

# 海洋珊瑚中放射性核素 $^{239+240}\text{Pu}$ 的来源与时间序列

黄亚楠<sup>1,2,3</sup>, 吴孟孟<sup>3</sup>, 肖智<sup>4</sup>

(1.中山大学海洋科学学院, 广东广州 510006; 2.自然资源部第四海洋研究所, 广西北海 536000; 3.南京大学地理与海洋科学学院, 江苏南京 210023; 4.南宁师范大学自然资源与测绘学院, 广西南宁 530001)

**摘要:**本文针对当前太平洋和大西洋海域珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的研究现状,首次对已研究的 10 个珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度和 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值的时间序列进行了综合比较和分析,并探讨了其来源和对环境的指示意义。研究表明,海洋珊瑚中的 $^{239+240}\text{Pu}$ 主要来源于大气核试验的全球性沉降和太平洋核试验的近地局部沉降。岸礁和环礁珊瑚生长环境的差异,是导致其骨骼中 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度也出现差异的主要原因。1952—1958 年,太平洋大规模的核试验使得近地局部沉降的 Pu 核素成为海洋中珊瑚可富集 Pu 核素的主要来源。因此,珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度与全球大气 Pu 核素沉降有着不同的时间序列模式。太平洋珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度的时间序列(主峰时间为 1954 年)与大西洋珊瑚的时间序列(主峰时间为 1964 年)也不同。海洋珊瑚中的 Pu 核素可能对大尺度海水流动的方向、厄尔尼诺现象以及大洋中泻湖海水小尺度的波动周期等有指示作用。

**关键词:**珊瑚;  $^{239+240}\text{Pu}$ ; 来源; 海洋环境; 时间序列

中图分类号: X125 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2022)01-0065-09

## Source and time series of $^{239+240}\text{Pu}$ in marine corals

HUANG Ya-nan<sup>1,2,3</sup>, WU Meng-meng<sup>3</sup>, XIAO Zhi<sup>4</sup>

(1.School of Marine Science,Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China; 2.Fourth Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Beihai 536000, China; 3.School of Geographic and Oceanographic Sciences,Nanjing University,Nanjing 210023, China; 4.School of Natural Resource and Surveying, Nanning Normal University, Nanning 530001, China)

**Abstract:** The 10 time series of  $^{239+240}\text{Pu}$  specific activity and  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atom ratio in reef and atoll corals in the Pacific Ocean and Atlantic Ocean were analyzed and compared, at the same time discussed its source and its significance to the environment. The results showed that  $^{239+240}\text{Pu}$  in corals mainly came from global fallout and Pacific Proving Grounds (PPG) close-in fallout. As the difference growth environments between shore reefs and atolls, the time series of  $^{239+240}\text{Pu}$  in corals also showed different characteristics. Large-scale atmospheric nuclear weapons test between 1952 and 1958 in the Pacific Proving Grounds made close-in fallout or local input of Pu become the main source of available Pu for corals in seawater. The time series of  $^{239+240}\text{Pu}$  in corals have different time series patterns from that of global fallout Pu. So the time series of  $^{239+240}\text{Pu}$  specific activity in Pacific corals (the main peak time position corresponds to 1954) and in Atlantic corals (the main peak time position corresponds to 1964) have different patterns. Pu in corals maybe indicate the direction of seawater current, El Nio phenomena on a large spatial scale and the fluctuation period of lagoon seawater on a small spatial scale in ocean.

**Key words:** coral;  $^{239+240}\text{Pu}$ ; source; ocean; time series

收稿日期: 2020-07-05, 修订日期: 2020-10-15

基金项目: 广东省青年优秀人才国际培养计划博士后项目 (20210616)

作者简介: 黄亚楠 (1986—), 男, 河南正阳人, 助理研究员, 主要研究方向为同位素地球化学及年代学, E-mail: [lighttee@163.com](mailto:lighttee@163.com)

珊瑚是海洋生态系统中重要的生物种类之一,珊瑚的骨骼主要由霰石组成,其基本化学成分为碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )。目前,关于珊瑚中放射性核素的研究主要包括两个方面:一方面是珊瑚的年代学研究<sup>[1-5]</sup>,主要有 $^{14}\text{C}$ 、 $^{210}\text{Pb}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ;另一方面是珊瑚中放射性核素的污染研究<sup>[6-11]</sup>,主要有 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{129}\text{I}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{236}\text{U}$ 和 $^{239+240}\text{Pu}$ 等。放射性核素可以通过食物链传递到生物体,进而对人类健康构成潜在的威胁。海洋环境中的人工放射性核素虽然具有污染危害性,但也是指示海洋环境变化的良好示踪剂。珊瑚在海水环境中生长,其骨骼的形成以物理化学过程为主导,类似无机物的胶结作用<sup>[12]</sup>,能够很好地记录海水物理和化学的信息变化。例如,海水中 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{129}\text{I}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{236}\text{U}$ 和 $^{239+240}\text{Pu}$ 等放射性核素主要来自全球大气核试验,这些核素被珊瑚吸收后在珊瑚骨骼中的分布也对应大气沉降的年代变化趋势特征。国际上已经在太平洋和大西洋有关海域开展了珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的研究,研究表明,全球不同海域的岸礁珊瑚和环礁内珊瑚中,放射性核素 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{236}\text{U}$ 和 $^{239+240}\text{Pu}$ 等的比活度分布所指示的年代学特征并不完全一致<sup>[6-11,13-17]</sup>。岸礁珊瑚或环礁内珊瑚中放射性核素 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{236}\text{U}$ 和 $^{239+240}\text{Pu}$ 等与海水流动的方向<sup>[6,10]</sup>、厄尔尼诺现象<sup>[6]</sup>以及潟湖内海水的波动周期<sup>[10-11]</sup>等有显著的相关性。中国海域是海洋珊瑚的重要栖息地<sup>[3-5,18]</sup>,然而当前对于中国海域珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的研究尚少。本文对已有研究的珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度和 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值进行分析和综合比较,以期为未来中国海域珊瑚中放射性核素 $^{239+240}\text{Pu}$ 等的时间序列研究以及海洋生态环境中 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度水平的评估提供一定的科学参考。

## 1 全球大气核试验与 $^{239+240}\text{Pu}$ 沉降

为了便于与海洋珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度分布的时间序列进行比较,需要先了解全球大气核试验与核试验中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的全球大气沉降特征。根据联合国原子辐射效应科学委员会(UNSCEAR)发布的研究报告<sup>[19]</sup>可知,1945—1980年世界各国共进行了543次大气核试验。

在核爆当量上北半球远高于南半球。例如,

北半球的新地岛91次核爆总当量为239.67 Mt,马绍尔群岛65次(有资料称67次)核爆总当量为108.49 Mt[这成为太平洋核试验的主要场地(Pacific Proving Ground, PPG),也成为海洋中 $^{239+240}\text{Pu}$ 来源的主要场所],塞米巴拉金斯克116次核爆总当量为6.59 Mt,内华达86次核爆总当量仅为1.05 Mt。这4个位于北半球的大气核试验地点的核试验次数约占大气核试验中(504次,即543次核试验中扣除安全测试的39次)的71%,其总当量约占全球大气核试验总当量(433.64 Mt)的82%。

1947年、1950年、1959年、1963年、1975年和1979年全球拥核国家没有进行核试验,1958年和1962年进行了大规模的核试验,并形成了核试验的2个高峰期(图1a)。在总计543次的大气核试验中,除了美国、英国和法国各进行的22次、12次和5次的核安全测试外,北半球进行了445次大气核试验,南半球进行了59次大气核试验;大气核试验共释放了约10.87 PBq( $1\text{ PBq}=10^{15}\text{ Bq}$ )的 $^{239+240}\text{Pu}$ 。北半球不仅大气核试验次数多于南半球,核试验场地(15个)也多于南半球(7个)。历年来大气核试验年裂变产额当量(Mt)如图1b所示,1962年年裂变产额当量达到峰值;1945—1985年南北半球大气沉降 $^{239+240}\text{Pu}$ 的年大气沉降量(PBq)如图1b所示。需要说明的是, $^{239+240}\text{Pu}$ 时间序列的变化是根据大气中 $^{90}\text{Sr}$ 的沉降量来计算的,未考虑再悬浮沉降核素的贡献量。北半球 $^{239+240}\text{Pu}$ 的年大气沉降量在1963年达到峰值;南半球由于滞后效应,核素沉降量在1964年达到峰值<sup>[17,19]</sup>。1945—1980年 $^{239+240}\text{Pu}$ 的大气沉降量可以划分为两个时期:1945—1960年,主要为美国在PPG核试验的局部沉降期;1961—1980年,主要为全球大气核试验的全球沉降期。南半球 $^{239+240}\text{Pu}$ 大气沉降的起始年代(1950年)晚于北半球起始年代(1945年),并且南半球 $^{239+240}\text{Pu}$ 年大气沉降量要低于北半球 $^{239+240}\text{Pu}$ 年大气沉降量<sup>[17,19-20]</sup>。

## 2 海洋珊瑚样品的基本信息

目前已研究的含有 $^{239+240}\text{Pu}$ 时间序列的珊瑚样品仅有10个<sup>[1-2,10-11,13-17]</sup>,分别来自大西洋加勒

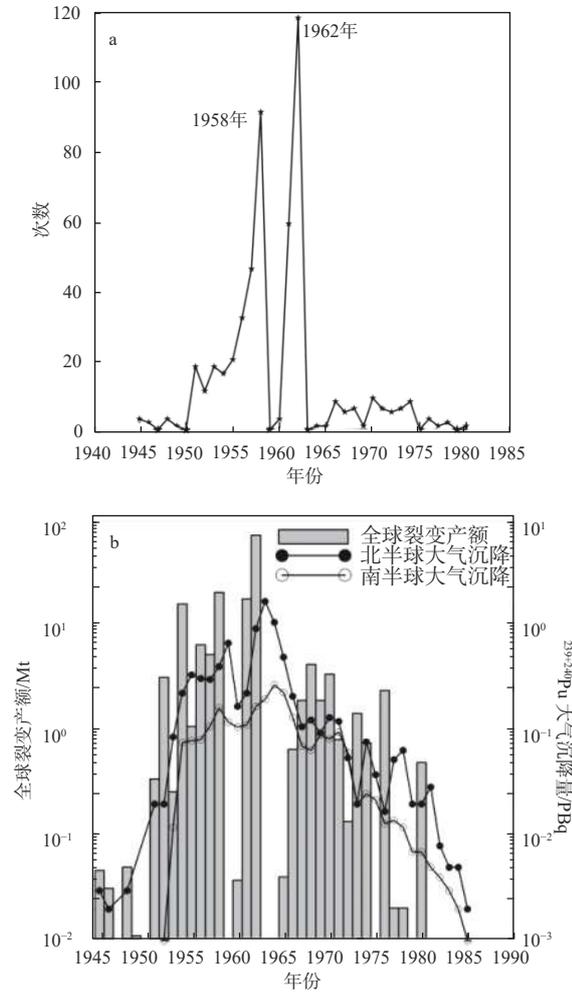


图 1 全球大气核试验次数、裂变产额和南北半球<sup>239+240</sup>Pu 的大气沉降的时间序列<sup>[17,19]</sup>

Fig. 1 Times and annual partitioned fission yield annual<sup>239+240</sup>Pu deposition from global fallout<sup>[17,19]</sup>

比海的美属维尔京群岛 (Virgin Islands) 海域、美国东南部的大西洋佛罗里达群岛 (Florida Keys) 海域、大西洋西海岸巴哈马国的小巴哈马 (Little Bahama Bank) 海域, 西太平洋马里亚纳群岛南端的美属关岛 (Guam Island) 海域, 太平洋中部马绍尔群岛共和国的比基尼环礁 (Bikini Atoll) 和埃内韦塔克环礁 (Enewetak lagoon)、埃内韦塔克环礁位于比基尼环礁以西约 300 km 处; 美国夏威夷州的帕帕哈瑙莫夸基亚海洋保护区的法属护卫舰浅滩环礁 (French Frigate Shoals)、西太平洋密克罗尼西亚联邦的特鲁克潟湖 (Chuuk Lagoon) 以及日本的石垣岛 (Ishigaki Island) 和壹歧岛 (Iki Island) 海域。根据珊瑚生长的环境, 可以把珊瑚分为岸礁珊瑚和环礁内珊瑚两大类。另外, 目前所研究珊瑚的种类、采样水深、定年方法和时间跨度等信息见表 1。

珊瑚定年是研究珊瑚中放射性核素<sup>239+240</sup>Pu 随时间变化的基础, 据表 1 可知, 对珊瑚进行定年通常采用<sup>210</sup>Pb、X 射线照相、<sup>14</sup>C 和 Sr/Ca 等方法。利用 Sr/Ca 定年是基于海水温度与珊瑚中 Sr/Ca 呈正相关的线性关系, 通过已知不同年代珊瑚生长环境中的海水温度, 逆向重建珊瑚的生长年代; Sr/Ca 定年只适用于有确切温度记录的海域<sup>[11]</sup>。岸礁珊瑚生长在开放海洋环境表面, 环礁(潟湖)内珊瑚生长在封闭的浅滩或潟湖环境中, 两者所记录的环境信号可能是截然不同的<sup>[6]</sup>。珊瑚通常生长在 200 m 以浅清洁的海

表 1 海洋珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu 的时间序列信息

Tab.1 <sup>239+240</sup>Pu time series information in corals

类别	珊瑚种类	采样地点	水深/m	定年方法	时间跨度	文献
岸礁	<i>Montastrea annularis</i>	Virgin Islands	6	<sup>210</sup> Pb和X射线照相	1951—1980年	[13]
	<i>Montastrea annularis</i>	Florida Keys	4	X射线照相	1957—1967年	[14]
	<i>Corallium niobe</i>	Little Bahama Bank	600	<sup>210</sup> Pb	1971年、1978年	[2]
	<i>Porites lobata</i>	Guam Island	7.8	X射线照相	1943—1999年	[16]
	<i>Porites</i>	Ishigaki Island	2	X射线照相	1937—1997年	[17]
	<i>Favia</i>	Iki Island	2	X射线照相	1962—2007年	[17]
环礁	<i>Favites virens</i>	Bikini Atoll	28	X射线照相	1954—1972年	[1]
	<i>Porites</i>	French Frigate Shoals	<10	<sup>14</sup> C、X射线照相	1954—1972年	[15]
	<i>Porites lutea</i>	Enewetak lagoon	4-6	<sup>14</sup> C、Sr/Ca	1952—1965年	[10-11]
	<i>Porites lobata</i>	Chuuk Lagoon	5.5	X射线照相	1958—2007年	[17]

水中,从表 1 可知,除小巴哈马海域珊瑚采样水深在 600 m 外,其他研究珊瑚生长的水深多在 30 m 以浅,且绝大多数水深不超过 10 m。不同时期的文献中,珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的比活度单位(pCi/g、dpm/kg、mBq/kg 和 Bq/kg 等)并不一致<sup>[1,2,10-17]</sup>,为了便于比较,本文把珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的比活度单位统一换算成 mBq/g。由于 $^{239}\text{Pu}$ 和 $^{240}\text{Pu}$ 有较长的半衰期(分别为 24110 a 和 6561 a),短时间内珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度的衰减可忽略不计,因此,无须把 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度数据统一校正到特定的时间点。另外,如果珊瑚时间序列中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值不存在或者 $^{240}\text{Pu}$ 的比活度低于检测限,则按照 $^{240}\text{Pu}$ 的比活度为 0 进行处理。

### 3 海洋珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的来源与时间序列

#### 3.1 岸礁珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的时间序列

通常岸礁珊瑚是生长在海水面附近的珊瑚礁体,珊瑚生长的海水环境与开阔大洋相连。珊瑚中的 Pu 反映的是一个时间段内大气沉降到水体中 Pu 的平均值,这是基于假设珊瑚能从海水表面水体中快速地将可利用的 $^{239+240}\text{Pu}$ 吸附,从而记录大气沉降 $^{239+240}\text{Pu}$ 的时间信息特征<sup>[13]</sup>。岸礁珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的时间序列如图 2 所示,红色实线表示太平洋岸礁珊瑚,蓝色实线表示大西洋岸礁珊瑚,小巴哈马海域深海珊瑚只有 1971 年和 1978 年两个层位的 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度<sup>[2]</sup>数据,用蓝色三角表示。

虽然 $^{239}\text{Pu}$ 主要来源于 1945 年后的全球大气核试验沉降的人工放射核素,但是研究发现,沥青铀矿中(来自加拿大和刚果金)存在非常少量的自然存在的 $^{239}\text{Pu}$ <sup>[21-23]</sup>。Taylor 等估算出陆壳中 $^{239}\text{Pu}$ 的比活度平均为 $5.0 \times 10^{-5}$  mBq/g<sup>[15,17,23]</sup>,海洋中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的比活度(以 mBq/g 计)通常比土壤中至少低 3 个量级。假设海洋中的 $^{239}\text{Pu}$ 全部来自陆壳,那么可以估算出海洋中 $^{239}\text{Pu}$ 背景比活度的上限为 $5.0 \times 10^{-8}$  mBq/g<sup>[16-17]</sup>。珊瑚中 Pu 核素富集系数指的是珊瑚中 Pu 比活度与对应年代所采集的珊瑚生长的海水中 Pu 比活度的比值。例如在琉球群岛(与论岛)<sup>[24]</sup>,专家发现岸礁珊瑚(*porites*)中 Pu( $^{238}\text{Pu}$ 和 $^{239}\text{Pu}$ )的富集系数为 $(1 \sim 2) \times 10^3$ <sup>[15,24]</sup>。在比基尼环礁珊瑚(*favites virens*)

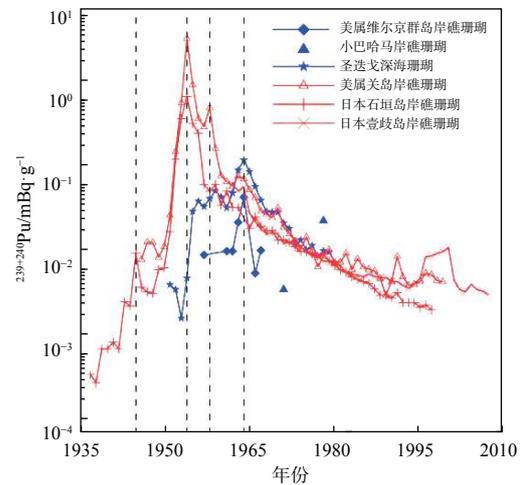


图 2 岸礁珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的时间序列

Fig. 2 The time series of $^{239+240}\text{Pu}$  in corals of shore reef 中 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 $^{90}\text{Sr}$ 的富集系数分别为 $2.7 \times 10^3$ 和 $1.1 \times 10^3$ <sup>[1]</sup>;而在埃内韦塔克环礁珊瑚(种属不详)中 $^{90}\text{Sr}$ 的富集系数为 $1 \times 10^3$ <sup>[1]</sup>。不同富集系数表明珊瑚对不同放射性核素富集的能力不同,但是不同海域的珊瑚富集的放射性核素( $^{239+240}\text{Pu}$ 和 $^{90}\text{Sr}$ )的比活度量级较为一致。因此,根据海水中 $^{239}\text{Pu}$ 背景比活度的上限和珊瑚对 $^{239}\text{Pu}$ 的富集系数,可以估算出全球大气核爆前珊瑚中 $^{239}\text{Pu}$ 的本底比活度上限为 $(1.4 \sim 1.5) \times 10^{-4}$  mBq/g<sup>[16-17]</sup>。需要说明的是,美属关岛珊瑚(1943—1945 年)和日本石垣岛珊瑚(1937—1945 年)中只有 $^{239}\text{Pu}$ ,计算表明 1945 年以前珊瑚中 $^{239}\text{Pu}$ 的比活度分别为 $(1.96 \pm 0.11) \times 10^{-3}$  mBq/g<sup>[16]</sup>和 $(0.4 \sim 3.6) \times 10^{-3}$  mBq/g<sup>[17]</sup>,高于水体中 $^{239}\text{Pu}$ 的本底比活度约 1 个量级。

1945 年以后,太平洋美属关岛珊瑚和日本石垣岛珊瑚中的 $^{239+240}\text{Pu}$ 在 1954 年和 1959 年分别出现最大峰值和次级峰值,并且关岛珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的最大峰值和次级峰值都高于日本石垣岛珊瑚,这是因为太平洋中北赤道流和黑潮对西北太平洋放射性核素的输运作用<sup>[16-17]</sup>。虽然 $^{239+240}\text{Pu}$ 的大气沉降具有明显的时段性(图 1),但是大气沉降 $^{239+240}\text{Pu}$ 的最大峰值年(1963 年)不能作为太平洋珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度变化的时间标记。太平洋核试验场是海洋中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的重要源头,距离 PPG 的远近会影响海水中 $^{239+240}\text{Pu}$ 浓度的大小,进而影响珊瑚可富集 $^{239+240}\text{Pu}$ 的浓度。需要

说明的是, 1946—1958 年, 美国在马绍尔群岛进行了 65 次核试验, 核试验主要集中在比基尼环礁和埃内韦塔克环礁<sup>[10,19]</sup>。据表 2 可知, 1952—1958 年, 美国在马绍尔群岛的核试验贡献了全球 97%<sup>[17,19]</sup> 的局部近地面的大气沉降, 尤其是 1958 年在比基尼环礁和埃内韦塔克环礁的核爆

当量为历年最大。当然在这 65 次核试验中, 1958 年 7 月 14 日在埃内韦塔克环礁进行的船载核爆为安全测试, 该次测试不计入核爆测试总次数中; 而 1958 年 8 月 6 日进行的地面核试验虽然失败, 但是这次核爆试验仍需记录到当年核爆测试总次数中<sup>[11]</sup>。

表 2 美国在马绍尔群岛核试验的基本信息<sup>[10,19]</sup>Tab.2 Basic information on nuclear weapon tests in the Marshall Islands<sup>[10,19]</sup>

环礁珊瑚位置	代号-年份	核爆次数	核爆测试类型	总产额当量/kt
比基尼岛 Bikini Island	Crossroads-1946	2	空投核爆和 underwater 核爆	42
	Bravo-1954	5	地面核爆和船载核爆	46510
	Y-1956	6	空投核爆、地面核爆和船载核爆	18265
	Z-1958	10	地面核爆和船载核爆	12020.1
埃内韦塔克岛 Enewetak Island	Sandstone-1948	3	塔爆	104
	Greenhouse-1951	4	塔爆	339
	Ivy-1952	2	地面核爆和空投核爆	10900
	Castle-1954	1	船载核爆	1690
	Redwing-1956	11	地面核爆、塔爆、空投核爆和船载核爆	2556.2
	Hardtack I-1958	21	地面核爆、水下核爆和船载核爆	16006.02

大西洋美属维尔京群岛珊瑚和佛罗里达岸礁珊瑚中的<sup>239+240</sup>Pu 比活度在 1964 年出现最大峰值, 并且维尔京群岛珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu 比活度的最大峰值高于佛罗里达岸礁珊瑚, 这是由于陆地(南北美洲和中美地峡)的阻隔, 太平洋海水中的 Pu 很难通过洋流输运到大西洋。虽然在大西洋海域实施了少量的大气核试验, 但是相较于全球其他区域的大气核试验来说规模很小, 大西洋 Pu 的来源依然是全球大气沉降的一部分。考虑到大气沉降的滞后效应(0.5~1 年), 珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu 的峰值出现在 1964 年。在大西洋佛罗里达沿岸流作用下, 佛罗里达沿岸珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu 的比活度平均只有维尔京群岛珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu 比活度的 30%<sup>[14]</sup>。这是因为佛罗里达沿岸流从北向西的沿岸环流模式不仅汇集了海水中的<sup>239+240</sup>Pu, 还使得佛罗里达近岸海水中<sup>239+240</sup>Pu 的比活度远低于维尔京群岛海域中的<sup>239+240</sup>Pu 比活度, 进而推迟了已知高浓度可作为时标的<sup>239+240</sup>Pu 在珊瑚中出现时间。无论是太平洋岸礁珊瑚还是大西洋岸礁珊瑚, 1964 年以后,<sup>239+240</sup>Pu 比活度都呈下降的趋势; 尤其是 1980 年

后, 虽然珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu 比活度下降的趋势变缓, 但珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu 比活度并不为 0 mBq/g, 这是因为太平洋海域仍有大量的 Pu 核素存在于海洋水体中。总体上, 太平洋珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu 主峰的时间(1954 年)要早于大西洋珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu 主峰的时间(1964 年); 太平洋珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu 主峰的比活度要高于大西洋珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu 主峰的比活度。另外, 大西洋小巴哈马海域(地理位置介于维尔京群岛和佛罗里达群岛之间)的深海珊瑚, 在 1971 年和 1978 年对应的<sup>239+240</sup>Pu 比活度分别为(0.005±0.001)mBq/g 与(0.034±0.005)mBq/g<sup>[2]</sup>。只是两个孤立的数据, 并不能反映海水中<sup>239+240</sup>Pu 比活度连续变化的趋势。目前小巴哈马海域海水中<sup>239+240</sup>Pu 向深海的扩散或混合机制还不是十分清楚,<sup>239+240</sup>Pu 比活度是否具有时间标记的意义在此不做深入讨论。

### 3.2 环礁珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu 的时间序列

环礁是海洋中呈环状分布的珊瑚礁, 环礁内存在的封闭或半封闭的海域称为潟湖或礁湖。目前所研究的环礁或者潟湖内珊瑚都来自太平洋, 其中在马绍尔群岛的比基尼环礁和埃内韦塔

克环礁分别进行了23次和42次的核试验(表2),核试验的总当量分别为76.84 Mt和31.60 Mt。虽然在比基尼环礁进行的核试验次数远少于在埃内韦塔克环礁所进行的,但是比基尼环礁核爆总当量是埃内韦塔克环礁的2.4倍<sup>[19]</sup>,从图3可知比基尼环礁珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu比活度大于1 mBq/g(图3虚线),且高出埃内韦塔克环礁珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu比活度2~4个量级<sup>[1,11]</sup>。

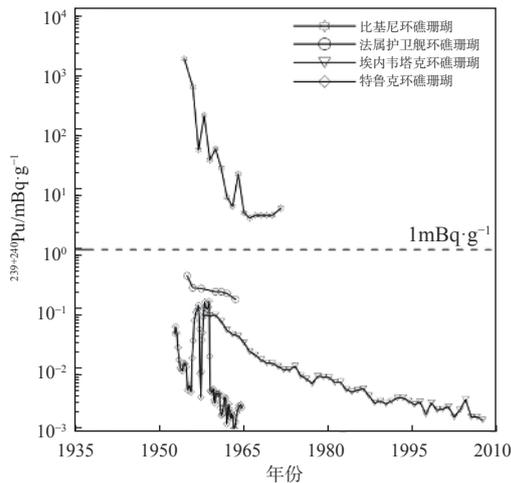


图3 环礁珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu的时间序列

Fig. 3 The time series of <sup>239+240</sup>Pu in corals of atoll

比基尼潟湖和埃内韦塔克潟湖中Pu的分布是非均匀的,主要受到潟湖内风浪驱动的影响,潟湖通道与礁外水体交换也是影响Pu非均匀分布的因素。再者,珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu的比活度与其在潟湖内的位置也有一定的关系。最近几年,比基尼环礁珊瑚记录表明Pu比活度下降得更慢,这可能与表层海水中Pu的去除时间较长有关,也可能与除大气沉降之外其他Pu的输入机制有关<sup>[1]</sup>。比较可知,北太平洋中部法属护卫舰浅滩珊瑚<sup>[15]</sup>中<sup>239+240</sup>Pu的比活度要高于特鲁克环礁珊瑚<sup>[17]</sup>中<sup>239+240</sup>Pu的比活度,并且法属护卫舰浅滩珊瑚(距PPG核试验场直线距离约1300 km)和特鲁克环礁珊瑚(距PPG核试验场直线距离约900 km)中<sup>239+240</sup>Pu的比活度在1963年和1964年均没有出现最大峰值,这是因为20世纪50年代美国在太平洋核试验Pu的局部沉降影响远大于后期全球大气核试验Pu的沉降。

### 3.3 珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu的环境指示作用

岸礁珊瑚中放射性核素比活度变化可能记

录着大尺度的海水流动和厄尔尼诺现象。例如,位于太平洋中部的范宁岛(Fanning Island)珊瑚(1951年5月至1978年9月)和太平洋东部赤道上的加拉帕戈斯岛(Galapagos Island)珊瑚(1974—1976年)中<sup>90</sup>Sr( $T_{1/2}=28.79$  a)比活度的变化可能与厄尔尼诺现象有关<sup>[6]</sup>,但是在同样位于太平洋的塔拉瓦岛(Tarawa)珊瑚中却没有发现这种现象。太平洋近范宁岛珊瑚中<sup>90</sup>Sr的比活度水平对厄尔尼诺现象的响应最为显著,似乎随着3~4年的厄尔尼诺周期而变化(图4a),表现为1957年、1965年、1969年和1976年(厄尔尼诺年),<sup>90</sup>Sr的比活度水平比正常年份高10%~20%<sup>[6]</sup>。这可能因为范宁岛附近的海水是北赤道逆流的一部分,其携带的北半球<sup>90</sup>Sr信号要比南赤道流更强。这表明,海流携带<sup>90</sup>Sr的比活度变化显著影响着珊瑚对<sup>90</sup>Sr的富集。大西洋沿岸海域珊瑚中<sup>90</sup>Sr和<sup>239+240</sup>Pu比活度不仅强烈地受地球化学作用的影响,还受海流作用的影响。因此,岸礁珊瑚中<sup>90</sup>Sr和<sup>239+240</sup>Pu比活度时间序列能够非常有效地记录沿海环流的模式<sup>[14]</sup>。同时,有研究发现,20世纪60年代印度洋表层海水中<sup>90</sup>Sr的比活度是同纬度南太平洋的2倍,这表明大量北半球大气沉降物通过印度尼西亚群岛的海流通道向西和向南进入印度洋。从20世纪60年代中期到20世纪70年代末期,在扣除<sup>90</sup>Sr比活度衰减的影响后,赤道太平洋海水中<sup>90</sup>Sr的比活度保持相对的稳定,这表明北太平洋热带海水和温带海水有着大规模的迁移与混合<sup>[6]</sup>。虽然<sup>239+240</sup>Pu和<sup>90</sup>Sr都来源于全球大气核试验沉降,但是岸礁珊瑚对放射性核素<sup>90</sup>Sr和<sup>239+240</sup>Pu等的富集是否具有选择性或者协同性,目前尚无深入的研究,本文仅仅推测范宁岛珊瑚中的<sup>239+240</sup>Pu比活度时间序列与厄尔尼诺现象存在正相关性。然而,限于当前的研究样本数据,要想确定太平洋某些特定海域岸礁珊瑚中<sup>239+240</sup>Pu的时间序列是否与厄尔尼诺现象有严格对应关系,还需要实测数据的进一步验证。海水中<sup>239+240</sup>Pu的比活度变化,尤其是<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu也能指示太平洋向印度洋运输的海流方向。如果没有海流或者洋流运动,那么<sup>239+240</sup>Pu就无法从

PPG 核爆点通过北赤道流和黑潮传播到更远的海域(印度洋或者日本海等)。

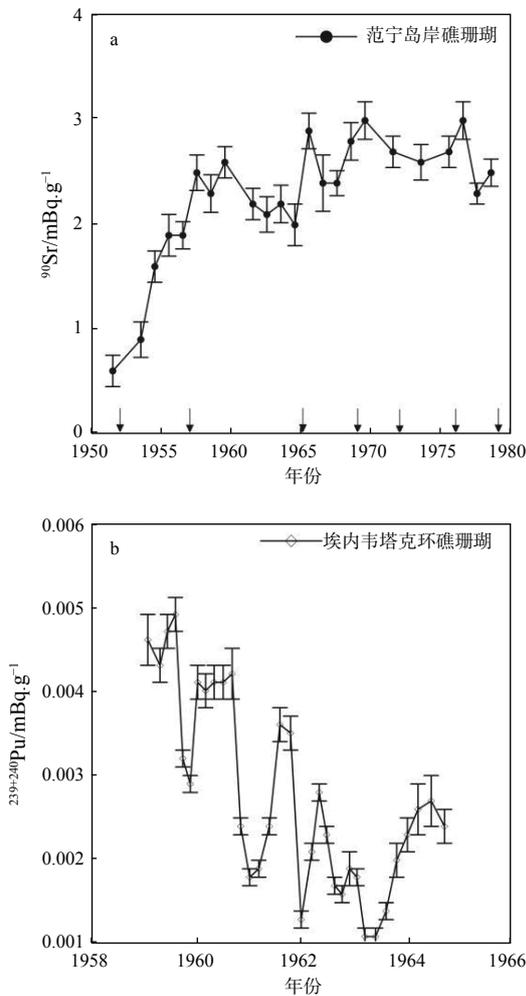


图 4 范宁岛珊瑚中 $^{90}\text{Sr}$ 和埃内韦塔克环礁珊瑚 $^{239+240}\text{Pu}$ 的时间序列<sup>[6,10-11]</sup>

Fig. 4 The time series of  $^{90}\text{Sr}$  in coral of Fanning Island and  $^{239+240}\text{Pu}$  in coral of Enewetak Atoll<sup>[6,10-11]</sup>

环礁内珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的比活度记录着小尺度的海水波动周期。例如,埃内韦塔克潟湖1959—1965年珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的比活度对海水波动周期变化的指示。珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度的变化与潟湖内海水以4个月为周期的振荡模式,潟湖上风应力强度变化以及潟湖内表面流方向变化等因素的叠加有关<sup>[11]</sup>。随着时间的推移, $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度呈先增加后减少的变化,如此反复并形成5个逐渐递减的波动周期(图4b),这与潟湖中 $^{239+240}\text{Pu}$ 从海水向沉积物的迁移有关。沉积物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 也并非永久地固定在沉积物中,

而是在沉积物中的活性和非活性组分中交换迁移。因此,埃内韦塔克潟湖珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度的变化具有季节依赖性 or 受周期的波动作用。同样,珊瑚中 $^{236}\text{U}$ 也表现出相似的周期性变化<sup>[10-11]</sup>,这可能是 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 $^{236}\text{U}$ 协同变化的结果。

#### 3.4 珊瑚中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 的时间序列

由于不同来源的 $^{239+240}\text{Pu}$ 原子比值不同,通过珊瑚中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值的时间序列可以判断特定年份珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的来源。目前仅在太平洋海域开展了珊瑚中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值的研究(图5a和图5b),岸礁珊瑚有3个,分别为关岛珊瑚、石垣岛珊瑚和壹歧岛珊瑚;环礁珊瑚有3个,分别为埃内韦塔克环礁珊瑚、法属护卫舰环礁珊瑚和特鲁克潟湖珊瑚。太平洋中来自大气核试验全球性沉降Pu的特征原子比值在0.18左右(陆地土壤)<sup>[20]</sup>,来自马绍尔群岛北部(来自比基尼环礁、埃内韦塔克环礁和朗格拉普环礁的土壤)核试验局部沉降Pu的特征原子比值为0.306~0.360<sup>[25]</sup>。在岸礁珊瑚和环礁珊瑚中都发现了 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值超过0.360的情况,与马绍尔群岛土壤中发现的最大 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值有显著性差异,这是因为土壤中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值反映的是核爆后大气混合的综合信息,而珊瑚中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值能够反映某些特定年份核爆的年代信息。在岸礁珊瑚中,关岛珊瑚中的 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值与石垣岛珊瑚中的 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值有着相似的分布,在1952年 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值达到最大,分别为 $(0.456\pm 0.020)$ <sup>[16]</sup>和 $(0.464\pm 0.011)$ <sup>[17]</sup>,推测这可能与1952年11月美国在埃内韦塔克环礁进行的高产额热核试验有关(代号为Ivy Mike的核爆,当量5.7 Mt)<sup>[16-17]</sup>。1958—1959年珊瑚中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值出现转折,1960年之后关岛珊瑚、石垣岛珊瑚和壹歧岛珊瑚的 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值呈上下波动的状态,但是基本上都大于0.18(图5a中虚线)。其中,关岛珊瑚1981—1999年 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 加权平均原子比值为 $(0.273\pm 0.058)$ <sup>[16]</sup>,石垣岛珊瑚1984—1997年 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 加权平均原子比值为 $(0.215\pm 0.015)$ <sup>[17]</sup>,壹歧岛珊瑚1984—2007年 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 加权平均原子比值为 $(0.258\pm 0.018)$ <sup>[17]</sup>。

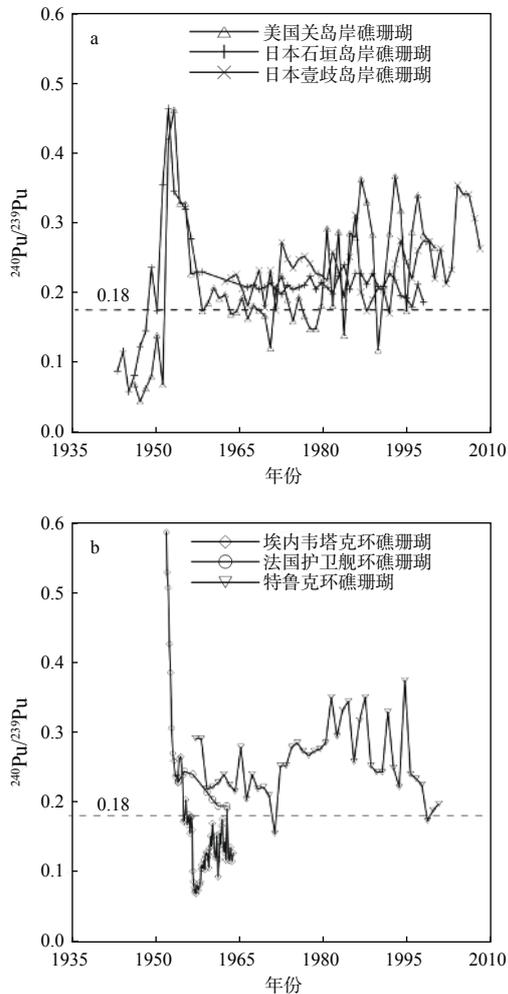


图5 珊瑚中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 的时间序列

Fig. 5 The time series of  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  in corals

珊瑚中相对较高的 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值表明太平洋海域水体中还存在大量的来自PPG的Pu, 这些Pu并未被海水中的颗粒物完全清除。有研究表明, 太平洋高纬度海域大气核试验全球性沉降Pu的贡献要比低纬度多, 大气核试验全球性沉降的Pu主要被亚微米级别( $0.1\ \mu\text{m} < R < 1\ \mu\text{m}$ )的氧化铁吸附而环礁或者潟湖内来自PPG核试验场的Pu主要被氢氧化钙颗粒( $R > 1\ \mu\text{m}$ )吸附。因此, 大气核试验全球性沉降的Pu在海水表面的停留时间要比PPG核试验场产生的Pu在水体中停留的时间更长<sup>[15,17]</sup>。另外, 海水中珊瑚可利用 $^{239+240}\text{Pu}$ 的来源差异, 也是导致珊瑚中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值变化的原因。

在环礁珊瑚中, 不同海域珊瑚中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值随年份表现出不同的变化模式, 通过

$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值可以判断Pu的来源。例如, 埃内韦塔克环礁珊瑚在1952年10月至1953年7月 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值大于0.360, 从 $(0.584 \pm 0.053)$ 变化到 $(0.384 \pm 0.027)$ <sup>[11]</sup>。总体上, 1956年以前 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值虽然随着年份变化呈递减的趋势, 但是 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值大于0.18, 甚至出现超过0.360的情况; 而在1956年之后 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值小于0.18(图5b), 显然珊瑚 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值的变化与不同阶段美国在该岛核试验后不同阶段产生 $^{239}\text{Pu}$ 与 $^{240}\text{Pu}$ 的比例差异有关。类似地, 有研究表明, 环礁珊瑚生长的不同时段, Pu同位素之间没有恒定的比例( $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 和 $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 等), Pu同位素( $^{238}\text{Pu}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{240}\text{Pu}$ 和 $^{241}\text{Pu}$ )在海洋环境中的再分配可能受到不同的生物地球化学过程控制<sup>[1,26]</sup>; 也有研究表明, 珊瑚对放射性核素Pu的记录主要是生物的认识作用, 而不是物理化学的作用<sup>[12]</sup>。在法属护卫舰环礁珊瑚中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值虽然随着年代变化而呈递减的趋势, 但是 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值都大于0.18。在特鲁克环礁珊瑚中,  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值随着年代变化虽然没有明显的变化规律, 但是 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值基本上也都大于0.18。太平洋法属护卫舰环礁珊瑚<sup>[15]</sup>与特鲁克珊瑚<sup>[17]</sup>出现高 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比值, 这显然与珊瑚采样点距离美国在马绍尔群岛核试验场地较近有关。

#### 4 结论

(1) 大西洋和太平洋珊瑚中的 $^{239+240}\text{Pu}$ 主要来自大气核试验的全球性沉降和太平洋核试验近地局部的沉降。太平洋岸礁珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度时间序列与大气核试验 $^{239+240}\text{Pu}$ 的全球性沉降时间序列的差异, 主要是因为20世纪50年代美国太平洋核试验产生了大量沉降物, 使太平洋和印度洋南部等局部海域表层海水中放射性核素的比活度水平显著升高。

(2) 由于岸礁和环礁珊瑚生长环境的差异, 珊瑚中 $^{239+240}\text{Pu}$ 时间序列响应的环境效应也不同。岸礁珊瑚中的 $^{239+240}\text{Pu}$ 比活度能够响应大尺度的海水流动和可能反映厄尔尼诺现象, 环礁内珊瑚能够响应小尺度的海水波动周期。岸礁和

环礁珊瑚中<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu 原子比值可能反映某些特定年份核爆的信息, 而环礁岛屿土壤中<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu 原子比值反映的是核爆后的综合信息。

(3) 虽然南海是西太平洋海域的一部分, 并且中国台湾岛沿岸、海南岛沿岸以及南海诸岛是珊瑚的重要栖息地, 但是中国海域珊瑚中关于<sup>239+240</sup>Pu 来源与示踪作用的研究还较少, 仅在南海北部湾涠洲岛开展了相关研究。南海珊瑚<sup>239+240</sup>Pu 时间序列能否响应厄尔尼诺现象, 仍需开拓性的研究。另外, 在国际上珊瑚是受保护的濒危海洋生物, 在中国珊瑚也是受法律保护的物种, 开展珊瑚中放射性核素(<sup>90</sup>Sr、<sup>129</sup>I、<sup>137</sup>Cs、<sup>236</sup>U 和<sup>239+240</sup>Pu 等)的研究, 要在法律法规许可的范围内进行。

致谢: 感谢生态环境部核与辐射安全中心王亮研究员, 华东师范大学河口海岸学国家重点实验室杜金洲研究员, 以及张振克教授、潘少明教授和孙晓明教授的帮助。

#### 参考文献:

- [1] NOSHKIN V E, WONG K M, EAGLE R J, et al. Transuranics and other radionuclides in Bikini Lagoon: concentration data retrieved from aged coral sections[J]. *Limnology and Oceanography*, 1975, 20(5): 729-742.
- [2] DRUFFEL E R M, KING L L, BELASTOCK R A, et al. Growth rate of a deep-sea coral using <sup>210</sup>Pb and other isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(5): 1493-1499.
- [3] 余克服, 刘东生, 沈承德, 等. 雷州半岛全新世高温期珊瑚生长所揭示的环境突变事件[J]. *中国科学(D辑:地球科学)*, 2002, 32(2): 149-156.
- [4] 林武辉, 余克服, 王英辉, 等. 珊瑚礁区沉积物的极低放射性水平特征与成因[J]. *科学通报*, 2018, 63(21): 2173-2183.
- [5] 张晓笛, 毕倩倩, 蔡焯颖, 等. 应用<sup>210</sup>Pb的南海黑角珊瑚定年[J]. *核化学与放射化学*, 2015, 37(2): 120-128.
- [6] TOGGWEILER J R, TRUMBORE S. Bomb-test <sup>90</sup>Sr in Pacific and Indian Ocean surface water as recorded by banded corals[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1985, 74(4): 306-314.
- [7] BIDDULPH D L, BECK J W, BURR G S, et al. Two 60-year records of <sup>129</sup>I from coral skeletons in the South Pacific Ocean[J]. *Radioactivity in the Environment*, 2006, 8: 592-598.
- [8] BAUTISTA VII A T, MATSUZAKI H, SIRINGAN F P. Historical record of nuclear activities from <sup>129</sup>I in corals from the northern hemisphere (Philippines)[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2016, 164: 174-181.
- [9] SAKAGUCHI A, NOMURA T, STEIER P, et al. Temporal and vertical distributions of anthropogenic <sup>236</sup>U in the Japan Sea using a coral core and seawater samples[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2016, 121(1): 4-13.
- [10] FROEHLICH M B, CHAN W Y, TIMS S G, et al. Time-resolved record of <sup>236</sup>U and <sup>239, 240</sup>Pu isotopes from a coral growing during the nuclear testing program at Enewetak Atoll (Marshall Islands)[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2016, 165: 197-205.
- [11] FROEHLICH M B, TIMS S G, FALLON S J, et al. Nuclear weapons produced <sup>236</sup>U, <sup>239</sup>Pu and <sup>240</sup>Pu archived in a *Porites Lutea* coral from Enewetak Atoll[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2017, 178/179: 349-353.
- [12] MEECE D E, BENNINGER L K. The coprecipitation of Pu and other radionuclides with CaCO<sub>3</sub>[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(7): 1447-1458.
- [13] BENNINGER L K, DODGE R E. Fallout plutonium and natural radionuclides in annual bands of the coral *Montastrea annularis*, St. Croix, US Virgin Islands[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(12): 2785-2797.
- [14] PURDY C B, DRUFFEL E R M, LIVINGSTON H D. Anomalous levels of <sup>90</sup>Sr and <sup>239, 240</sup>Pu in Florida corals: Evidence of coastal processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(6): 1401-1410.
- [15] BUESSELER K O. The isotopic signature of fallout plutonium in the North Pacific[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1997, 36(1): 69-83.
- [16] LINDAHL P, ASAMI R, IRYU Y, et al. Sources of plutonium to the tropical Northwest Pacific Ocean (1943-1999) identified using a natural coral archive[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(5): 1346-1356.
- [17] LINDAHL P, ANDERSEN M B, KEITH-ROACH M, et al. Spatial and temporal distribution of Pu in the Northwest Pacific Ocean using modern coral archives[J]. *Environment International*, 2012, 40: 196-201.
- [18] 赵焕庭, 王丽荣, 袁家义. 南海诸岛珊瑚礁可持续发展[J]. *热带地理*, 2016, 36(1): 55-65.
- [19] UNSCEAR. Sources and effects of ionizing radiation[C]// Report to the General Assembly, with Scientific Annexes. New York: United Nations, 2000.
- [20] KELLEY J M, BOND L A, BEASLEY T M. Global distribution of Pu isotopes and <sup>237</sup>Np[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 237/238: 483-500.
- [21] SEABORG G T, PERLMAN M L. Search for Elements 94 and 93 in Nature. Presence of <sup>94</sup>239 in Pitchblende I[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1948, 70(4): 1571-1573.
- [22] PEPPARD D F, STUDIER M H, GERGEL M V, et al. Isolation of Microgram Quantities of Naturally-occurring Plutonium and Examination of its Isotopic Composition[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(6): 2529-31.
- [23] TAYLOR D M. Environmental plutonium-creation of the universe to twenty-first century mankind[J]. *Radioactivity in the Environment*, 2001, 1: 1-14.
- [24] IMAI T, SAKANOUÉ M. Content of plutonium, thorium and protactinium in sea water and recent coral in the North Pacific[J]. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, 1973, 29(2): 76-82.
- [25] MURAMATSU Y, HAMILTON T, UCHIDA S, et al. Measurement of <sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu isotopic ratios in soils from the Marshall Islands using ICP-MS[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 278(1/2/3): 151-159.
- [26] GUAN Y J, MAI J Y, WANG H J, et al. Plutonium isotopes and radionuclides in corals around Weizhou land in Beibu Gulf, China[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2021, 176: 109873.