

西北太平洋表层海水中 $^{239+240}\text{Pu}$ 浓度 及 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素比

李思璇¹, 黄雯娜², 许宏^{2,*}, 郭秋菊¹

(1. 北京大学 物理学院 核物理与核技术国家重点实验室, 北京 100871;

2. 浙江省辐射环境监测站, 浙江 杭州 310012)

摘要:钚是与核工业密切相关的敏感元素,是来源于人类核活动、以痕量或超痕量水平存在于环境中的重要锕系元素。与陆地土壤中钚的环境行为不同,输入到海洋环境中的钚会随洋流路径进行远距离迁移扩散。因此,对于包括我国近海在内的西北太平洋区域海水,除受全球沉降影响外,还长期受到美国太平洋核试验场(PPG)所造成区域污染的显著影响。本文利用从相关报道中收集的数据,对西北太平洋表层海水中钚浓度及同位素比的分布特征进行了分析。结果表明,2000年至今,西北太平洋表层海水中 $^{239+240}\text{Pu}$ 浓度和 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素比分别在 $1.15\sim 22.3\text{ mBq}/\text{m}^3$ 和 $0.184\sim 0.31$ 间变化,其中, $^{239+240}\text{Pu}$ 浓度分布与西北太平洋各区域的环境条件等密切相关,而 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 分布则相对均匀,后者在除中国南海以外的西北太平洋地区均值为 $0.247\pm 0.025(1\sigma)$,据此估算得美国太平洋核试验场区域污染输入的钚对该海域表层海水中钚的贡献约占其总活度的45%。此外,本文还对福岛核电站附近海域中核事故前后钚的相关数据进行了分析对比,未观察到该事故对西北太平洋海域中钚分布的影响。

关键词:西北太平洋;表层海水;钚;PPG

中图分类号:TL75.1

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2021)04-0751-10

doi:10.7538/yzk.2020.youxian.0082

$^{239+240}\text{Pu}$ Concentration and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ Isotopic Ratio in Surface Seawater of Northwest Pacific

LI Sixuan¹, HUANG Wenna², XU Hong^{2,*}, GUO Qiuju¹

(1. State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, School of Physics,
Peking University, Beijing 100871, China;

2. Radiation Monitoring Station of Zhejiang Province, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Plutonium is a sensitive element closely related to nuclear industry. It is an important actinide element originated from human nuclear activities and exists in the environment at trace or ultra trace levels. Different from the behavior of plutonium in the terrestrial environment, plutonium entered into the marine environment could be

收稿日期:2020-02-10;修回日期:2020-05-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11775009)

作者简介:李思璇(1994—),女,浙江宁波人,博士研究生,辐射防护与环境放射性专业

* 通信作者:许宏,E-mail:705793140@qq.com

driven by ocean currents and then transported for a long distance. In addition to the global subsidence, the sea water in the Northwest Pacific region, including China's coastal waters, is significantly affected by the regional pollution caused by the US Pacific Proving Ground (PPG) for a long time. With data assembled from published articles, the distributions of Pu concentration and isotopic ratios in surface seawater of Northwest Pacific were analyzed in this work. After 2000, $^{239+240}\text{Pu}$ concentration and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratio in surface seawater of this region vary in 1.15–22.3 mBq/m³ and 0.184–0.31, respectively. The spatial distribution of $^{239+240}\text{Pu}$ concentration is closely related to local environmental conditions, while that of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratio is rather more homogeneous. Despite the China South Sea, the mean value of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratio for Northwest Pacific Ocean is $0.247 \pm 0.025(1\sigma)$. According to that, the contribution of Pu from PPG is estimated to be around 45% in surface seawater. In addition, Pu data in marine environment off Japan Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant were also collected and compared, among which no indication of Pu released from the accident could be observed.

Key words: Northwest Pacific; surface seawater; plutonium; PPG

钚(Pu)的原子序数为94,是与核工业等人类核活动密切相关的敏感锕系元素,其存在于环境中的重要同位素包括 $^{238}\text{Pu}(T_{1/2}=87.7\text{ a})$ 、 $^{239}\text{Pu}(T_{1/2}=24\ 110\text{ a})$ 、 $^{240}\text{Pu}(T_{1/2}=6\ 563\text{ a})$ 和 $^{241}\text{Pu}(T_{1/2}=14.1\text{ a})$,其中以 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的环境浓度最大^[1]。由于钚兼具放射性和化学毒性,且除 ^{241}Pu 外均为长寿命的 α 放射性核素,释放到环境中后可长期存在,因此,在核设施安全运行、乏燃料及放射性废物后处理和处置等领域,钚在各类环境介质中的分布及行为特性等都备受关注。

目前环境中以痕量或超痕量水平存在的钚的主要来源为1945—1980年间有核国家开展的543次大气层核试验(总当量约440 Mt)^[2]。此外核工业、核事故以及核废料处置等对环境中的钚的含量也有较重要贡献。值得注意的是,不同来源释放的钚由于原料及在反应堆中停留时间的差异,其同位素组成也具有较大差别,如武器级的钚其 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素比一般在0.02~0.06之间,而反应堆级的钚则因长时间受中子辐照,相应比值可达0.2~1.0^[3]。这类具有来源指征意义的同位素比使钚成为一种理想的环境示踪剂,不仅可用于放射性污染的溯源,而且还逐渐被更多地应用于近代气候变迁、水土流失和海洋学等地球科学研究中。

地球表面2/3以上的区域被海洋覆盖,海

洋被认为是地球环境中最大的人工放射性核素接收体。除上述来源外,还存在陆地放射性污染物通过沙尘、河流等途径向海洋环境的转移。从20世纪后期开始,国际原子能机构(IAEA)以及包括日本、韩国和澳大利亚等国家在内的多个国家或组织均相继对不同海洋海域或本国近海环境中钚核素的浓度水平及行为规律等开展了调查。同时伴随着测量技术的发展,特别是质谱仪的普及,近年来钚的同位素比逐渐成为环境监测指标之一^[4-8]。

我国位于亚洲大陆东南部,有长达 $1.8 \times 10^4\text{ km}$ 的海岸线,近海海域传统上分为渤海、黄海、东海和南海四大海区,位于西北太平洋边缘;自1991年以来,有多个核电基地落地于我国东部及南部沿海市县,且数目仍在增大。结合上述讨论,在福岛核事故的阴影下,无论是基于科学研究的需要,还是出于保证民众健康以及当地水产、航运等事业安全的需求,对我国附近海域及更广泛的西北太平洋地区钚的分布及行为的持续关注都具有重要意义。

在此背景下,为得到对中国附近海域具有参考意义的海水中钚本底信息,本文对目前西北太平洋海域钚的来源及其在海水中行为的相关研究进行总结,进而以与人类活动最相关的表层海水为对象,结合所收集的数据对 $^{239+240}\text{Pu}$ 浓度和 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素比分布特征

进行分析;同时,为厘清受人们普遍关注的福岛核事故是否对周围海域中钚的分布造成影响,也对核电站周围海水环境中事故前后钚的相关数据进行总结和讨论。

1 西北太平洋钚的来源

太平洋是地球上面积最大、最深的大洋,有多个核试验场、核电基地、核燃料后处理厂以及

核废料处置场分布于海洋中心的岛礁及沿海陆地上。但有赖于其极大的容积和洋流活动的阻隔,偶发的区域放射性污染一般只会对有限地区造成影响,而不会污染整个太平洋海域。对于西北太平洋,会对其海水中钚的组成、行为及分布产生影响的,目前仍主要是全球沉降和美国太平洋核试验场(PPG)^[9],其部分特征同位素比列于表1。

表1 全球沉降和 PPG 来源钚的特征同位素比

Table 1 Characteristic isotopic ratio of Pu from global fallout and PPG

来源	²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu 同位素比	²⁴¹ Pu/ ²³⁹ Pu 同位素比 ¹⁾	²⁴¹ Pu/ ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 活度比 ¹⁾	²³⁸ Pu/ ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 活度比 ¹⁾	文献
全球沉降	0.180±0.007	0.001 1±0.000 1	1.2	0.026	[16-18]
PPG	0.30~0.36	0.002 1~0.002 5	2.2~2.7	0.014~0.071	[4,19-21]

注:1) ²⁴¹Pu衰变校正至 2011-03-15

如前所述,全球沉降是世界上多数地区环境中钚的最主要来源,由多次核试验释放进入大气平流层中的钚混合、扩散形成,通过沉降进入地表及包括西北太平洋地区在内的海洋环境中。据 Hamilton^[10] 估计,约有 12 PBq 的²³⁹⁺²⁴⁰Pu进入全球海洋,其中约 5 PBq 分布在北太平洋地区。

PPG 位于北太平洋的马绍尔群岛(5°N~15°N,165°E~170°N),美国于 1952—1958 年间在该地区共进行过 66 次核试验,总爆炸当量为 108.5 Mt,占全球大气层核试验的 20%^[11-12]。与带来全球沉降的核试验不同的是,PPG 所进行的试验多数贴近地表/海面,大部分放射性沉降直接进入附近海域从而导致严重的区域污染^[13-14];据 Aarkrog^[15] 估计,PPG 向周围海洋释放的²³⁹⁺²⁴⁰Pu总量可达约 2 PBq。

与全球沉降由大气沉降方式进入西北太平洋相对应,PPG 造成的区域污染主要通过海流运动向西北太平洋地区迁移扩散;西北太平洋地区海洋环流及其他海流运动的形式、方向大致如图 1 所示,携带区域污染物由西向东传输。值得注意的是,与已结束的全球沉降不同,目前仍有大量 PPG 核试验释放的放射性污染物留存于群岛当地的潟湖及沉积物中,每年由海水携带向外输送约 0.2 TBq 的²³⁹⁺²⁴⁰Pu,对西北

太平洋海域造成持久性的影响^[3]。

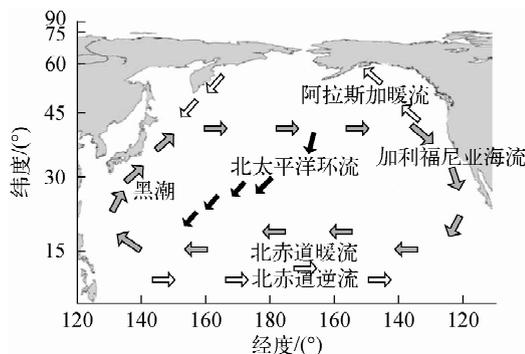


图1 北太平洋洋流路径示意图^[22]

Fig. 1 Current path in North Pacific^[22]

2 海水中钚的行为

钚在海洋环境中的行为较为复杂,相比于锶、铯等裂变产物,钚具有较高的颗粒活性,在海水中更易与颗粒等固相结合,进而随所结合的颗粒、胶体等其他低分子物质一起运动,参与物质循环。而与钚的结合行为显著相关的是钚存在于海水中的氧化态及其释放来源。

海水中的钚可以 Pu(III)、Pu(IV)、Pu(V) 和 Pu(VI) 等 4 类氧化态存在,最普遍的是 Pu(IV) 和 Pu(V) 两类^[23]。其中, Pu(IV) 颗粒活性较高,易与海水中的悬浮物和胶体结合进

而被从海水中沉淀净化清除;而 Pu(V) 则相对易溶,能以溶解态存在于海水中并进行长距离的迁移传输,且相比于 Pu(IV) , Pu(V) 更倾向于结合在珊瑚等碳酸盐颗粒上^[3]。

除钚的氧化态外,钚的来源对其所吸附颗粒的选择性也存在影响。对于西北太平洋海水中钚的两个主要来源,即全球沉降和 PPG 区域污染, Buesseler^[13] 的研究显示,全球沉降来源的钚主要会与亚微米级的氧化铁颗粒结合,而来源于马绍尔群岛的钚则主要吸附在氢氧化钙颗粒上,后者可能因此更易从表层海水向沉积物转移。

基于上述吸附行为而以多种形态存在于海水中的钚,一方面会参与随海流运动的传输扩散等物理过程,如 PPG 区域污染向西太平洋的传输迁移;另一方面,也可被海洋动植物吸收、经历微生物矿化等进入生物地球化学循环。其间,河口和沿海地区海水中较高的颗粒密度可使海水中的钚更快向沉积物中转移,而多数地区开阔洋面中的寡营养条件则会使钚得以长期留驻在海水中^[9]。同时,pH 值、温度、光照、生物扰动等条件还会对钚从沉积物向海水中的再转移产生影响^[24-26]。

目前对西北太平洋海水中钚的研究多集中于海水中钚浓度、同位素比的分布,而较少对影响海水中钚行为的各类因素,特别如钚的氧化态等进行系统讨论;出于更好地理解钚的长期

环境行为、为核应急提供对策等考虑,在测量技术逐步提高的当下,有必要对钚在西北太平洋中的存在形态、其间各类环境条件对钚分布的影响等给予更多关注。

3 钚在西北太平洋表层海水中的分布特征

对于钚在西北太平洋及至整个太平洋地区表层海水中的空间分布及时间变化趋势,在刚进入 21 世纪时已有研究者基于大量调查数据给出过系统总结^[5-6,9,13,27],其中距今较近的是来自 IAEA 海洋环境实验室的 Povinec 等的研究^[5-6]。利用 IAEA 世界海洋放射性研究项目(WOMARS)中汇总的采样于 2000 年之前的测量数据, Povinec 等^[5-6] 对钚在太平洋、印度洋两大海域表层海水中的分布进行了区域化分析。他们依据洋流活动、钚来源以及数据分布密度等客观条件,将两大洋地区首先划分为如图 2 所示与纬度平行的 17 个海区,同时假设各海区内钚核素浓度及同位素组成相对均匀,利用各海区的数据对不同时期(1991—1995、1995—2000 年)的平均浓度、浓度衰减趋势等特征进行计算和比较,并对 17 个区域 2000 年(当年)的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 浓度进行了预测。数据分析显示,表层海水中钚浓度随时间的变化在大气层核试验开展早期,主要受全球沉降支配,但在 20 世纪 70 年代后,即全球沉降

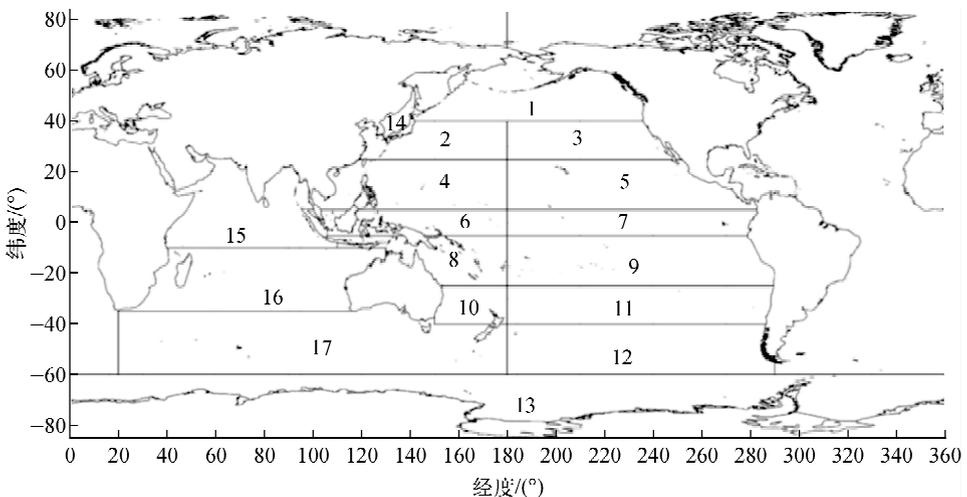


图 2 太平洋及印度洋区域划分^[5]

Fig. 2 Latitudinal boxes in Pacific and Indian Oceans

期基本结束后,钚浓度增长变化趋势已逐渐放缓。利用式(1)的通量模型可用指数函数对后期的浓度变化进行描述。

$$dc/dt = -kc \quad (1)$$

式中: t 为时间; c 为钚在表层海水中的浓度; k 为系数。其中 k 及据此计算出的表层海水中钚浓度的有效半衰期($\frac{\ln 2}{k}$)均依赖于各海区海水组成、洋流活动和区域污染等环境因素,如基本涵盖了西北太平洋地区的2、4、6和14区,其有效半衰期即会在7.2~15.7 a间变化。同时,作为颗粒活性较高的放射性核素,在生物地质化学循环和物理混合扩散等过程的持续影响下,早期在全球沉降控制下主要表现出纬度变化的空间钚浓度分布差异,在1995年后基本消失,之后所呈现的浓度分布特征则主要是受上述生物地质化学循环和物理混合扩散过程以及区域放射性污染的影响。

Povinec等^[5-6]所综述的钚浓度分布及变化趋势截止于2000年,且受测量技术限制,未对钚同位素比的分布特征进行分析。此后,Yamada等^[28-29]虽又对东中国海、日本海等区域海水中钚的浓度、同位素比分布进行过报道,但所涉及的海水样品仍来自2000年以前的航程所取样品,而受表层海水中钚浓度水平已降至较低水平的影响,实际针对西北太平洋海域2000年后表层海水中钚分布的报道则相对较少。其中,Kim等^[30]的研究集中于朝鲜半岛周围的黄海和日本海海域,在45个采样点上对1999—2002年间表层海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu浓度及其同位素比进行了长期、连续的观测;Wu等^[31-32]报道的数据则主要分布于中国南海、东海两地,

研究了在携带PPG区域污染的黑潮影响下,²³⁹⁺²⁴⁰Pu浓度及其同位素比在包括表层海水、海水剖面以及沉积物等各类海洋环境样品中的空间变化;此外Ahmad等^[33]还对马来西亚以东沿岸表层海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu的浓度进行了密集调查,研究了当地海水中盐度、浊度等与钚浓度间的关联。

为对钚在西北太平洋全域表层海水中的分布特征形成全面认识,基于Povinec等^[5-6]的研究,本文对上述报道中的数据进行了收集,并按图2中覆盖西北太平洋海域的2区(25°N~40°N)、4区(5°N~25°N)、6区(5°S~5°N)和14区(日本海)分别进行了整理,结果列于表2、3。需要说明的是,在此前的分区方式下,4区海域涵盖了南海地区,但考虑到中国南海和西北太平洋开阔海域间基本只以吕宋海峡相通,海水交换、物质运输受到限制,因此本工作又将4区数据按内、外划分,其中“4区内”即指吕宋海峡以西的中国南海地区,而“4区外”则指该海峡另一侧西北太平洋开阔海域上5°N~25°N间的海区。此外,为确定钚浓度和同位素比在时间上的变化,将Povinec等于2000年对浓度的预测值及相关文献的同位素比也列于表2、3。表2中,2000年(1)和2000年(2)分别为Povinec等^[5]分别按指数趋势和1990—2000年线性趋势预测的2000年时的Pu浓度($\pm 1\sigma$)。

从表2可看出,2000年后各海区内²³⁹⁺²⁴⁰Pu浓度变化范围及均值仍稳定在此前对2000年时各海区钚浓度的估计值附近,也因此仍保留有显著的空间差异,14区(日本海地区)和6区(赤道地区)海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu浓度明显偏高,而5°N~40°N间浓度均值则基本接近且略低。

表2 西北太平洋表层海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu浓度分布

Table 2 Comparison of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu concentration distributions in Northwest Pacific Surface Seawater

区域	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu浓度/(mBq·m ⁻³) ¹⁾			
	2000年(1) ^[5]	2000年(2) ^[5]	2000—2015年 ^[30-33]	
14区(日本海)	5.2±0.9	6.6±2.5	3.61~8.51(34) ²⁾	
2区	2.2±0.3	3.8±2.4	1.15~22.3(36) ²⁾	
4区外	1.6±0.2	2.4±0.7	1.36~1.93(5) ²⁾	
4区内(中国南海)	—	—	1.59~5.24(35) ²⁾	
6区	1.3±0.3	3.6±2.7	2.66~7.95(13) ²⁾	

注:1) 标准偏差 $\pm 1\sigma$

2) 括号内为所统计的样本数

表3 西北太平洋表层海水中²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比分布比较Table 3 Comparison of ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu isotopic ratio distributions in Northwest Pacific surface seawater

区域	2000年前 ²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu同位素比 ¹⁾ [28-30, 38-39]		2000—2015年 ²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu同位素比 ¹⁾ [30-33]	
	范围 ²⁾	平均值	范围 ²⁾	平均值
14区(日本海)	0.221~0.33(15)	0.236±0.010	0.19~0.31(34)	0.245±0.027
2区	0.18~0.33(25)	0.226±0.031	0.187~0.31(36)	0.248±0.028
4区外	0.201~0.202(2)	0.202±0.001	0.250~0.263(5)	0.255±0.005
4区内(中国南海)	0.234~0.248(3)	0.240±0.007	0.184~0.250(18)	0.232±0.015
6区	0.234~0.248(2)	0.243±0.010	—	—

注:1) 标准偏差±1σ

2) 括号内为所统计的样本数

日本海地区表层海水中稳定且较高的²³⁹⁺²⁴⁰Pu浓度水平主要与该地区冬季季风对海水的扰动有关。由于钚在海水中易吸附于颗粒并随颗粒下沉,并在一定深度处因颗粒降解而释放,因此下层海水中钚的浓度一般高于表层海水^[34]。日本海地区本身位于40°N附近,全球沉降来源的钚的沉积通量较高,同时在冬季受强冷季风驱动,海水垂直交换增强,使得大量钚浓度较高的下层海水上涌,从而在表观上显示出相对缓慢的表层浓度衰减趋势^[35-37]。也因此,对于实际采集于2000—2005年的后续数据,难以观察到钚浓度的改变,且相对于其他地区始终偏高。

而对于其他各区,相较于此前估计的有效半衰期(7.2~9.3 a),在更长时间内仍无明显改变的钚浓度水平,则可能是由PPG区域污染向西太平洋海域的持续传输导致的。如前文所述,PPG地区仍有大量钚贮存于当地沉积物及潟湖中,并在海水环流下持续向太平洋其他地区扩散。假设该来源的钚年输入量恒定,则式(1)可修改为:

$$dc/dt = -kc + c_{PPG} \quad (2)$$

式中, c_{PPG} 为PPG区域污染传输所带来的表层海水中钚浓度的稳定增长。式(2)的解可表达为:

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

此处一般以全球沉降最集中的1963年为时间起点,假设此时 $t=0$, c_0 为此时表层海水中的浓度。

从式(2)、(3)可看出,在西北太平洋区域

存在持续PPG污染的情况下,当 t 足够长时,式(3)中右侧两项将最终实现动态平衡,使得 c 趋于 c_{PPG}/k ,也即表层海水中钚的浓度趋于稳定。

表2中除日本海地区和缺少参照的4区内(即中国南海地区)外,其他各区表层海水中钚的浓度范围及均值在1~2个有效半衰期后均未出现明显下降,其中2区和4区外浓度均值更接近于此按指数趋势预测的2000年浓度水平,而6区即赤道地区的浓度均值则更接近于按1991—1994年间数据线性回归所得到的结果。虽然表2中的间断性观测结果难以确切反映以上海区表层海水中钚浓度是否已实现动态平衡,但在2000年后较长时期内未出现明显下降的均值仍说明:在式(2)中 c_{PPG} 的影响下,表层海水钚浓度衰减速度 dc/dt 在2000年后已大幅减缓, c 在较长时间内无显著降低,且长期处于稳定状态,这使其作为环境背景值为核设施安全监测评价提供参考成为可能。

而在²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比分布方面,由于早期海水样品一般采用 α 能谱测量,而²³⁹Pu、²⁴⁰Pu能峰接近,无法得到区分,因此相关数据较少,难以对其时间变化趋势作出准确描述和预测。表3中2000年前后各海区的²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比均在全球沉降(0.180)和PPG区域污染(0.30~0.36)所对应的²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比范围内,其中,14区、2区和4区外的²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比均值在2000年后有所升高,4区内即中国南海地区则有所下降。

对于4区内、外²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比均值的变化,由于所统计数据较少,无法排除采样及

测量带来的误差影响;而在14区和2区,结合前文对²³⁹⁺²⁴⁰Pu浓度变化的分析,2000年后更高的²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比则可能是PPG区域污染向西北太平洋持续传输所致。

与²³⁹⁺²⁴⁰Pu浓度空间分布不同的是,由于钚同位素在海水中的行为相同,在经历长期混合扩散后,²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比在空间上的分布相对均匀。除与西北太平洋主要通过吕宋海峡相通的4区内(中国南海)海区和无数据报道的赤道地区外,2区、4区外和14区²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比的均值在方差分析下并无显著差异($p=0.36>0.05$),其2000年后以上3区数据总体均值为 $0.247\pm 0.025(1\sigma)$ 。而中国南海由于与西北太平洋地区有所分隔,且只有部分PPG来源的钚会在黑潮输运过程中通过支流进入南海,因此²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比略低于其他地区。在Wu等^[32]的研究中,南海表层海水中的²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比存在随远离吕宋海峡下降的特征。

基于上述结果,可结合二端混合模型(式(4))^[29,40]对PPG区域污染对西北太平洋表层海水中钚活度的平均贡献进行估计。

$$\frac{a_{\text{Pu},1}}{a_{\text{Pu},2}} = \frac{R_2 - R_3}{R_3 - R_1} \frac{1 + 3.60R_1}{1 + 3.60R_2} \quad (4)$$

其中: $a_{\text{Pu},1}$ 和 $a_{\text{Pu},2}$ 分别为来自全球沉降和PPG区域污染的钚活度; R_1 和 R_2 分别为这两个来源下钚的²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比;3.60为用于²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比和活度比间的换算系数; R_3 为混合了两个来源钚的样品中所显示的²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比。

由此,根据2区、4区和14区的平均同位素比(0.247),在假设 R_1 和 R_2 分别为0.18和0.363时,其表层海水中PPG区域钚污染来源占比约为5%,而对于中国南海地区(0.232),PPG区域污染占比约为36%。

4 福岛核事故影响

2011年3月11日发生的日本福岛第一核电站事故以气态和液体排放形式,向环境释放了大量放射性核素,其中包括约 6.4×10^9 Bq ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, 1.2×10^{12} Bq ²⁴¹Pu和 1.9×10^{10} Bq ²³⁸Pu^[17]。事故发生后在陆地环境中,Zheng等^[41]已在部分热点区域的土壤及落叶样品中

观测到了来自福岛核事故所释放的钚。在这些样品中,中子俘获形成的钚的较短寿命同位素²⁴¹Pu($T_{1/2}=14.1$ a)的活度浓度范围为4.52~34.8 mBq/g,远高于目前环境中来自全球沉降的²⁴¹Pu的活度浓度水平(<1 mBq/g)。陆地环境样品的测量结果^[17]显示,福岛核事故所释放钚,其²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比、²⁴¹Pu/²³⁹Pu同位素比分别在0.323~0.330和0.128~0.135间变化,与表1中全球沉降和PPG区域污染的相关结果均有不同。

但在日本福岛沿岸海水及西北太平洋中,目前尚未见类似报道显示存在来自福岛核事故的钚。在钚浓度相对较高的海底沉积物中,已有学者^[8,42]测量了对核事故响应更灵敏的²⁴¹Pu等的浓度。在Bu等^[42]对福岛核电站附近30 km以内海域沉积物样品的研究中,沉积物表层的²⁴¹Pu活度浓度在0.31~1.12 mBq/g之间变化,²⁴¹Pu/²³⁹Pu同位素比最大为0.001 6(衰变校正至2011-03-15),仍在表1中全球沉降和PPG来源的²⁴¹Pu/²³⁹Pu特征值之间变化,未观测到与上述陆地环境类似的显著高于全球沉降及PPG区域污染的²⁴¹Pu浓度。

而在海水方面,测量一般只涉及²³⁹Pu、²⁴⁰Pu两种同位素,但由于来自福岛核事故的污染中²⁴⁰Pu/²³⁹Pu与PPG区域污染中该特征值相近,该值并不能孤立地用于两类钚污染来源的区分。为尝试判断福岛核事故对西北太平洋区域表层海水的影响,本文收集事故前后该核电站附近海域表层海水中²³⁹⁺²⁴⁰Pu活度浓度和²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比数据^[8,43-45],如图3所示。其中,Oikawa等^[7]的数据来自日本海洋生物环境研究所(MERI)于2008年4月—2011年6月间实施的日本环岛核电站附近海域放射性核素调查项目,该项目在调查期间从37处监测站每年采集1次表层海水、底层海水及沉积物等海洋环境样品,对其中²³⁹Pu、²⁴⁰Pu、²⁴¹Pu及²⁴¹Am等核素浓度进行了测量,提供了较真实的事前数据,并作为之后相关海域环境放射性评价的参照。

从图3可见,在目前有限的测量数据中,事故前以及事故后数月乃至两年的²³⁹⁺²⁴⁰Pu浓度、²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比水平间无明显差异;其中²⁴⁰Pu/²³⁹Pu结果始终在0.18~0.3间分布,

总体的 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 的误差加权均值为 $0.243 \pm 0.023(1\sigma)$,与北太平洋2区此前的计算值(0.248 ± 0.028)一致。因此,综合来看,在西北太平洋海洋环境中,包括沉积物和表层海水在内,福岛核事故均未造成可观测到的钚释放。

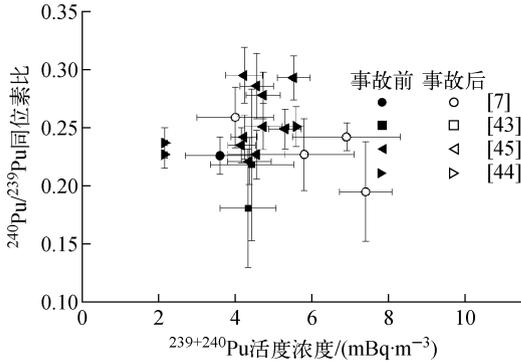


图3 事故前后福岛核电站附近海域表层海水中 $^{239+240}\text{Pu}$ 活度浓度和 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素比比

Fig. 3 Comparison on $^{239+240}\text{Pu}$ activity concentration and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratio in surface seawater around Fukushima Nuclear Power Plant before and after accident

5 结论

本文针对西北太平洋区域海水中钚的相关研究报道数据进行了梳理,分析了该区域海水中钚的来源及普遍行为,同时特别对2000年后近20年来该区域表层海水中钚及其同位素比的分布特征进行了数据总结和讨论,得到以下主要结论。

1) 在经历2000年前逐渐放缓的浓度下降后,西北太平洋表层海水中钚($^{239+240}\text{Pu}$)的浓度水平目前已基本保持稳定,变化范围为 $1.15 \sim 22.3 \text{ mBq}/\text{m}^3$ 。同时,在一些特殊的环境条件影响下,钚浓度的空间分布仍较不均匀,日本海和赤道地区相对较高,而 $5^\circ\text{N} \sim 40^\circ\text{N}$ 地区则略低。

2) 西北太平洋表层海水中钚的同位素比受测量技术限制,目前仍缺少足够的数据对其时间变化趋势进行准确描述。与钚浓度的空间分布不同,2000年后的钚同位素比在除中国南海以外的西北太平洋地区表层海水中无显著的区域差异,其同位素比均值为 $0.247 \pm 0.025(1\sigma)$,据此估算得PPG来源的钚约占总活度的45%,而

中国南海地区该比值为 $0.232 \pm 0.015(1\sigma)$,其中PPG来源的钚约占36%。

3) 福岛核事故作为近20年来最严重的核泄漏事件,从目前海水、沉积物等方面报道数据综合来看,都未观测到其对西北太平洋地区海洋环境中钚分布的影响,西北太平洋地区海水中钚的主要来源仍是全球沉降和PPG区域污染。

参考文献:

- [1] HIROSE K. Plutonium in the ocean environment: Its distributions and behavior[J]. Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 2009, 10(1): R7-R16.
- [2] UNSCEAR. Sources and effects of ionizing radiation[R]. New York: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 2000.
- [3] 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.
- [4] LEE S H, POVINEC P P, WYSE E, et al. Distribution and inventories of ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{241}Am and Pu isotopes in sediments of the Northwest Pacific Ocean[J]. Marine Geology, 2005, 216(4): 249-263.
- [5] POVINEC P P, AARKROG A, BUESSELER K O, et al. ^{90}Sr , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ concentration surface water time series in the Pacific and Indian Oceans—WOMARS results[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2005, 81(1): 63-87.
- [6] POVINEC P P, HIROSE K, HONDA T, et al. Spatial distribution of ^3H , ^{90}Sr , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ in surface waters of the Pacific and Indian Oceans—GLOMARD database[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2004, 76(1-2): 113-137.
- [7] OIKAWA S, WATABE T, TAKATA H. Distributions of Pu isotopes in seawater and bottom sediments in the coast of the Japanese archipelago before and soon after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2015, 142: 113-123.
- [8] OIKAWA S, WATABE T, TAKATA H, et al. Plutonium isotopes and ^{241}Am in surface sedi-

- ments off the coast of the Japanese islands before and soon after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, 303(2): 1 513-1 518.
- [9] LIVINGSTON H D, POVINEC P P, ITO T, et al. The behaviour of plutonium in the Pacific Ocean[M]//KUDO A. *Radioactivity in the Environment*. Germany: Elsevier, 2001: 267-292.
- [10] HAMILTON T. Linking legacies of the cold war to arrival of anthropogenic radionuclides in the oceans through the 20th century[M]//LIVINGSTON H D. *Radioactivity in the Environment*. Germany: Elsevier, 2005: 23-78.
- [11] BOWEN V T, NOSHKIN V E, LIVINGSTON H D, et al. Fallout radionuclides in the Pacific Ocean: Vertical and horizontal distributions, largely from GEOSECS stations[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, 49(2): 411-434.
- [12] NOSHKIN V, ROBISON W. Radionuclide characterization and associated dose from long-lived radionuclides in close-in fallout delivered to the marine environment at Bikini and Enewetak Atoll [R]. United States: Lawrence Livermore National Lab, 1998.
- [13] BUESSELER K O. The isotopic signature of fallout plutonium in the North Pacific[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1997, 36(1): 69-83.
- [14] ROBISON W L, NOSHKIN V E. Radionuclide characterization and associated dose from long-lived radionuclides in close-in fallout delivered to the marine environment at Bikini and Enewetak Atolls[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 237-238(4): 311-327.
- [15] AARKROG A. Input of anthropogenic radionuclides into the World Ocean[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2003, 50(17-21): 2 597-2 606.
- [16] 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.
- [17] ZHENG J, 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): 9 584-9 595.
- [18] HOLM E. Determination of ²⁴¹Pu in environmental samples by a radiochemical procedure[J]. *Environment International*, 1988, 14(4): 363-365.
- [19] MURAMATSU Y, HAMILTON T, UCHIDA S, et al. Measurement of ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu isotopic ratios in soils from the Marshall Islands using ICP-MS[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 278(1-3): 151-159.
- [20] LACHNER J, CHRISTL M, BISINGER T, et al. Isotopic signature of plutonium at Bikini Atoll [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2010, 68(6): 979-983.
- [21] THAKUR P, WARD A. ²⁴¹Pu in the environment: Insight into the understudied isotope of plutonium[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, 317(2): 757-778.
- [22] INOMATA Y, AOYAMA M, TSUMUNE D, et al. Optimum interpolation analysis of basin-scale ¹³⁷Cs transport in surface seawater in the North Pacific Ocean[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(12): 3 146-3 155.
- [23] CHOPPIN G R. Actinide speciation in aquatic systems[J]. *Marine Chemistry*, 2006, 99(1-4): 83-92.
- [24] KAPLAN D I, POWELL B A, GUMAPAS L, et al. Influence of pH on plutonium desorption/solubilization from sediment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(19): 5 937-5 942.
- [25] MCCUBBIN D, LEONARD K S, EMERSON H S. The role of thermal and photochemical reactions upon the remobilisation of Pu from an Irish Sea sediment[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1999, 44(2-3): 253-273.
- [26] BARESCUT J, GARIEL J, PÉRES J, et al. Diagenetic reactivity of the plutonium in marine anoxic sediments (Cumbrian mud patch-eastern Irish Sea)[J]. *Radioprotection*, 2005, 40(S1): S541-S547.
- [27] HIROSE K, AOYAMA M. Analysis of ¹³⁷Cs and ^{239,240}Pu concentrations in surface waters of the Pacific Ocean[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2003, 50(17-21): 2 675-2 700.

- [28] YAMADA M, ZHENG J. Temporal variation of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio and $^{239+240}\text{Pu}$ inventory in water columns of the Japan Sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(23): 5 951-5 957.
- [29] YAMADA M, ZHENG J. Determination of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio in seawaters from the East China Sea[J]. *Radiation Protection Dosimetry*, 2011, 146(1-3): 311-313.
- [30] KIM C K, KIM C S, CHANG B, et al. Plutonium isotopes in seas around the Korean Peninsula [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 318(1-3): 197-209.
- [31] WU J. Sources and scavenging of plutonium in the East China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 135: 808-818.
- [32] WU J, DAI M, XU Y, 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: 200-211.
- [33] AHMAD Z, MEI-WO Y, BAKAR A S A, et al. Spatial distributions of ^{137}Cs and $^{239+240}\text{Pu}$ in surface seawater within the Exclusive Economic Zone of East Coast Peninsular Malaysia[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2010, 68(9): 1 839-1 845.
- [34] HIROSE K. Complexation-scavenging of plutonium in the ocean[M]//GERMAIN P, GUARY J C, GUEGUENIAT P, et al. *Radioprotection*. France: Les Editions de Physique, 1997: 225-230.
- [35] HIROSE K, MIYAO T, AOYAMA M, et al. Plutonium isotopes in the Sea of Japan[J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2002, 252(2): 293-299.
- [36] HIROSE K, AMANO H, BAXTER M, et al. Anthropogenic radionuclides in seawater in the East Sea/Japan Sea: Results of the first-stage Japanese-Korean-Russian expedition[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1999, 43(1): 1-13.
- [37] ITO T, POVINEC P P, TOGAWA O, et al. Temporal and spatial variations of anthropogenic radionuclides in Japan Sea waters[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2003, 50(17-21): 2 701-2 711.
- [38] YAMADA M, ZHENG J. Determination of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio in coastal surface seawaters from the western North Pacific Ocean and Japan Sea[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2008, 66(1): 103-107.
- [39] YAMADA M, ZHENG J, WANG Z L. ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratios in the surface waters of the western North Pacific Ocean, eastern Indian Ocean and their adjacent seas[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 366(1): 242-252.
- [40] KREY P, HARDY E, PACHUCKI C, et al. Mass isotopic composition of global fall-out plutonium in soil[C]//*Transuranium Nuclides in the Environment*. Vienna: IAEA, 1976.
- [41] ZHENG J, TAGAMI K, WATANABE Y, et al. Isotopic evidence of plutonium release into the environment from the Fukushima DNPP accident [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2(3): 304.
- [42] BU W, ZHENG J, GUO Q, et al. A method of measurement of ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu in high U content marine sediments by sector field ICP-MS and its application to Fukushima sediment samples[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 534-541.
- [43] SAKAGUCHI A, KADOKURA A, STEIER P, et al. Isotopic determination of U, Pu and Cs in environmental waters following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident[J]. *Geochemical Journal*, 2012, 46(4): 355-360.
- [44] BU W, ZHENG J, GUO Q, et al. Ultra-trace plutonium determination in small volume seawater by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry with application to Fukushima seawater samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1 337: 171-178.
- [45] BU W, JIAN Z, AONO T, et al. Pu distribution in seawater in the near coastal area off Fukushima after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident[J]. *Journal of Nuclear & Radiochemical Sciences*, 2015, 15(1): 1-6.