the ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu atom ratio in a sediment core from the subaqueous delta of Yangtze River estuary[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2011, 102(10): 930–936.
- [49] Wang Jinlong, Baskaran M, Hou Xiaolin, et al. Historical changes in ²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu sources in sedimentary records in the East China Sea: implications for provenance and transportation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 466: 32–42.
- [50] Wang Zhongliang, Yamada M. Plutonium activities and ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu atom ratios in sediment cores from the East China Sea and Okinawa Trough: sources and inventories[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 233(3/4): 441–453.
- [51] Wang Jinlong, Du Jinzhou, Zheng Jian, et al. Plutonium in Southern Yellow Sea sediments and its implications for the quantification of oceanic-derived mercury and zinc[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115262.
- [52] Sun Jiang, Zhu Shaocong, Xing Shan, et al. Level, distribution and sources of Np, Pu and Am isotopes in Peter the Great Bay of Japan sea[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2024, 274: 107400.
- [53] Wu M M, Shi Y, Liu Z Y, et al. Provenance and sedimentation of Pu and ²³⁷Np in the northern Taiwan Strait suffering intensive land–ocean interaction[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 125420

Research on the sources and trends of $^{239+240}\text{Pu}$ in the northern South China Sea

Huang Yanan^{1,2}, Liu Zhiyong³, Guan Yongjing⁴

(1. School of Environment and Life sciences, Nanning Normal University, Nanning 530001, China; 2. School of Marine Sciences, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China; 3. School of Radiation Medicine and protection, Soochow University, Suzhou 215123, China; 4. School of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: This study compiled data on the $^{239+240}\text{Pu}$ concentration or specific ratio-activity, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio, and $^{239+240}\text{Pu}$ flux or inventory in seawater, corals, shells and sediment samples in the northern South China Sea. The $^{239+240}\text{Pu}$ sources and trends in surface seawater, water columns, surface sediments, and sediment cores in this area were presented. According to the two end member model, global fallout (GF) and the Pacific Proving Grounds (PPG) were currently the sources of $^{239+240}\text{Pu}$ in environmental samples investigated from the northern South China Sea. Meanwhile, according to the migration model, it was found for the first time that a positive linear relationship between the water depth corresponding to the $^{239+240}\text{Pu}$ peak concentration in the water column and its migration rate. The correlation between the organic matter content or particle size of surface sediments and the $^{239+240}\text{Pu}$ specific ratio-activity had a segmented nature, showing positive and negative correlations, respectively. The numerical result of the $^{239+240}\text{Pu}$ chrono-marker sedimentation rate in sediment core samples was usually greater than or equal to the maximum apparent diffusion rate of relatively exchangeable $^{239+240}\text{Pu}$ in the same core sample, and there was a significant positive linear relationship between the sedimentation rate and the maximum apparent diffusion rate, the impact of the maximum apparent diffusion rate of relatively exchangeable $^{239+240}\text{Pu}$ in the core sample on the sedimentation rate can be ignored.

Key words: $^{239+240}\text{Pu}$; trend; northern South China Sea; source