

黄河口新生湿地沉积物放射性核素及其对沉积过程变化指示作用解析

王启栋^{1,2)}, 宋金明¹⁾, 李学刚¹⁾, 袁华茂¹⁾, 李宁¹⁾, 曹磊^{1,2)}

1) 中国科学院海洋研究所生态与环境科学重点实验室, 山东青岛, 266071;

2) 中国科学院大学, 北京, 100049

内容提要:为探讨放射性核素对沉积速率、沉积环境变化以及重大环境历史事件的指示作用, 本文首次报道了用 HPGe γ 谱仪测定黄河口新生湿地柱状沉积物中 6 种放射性核素活度的结果, 并根据 ^{137}Cs 的垂直分布估算了沉积速率, 探讨了放射性核素与有机质的关系及其垂直变化与沉积过程变化的对应关系。结果表明, 黄河口新生湿地柱状沉积物中 6 种放射性核素的平均比活度分别为 ^{40}K (687.33 ± 54.59) Bq/kg、 ^{137}Cs (8.60 ± 1.35) Bq/kg、 ^{226}Ra (29.96 ± 4.23) Bq/kg、 ^{228}Ra (69.96 ± 6.63) Bq/kg、 ^{228}Th (45.35 ± 4.58) Bq/kg 和 ^{238}U (60.52 ± 15.37) Bq/kg, 与其他区域相比, 黄河口新生湿地 ^{137}Cs 、 ^{238}U 含量偏高。除 ^{137}Cs 外, 其他 5 种核素均与 TOC 呈显著正相关, 表明有机质有利于核素在沉积物中的保留。 ^{137}Cs 的垂直分布与黄河口净造陆速率的年际变化具有一致性, 据此估算获得近 20 年该区域平均沉积速率为 2.8 cm/a, 其中河口湿地形成初期沉积速率较高, 而后逐渐减小并保持相对稳定。放射性核素比活度的垂直变化可反映沉积过程中黄河断流、黄河调沙以及大的洪水等重大环境事件, 可以作为指示沉积变化特征的重要指标。

关键词:放射性核素; 沉积速率; 沉积环境变化; 新生湿地; 黄河口

地处海陆交接地带的河口湿地, 是海陆相互作用最活跃的区域。在包括人类活动在内的诸多因素的共同影响下, 河口湿地成为地球上最复杂的生态系统之一, 也因此成为研究的热点。河口湿地是河流携带的陆源物质及海洋生物源物质堆积的重要场所, 因此其沉积特征反映了沉积环境的变化, 甚至可以作为气候变化以及海平面波动的重要指示 (Abdi et al., 2009)。

天然放射性核素广泛分布于地球环境中, 如土壤、沉积物、水和空气等, 主要包括铀系和钍系核素以及 ^{40}K 。自然环境的放射性水平与地质条件以及土壤或沉积物的形成状况有关 (Akozcan, 2012)。沉积物中放射性核素的含量、分布及迁移规律是地球化学的重要研究内容, 被广泛应用于河口、海岸及陆架区域沉积物年龄的确定, 沉积过程的揭示和物质来源判断等。除天然核素外, 人类核试验等活动还产生了 ^{137}Cs 等人工核素。 ^{137}Cs 半衰期为 30.17a, 在沉积物中的垂直分布通常会出现峰值, 对应特定的

年份, 因此有重要的计年意义。沉积速率或沉积物年龄的研究中一般将 ^{137}Cs 与 ^{210}Pb 的计年结果相互印证 (万国江, 1997, 1999)。然而在河口区域, 物质交换迅速, 难以满足稳定的沉积通量, 核素的垂直分布不再单是大气沉降后稳定衰变的结果, 因此传统的核素计年方法不再适用。如在黄河口新生湿地, 沉积物主要来自于黄河泥沙, 核素的分布必然与泥沙的来源密切相关。 ^{137}Cs 还经常被用于土壤侵蚀的研究 (张信宝等, 2007), 而黄河泥沙主要来自于土壤侵蚀严重的黄土高原, 因此本文试图从 ^{137}Cs 的垂直分布与黄河来沙量的关系探究河口区计算沉积速率的新方法。

黄河口湿地位于山东省东营市, 是我国典型的滨海湿地。黄河入海口的频繁改动所造成的河口湿地复杂的沉积过程一直是研究的热点。学者们从不同角度对黄河口湿地的沉积特征进行了研究, 但仍存在许多问题。一方面, 黄河口湿地不同区域植被状况不同, 受地表径流、潮汐作用的影响程度不同,

注: 本文为国家海洋公益性项目 (201205008); 国家海洋局环境评价项目 (DOME (MEA)-01-01) 的成果。

收稿日期: 2013-10-21; 改回日期: 2013-04-10; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 王启栋, 男, 1990 年生。博士研究生。主要从事滨海湿地生物地球化学过程研究。通讯地址: 266071, 青岛中国科学院海洋研究所; Email: tdxzwqd@126.com。通讯作者: 宋金明, 研究员; Email: jmsong@ms.qdio.ac.cn。

物质堆积状况差异明显。另一方面,人类以及其他生物的活动对沉积过程的扰动使得还原沉积历史、准确获取沉积速率很困难。鉴于湿地研究的重要性以及有关黄河口湿地沉积物放射性核素从未见报道,本文用 γ 谱仪测定了黄河口新生湿地沉积物岩芯的放射性核素活度,根据核素垂直变化以及河口净造陆速率的对应变化估算了其沉积速率,在此基础上,探讨了放射性核素对黄河口湿地沉积变化过程特别是重大环境历史事件的指示作用。

1 样品采集和测定

1.1 样品的采集

2012 年 5 月在黄河口湿地自然保护区黄河北岸用土壤剖面法采集柱状沉积物样品。采样位置 ($37^{\circ}46.032'N, 119^{\circ}09.618'E$) 如图 1 所示 (便携式 GPS 导航仪定位), 距离海岸线 5 ~ 6km, 距离黄河岸边 500m 左右。采样处均匀分布着翅碱蓬, 在轻轻拔掉碱蓬后挖掘土壤剖面, 并从表层开始按 2cm 间隔分层取样至 70cm, 在采样过程中避开生物洞穴、挑选无明显生物扰动的样品并记录剖面的形态特

征。沉积物样品用锡箔纸包裹后保存于铝盒内, 用于实验室测量。

1.2 样品测定和数据分析

取一定量的样品烘干后称重, 计算含水率。将烘干后的样品磨细, 过 160 目筛, 装入聚乙烯样品管中放置 20 天, 然后用美国 Canberra 公司生产的 HPGe γ 谱仪测量样品的放射性同位素的活度。效率刻度用核工业北京地质研究院提供的标准源完成, 标准源粒径和密度与样品接近。测量每种核素所用的 γ 射线特征峰及其分支比为: ^{238}U , 63.2keV (分支比 3.826%) 和 92.6keV (分支比 5.41%); ^{228}Th , 238.6keV (43.6%) 和 583.1keV (30.96%); ^{228}Ra , 338.7keV (11.9%)、911.2keV (27%) 和 968.8keV (16.3%); ^{226}Ra , 295.2keV (19.85%)、351.9keV (37.2%) 和 609.3keV (46.3%); ^{210}Pb , 46.5keV (4.25%); ^{40}K , 1460.5keV (10.67%)。峰面积采用全能峰面积法计算。测量结果以活度表示, 除以样品质量得到比活度。

沉积物有机碳含量采用重铬酸钾氧化法测定, 总氮含量采用过硫酸钾溶液消解、磺胺—盐酸萘乙



图 1 黄河口湿地柱状沉积物采样位置

Fig. 1 Coring site in the wetlands of the Yellow River Estuary

二胺光度法测定(李学刚等,2005),容重采用环刀法测量。

采用 SPSS19.0 和 Origin9.0 软件进行相关的数据分析和制图。

2 研究结果

2.1 放射性核素 ⁴⁰K、¹³⁷Cs、²²⁶Ra、²²⁸Ra、²²⁸Th、²³⁸U 的垂直分布

黄河口湿地柱状沉积物中 ⁴⁰K、¹³⁷Cs、²²⁶Ra、²²⁸Ra、²²⁸Th、²³⁸U 等 6 种放射性核素的含量(本文中核素的含量指活度浓度,即单位质量沉积物中的核素的活度水平,或者比活度,用 *c* 表示)均服从正态分布(显著性水平 *P* = 0.05),因此其平均含量用算术平均值表示,如表 1 所示。⁴⁰K、¹³⁷Cs、²²⁶Ra、²²⁸Ra、²²⁸Th 和 ²³⁸U 的平均含量分别为 687.33 ± 54.59 Bq/kg、8.60 ± 1.35 Bq/kg、29.96 ± 4.23 Bq/kg、69.96 ± 6.63 Bq/kg、45.35 ± 4.58 Bq/kg、60.52 ± 15.37 Bq/kg(算术平均值 ± 标准差)。其中 ⁴⁰K 含量的变异系数(标准差/算术平均值)最小,²³⁸U 含量的变异系数最大,反应出它们垂直分布的变化程度有所不同。6 种放射性核素的比活度垂直分布见图 2。

⁴⁰K 是唯一可用 γ 谱方法测量且不成系存在的天然放射性核素,其半衰期高达 1.277Ga。近岸沉积物中的 ⁴⁰K 主要来自于河流的搬运(陈锦芳等,2005)。与其他核素相比,⁴⁰K 的含量水平要高出 1~2 个数量级。⁴⁰K 在沉积物岩芯中的典型分布特征是含量随深度变化较小。黄河口新生湿地 ⁴⁰K 的含量除在 28~44cm 深度段出现十分明显的下降趋势外,整体上波动幅度较小,说明物质来源基本稳定。¹³⁷Cs 是一种人工核素,主要由人类核试验产生,因其半衰期只有 30.17a,常被用来测定沉积物年龄。¹³⁷Cs 在沉积物岩芯中的分布通常与核事件密切相关,因此其分布模式特征明显,一般会出现明显的

峰值及断层,而黄河口湿地 ¹³⁷Cs 的垂直分布具有很强的连续性,且多次出现极值,很可能意味着该区域 ¹³⁷Cs 的主要来源并非大气沉降。²²⁸Ra 和 ²²⁸Th 同属于钍(4*n* 系)衰变系列,分别为最原始的衰变母体 ²³²Th 的第一代和第三代子体,并且是整个衰变系列除 ²³²Th 外半衰期最长和次长的核素,因此其在沉积物中的垂直分布十分类似。黄河口新生湿地沉积物中,²²⁸Ra 和 ²²⁸Th 的变化规律基本一致,均在 30~50cm 之间出现了向低值的剧烈波动,但是二者含量差异较大,*c*(²²⁸Ra)/*c*(²²⁸Th)为 1.40~1.74,这种差异主要是由二者化学性质的差异导致的迁移行为的不同所引起。²²⁸Th 具有很强的颗粒活性,容易被颗粒吸附沉积到水底,因此康兴伦等(2002)在河口沉积物中检测到了 ²²⁸Th 的过剩,与我们的结果正好相反,这说明在水下和陆上的沉积物中,²²⁸Ra 或 ²²⁸Th 吸附和解吸以及迁移过程的机制不同。在陆上三角洲,²²⁸Ra 比 ²²⁸Th 更容易累积,或者 ²²⁸Th 比 ²²⁸Ra 更容易被移出。²²⁶Ra 的垂直分布波动较大,其含量在 5 种自然核素中最小。²²⁶Ra 在河口区通常表现出非保守性。由于分配系数的不同,²²⁶Ra 在海水中以溶解态形式存在,而在河水中则表现出了颗粒活性(Li Yuanhui et al., 1979),因此黄河泥沙在堆积之前遇到海水造成 ²²⁶Ra 的解吸以及潮水对河口湿地的侵袭是造成沉积物中 ²²⁶Ra 含量相对较小的原因。²³⁸U 难以被颗粒吸附,表现出非颗粒活性。黄河口新生湿地沉积物中 ²³⁸U 的分布与其他核素有明显差异,50cm 以前呈现出波动中逐渐减小的趋势,而 55cm 以下又稳定在平均值以上。*c*(²²⁶Ra)/*c*(²³⁸U)介于 0.34~0.72,表层和底层较小,中间 20~40cm 深度段的高值是由相对较高的 ²²⁶Ra 含量造成的,平均值为 0.46,说明 ²²⁶Ra 相对于 ²³⁸U 有较大亏损。

同国内其他区域相比(表 2),黄河口新生湿地 ²³⁸U 的含量明显高于其他潮间带,²²⁶Ra 虽然低于全

表 1 黄河口湿地沉积物中的放射性核素含量(Bq/kg)
Table 1 Specific activities of radionuclides in the core sediments of Yellow River Estuary wetlands

放射性核素	统计值(Bq/kg)			
	最大值	最小值	算术平均值	标准差
⁴⁰ K	785.30	568.49	687.33	54.59
¹³⁷ Cs	11.25	5.48	8.60	1.35
²²⁶ Ra	35.9	19.68	29.96	4.23
²²⁸ Ra	80.92	55.04	69.96	6.63
²²⁸ Th	53.89	34.16	45.35	4.58
²³⁸ U	81.33	32.67	60.52	15.37

国平均值,但与胶州湾、兴化湾潮间带地区相当。 ^{228}Ra 的含量处于较高水平,尤其 $c(^{228}\text{Ra})/c(^{228}\text{Th})$ 远高于其他区域(潮间带 ^{228}Ra 和 ^{228}Th 基本保持平衡),这可能体现了河口湿地和普通潮间带区域核素迁移机制的不同,在河口湿地河流的搬运作用对核素的含量及分布有较大影响。 ^{137}Cs 的含量远高于其他区域, ^{40}K 也高于全国平均水平。从表2中还可以看出,中国南北区域核素含量的差异,以厦门和兴化湾潮间带为代表的南部沿海钍系核素、 ^{226}Ra 和 ^{40}K 等均高于黄河口、胶州湾等北方区域,整体放射性水平也偏高。而同国外其他沿海区域相比,中国沿岸区域放射性核素的平均水平明显偏高,体现了中国陆地与其他陆地土壤母质的岩性差异。

2.2 放射性核素比活度比值的垂直变化

对6种放射性核素进行聚类分析(图3),结果显示 ^{228}Ra 、 ^{228}Th 和 ^{137}Cs 具有相似的分布规律,与其他三种核素的分布规律各不相同。因此,选取变化规律差异显著的 ^{228}Ra 、 ^{40}K 、 ^{226}Ra 和 ^{238}U 四种核素,研究了其相互之间比值的垂直分布规律(图4)。从图中

可以看出, $c(^{226}\text{Ra})/c(^{40}\text{K})$ 、 $c(^{228}\text{Ra})/c(^{40}\text{K})$ 和 $c(^{238}\text{U})/c(^{40}\text{K})$ 的垂直分布与 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 和 ^{238}U 的垂直分布具有一致性,这主要是由于 ^{40}K 含量分布的变异性小,上下较为均一,同时也说明 ^{40}K 对其他核素的迁移转化过程基本没有影响。 $c(^{228}\text{Ra})/c(^{226}\text{Ra})$ 的垂直分布趋势明显,40cm以上变化较小,40cm以下变化剧烈,50cm深度出现的极大值对应 ^{226}Ra 在此处有极小值。 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 同为镭的同位素,化学性质类似,但是来源不同。 ^{228}Ra 的比活度水平受控于母体 ^{232}Th ,在长期平衡体系中与母体比活度水平保持一致,因此其与 ^{226}Ra 含量分布的不同本质上体现的是 ^{232}Th 与 ^{226}Ra 性质的差异,这种差异在 $c(^{228}\text{Ra})/c(^{238}\text{U})$ 和 $c(^{226}\text{Ra})/c(^{238}\text{U})$ 的垂直分布中也有所体现。 $c(^{228}\text{Ra})/c(^{238}\text{U})$ 的分布与 ^{238}U 的分布基本相反,而 $c(^{226}\text{Ra})/c(^{238}\text{U})$ 则在一定的区间内来回波动(0.69~1.04),没有明显趋势。 $c(^{228}\text{Ra})/c(^{238}\text{U})$ 可以反映物质的来源,其值越高海洋特征越明显(李培泉等,1984)。黄河口新生湿地 $c(^{228}\text{Ra})/c(^{238}\text{U})$ 平均值为0.84,表现为显著的陆源特征,且其来回

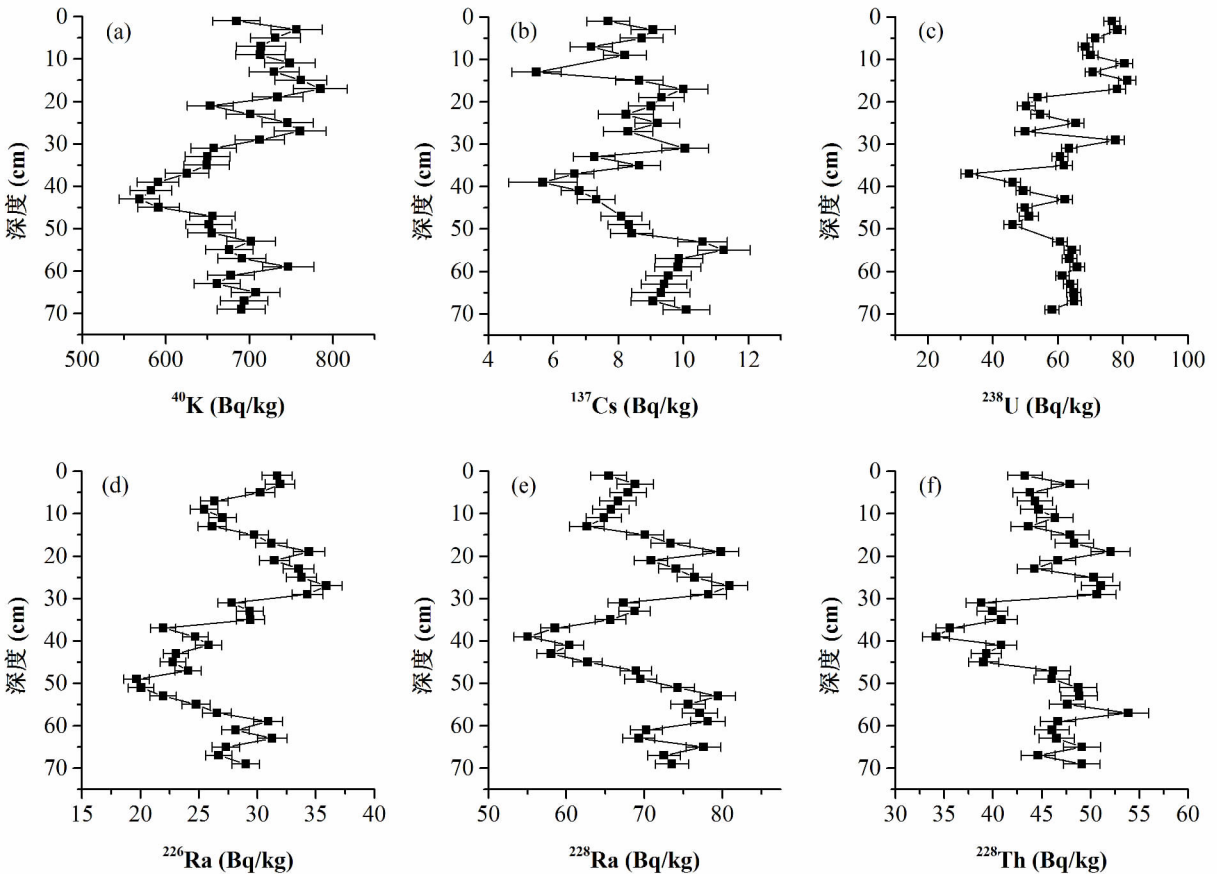


图2 黄河口湿地沉积物放射性核素含量的垂直分布
Fig. 2 Vertical distributions of radionuclides in the core sediments of the Yellow River Estuary wetlands

波动的垂直分布规律也印证了河口地区物质堆积与海侵的交替过程。

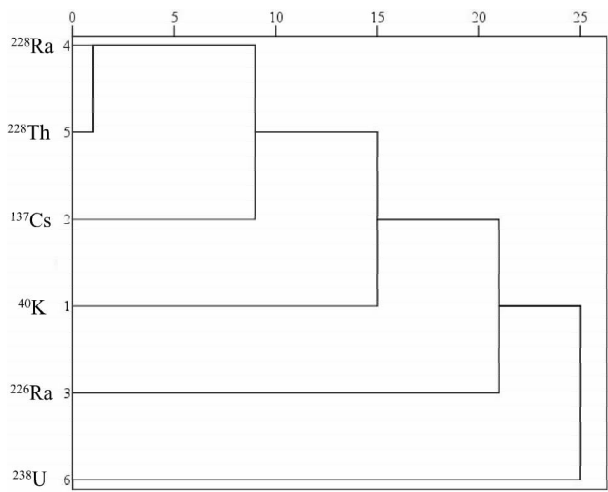


图 3 黄河口湿地沉积物放射性核素含量聚类分析
Fig. 3 Hierarchical clustering analysis
of the radionuclides' specific activities in the
core sediments of Yellow River Estuary wetlands

2.3 总有机碳和总氮垂直分布特征

总有机碳(TOC)与总氮(TN)是重要的沉积物参数,也是沉积变化指标建立过程中需要综合考虑的重要因素。黄河口新生湿地 TOC 和 TN 的垂直分布比较类似(图 5),其含量范围分别为 0.21% ~ 1.20%、0.35mg/g ~ 1.17mg/g,平均含量分别为 0.42%、0.47mg/g,最大值和最小值均出现在表层和 40cm 深度。40cm 以上,TOC 和 TN 均呈现出随深度增加而逐渐减小的趋势,45cm 以下含量又有所增加并且变化不规律。含水率的变化可能会部分解释形成这种分布的原因。在 45cm 位置,含水率突

然增大,45cm 以上及以下的平均含水率分别为 33.2% 和 41.1%。研究显示,黄河三角洲地下水位埋深一般在 0.5 ~ 2.5m,其中滨海地带普遍小于 1m (安乐生,2012)。因此,可以估计 45cm 深度以下受到了地下水系的影响,地下水携带的物质及其造成的缺氧环境可能是 TOC 有所增加的原因之一。

TOC 和 TN 在 $P < 0.01$ 水平上显著相关,皮尔森相关系数高达 0.916(如图 6),说明 TN 大部分以有机氮的形式存在。C/N 介于 5.45 ~ 10.78,TOC 与 C/N 在 $P < 0.01$ 水平显著相关,皮尔森相关系数为 0.618;TN 与 C/N 也表现出显著相关性($P < 0.05$),但皮尔森相关系数却为正值(0.361),而如果不考虑受植物凋落物影响严重的表层,则二者无显著相关性,这说明了氮的输入输出总是伴随着 TOC 的输入与降解,而 TOC 的输入与降解还包含其他没有氮参与的过程。

3 讨论

3.1 放射性核素与 TOC、TN 的关系

沉积物中的有机质能与放射性核素产生相互作用 (Agapkina et al., 1995),从而影响其迁移分布。探究放射性核素与 TOC、TN 等的相关关系,不仅可以利用有机质含量这一沉积物参数指示放射性核素可能的分布特征,还可以根据放射性核素的含量、形态及变化反映土壤有机碳库的变化趋势。

黄河口新生湿地土壤放射性核素含量与 TOC、TN 及 C/N 的关系见表 3。由于表层 TOC、TN 远高于次表层及其他深度,可能是过多的植物碎屑难以去除干净所致,因此在相关性分析时将其去除,以确保结果更准确的反应整体特征。结果显示,除

表 2 黄河口湿地放射性核素含量与其他区域比较 (Bq/kg)
Table 2 Comparison of radionuclides' activity concentrations (Bq/kg) between the
Yellow River Estuary wetlands and other regions

研究区域	²³⁸ U	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	²²⁶ Ra	¹³⁷ Cs	⁴⁰ K	资料来源
黄河口湿地	60.5	70.0	45.4	28.0	8.6	687.3	本文
胶州湾潮间带	42.5	37.4	37.2	26.6	1.5	655	刘广山等,2008
厦门潮间带	40.2	69.3	71.6	32.4	—	692	陈锦芳等,2005
兴化湾西岸潮间带	45.4	61.2	61.2	31.4	0.9	804	纪丽红等,2009
中国平均	38.5	—	—	37.6	—	584	Wang,2002
土耳其爱琴海沿岸	12.46	—	—	10.41	—	422.6	Akozcan,2012
希腊 Patras 湾近岸	21.8	—	—	22.6	5.3	497	Papaefthymiou et al.,2007
埃及红海海滩	25.3	—	—	24.7	4.1	427.5	El Mamoney et al.,2004
世界平均	35	—	—	35	—	400	UNSCEAR,2000

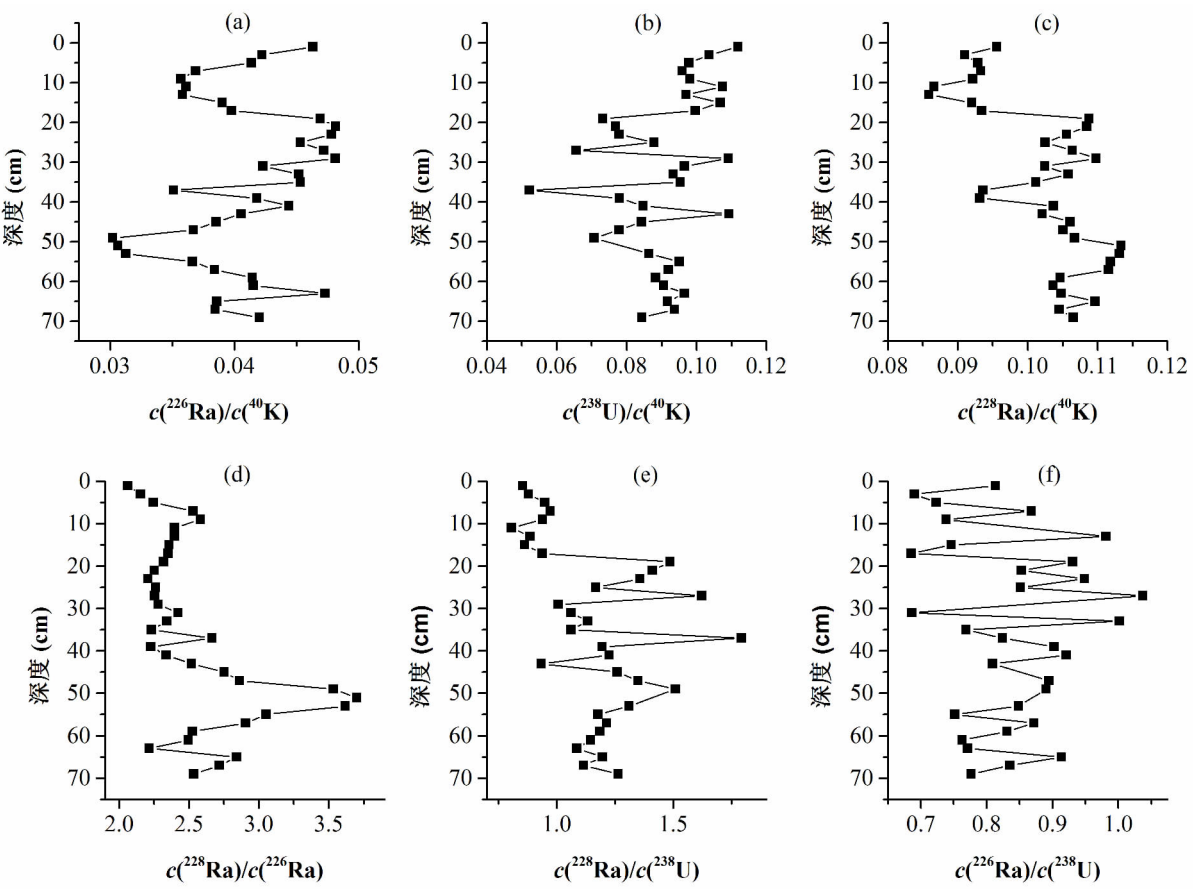


图4 放射性核素含量比值的垂直变化
Fig. 4 Vertical variation of the specific activity ratios of radionuclides

¹³⁷Cs外,其他放射性核素含量都与 TOC 显著相关,其中⁴⁰K与 TOC 的皮尔森相关系数最高。一般认为⁴⁰K与总钾有恒定的含量比,⁴⁰K天然丰度为0.012%,每克钾中⁴⁰K的活度为30.5Bq,研究中可以通过⁴⁰K推算总钾含量(刘广山等,2001),因此可以说明黄河口新生湿地土壤中总有机碳与总钾含量线性相关。Ra、Th、U等核素含量与TOC均为正相关关系,一定程度上说明了沉积物中高含量有机质的存在有利于核素的保留,研究表明放射性核素可

与腐植酸、富里酸等有机质形成十分稳定的复合物,尤其是铜系元素,能与土壤有机质强烈结合形成1:1或者1:2的化合物(Carlsen,1985)。但是Ra、Th、U等核素含量与TOC的线性相关系数相对较小,这可能是由于黄河口湿地土壤有机质含量较低,有机配体浓度不足所致。另有研究显示,土壤有机质的存在会降低放射性铯在粘土矿物中的分配系数,从而减少Cs的吸附及其生物可利用性(Carlsen,1985),而在黄河口湿地,Cs含量与TOC不存在相

表3 放射性核素含量与 TOC、TN 及 C/N 的相关性

Table 3 Correlation analysis between radionuclides' activity concentrations with TOC, TN and C/N

	⁴⁰ K	¹³⁷ Cs	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	²³⁸ U
TOC	0.866 **	0.280	0.542 **	0.469 **	0.597 **	0.576 **
TN	0.700 **	0.394 *	0.261	0.340 *	0.563 **	0.611 **
C/N	0.642 **	0.072	0.600 **	0.380 *	0.357 *	0.336

注: * 指 P<0.05, ** 指 P<0.01; 双尾检验。

关关系,一方面可能由于有机质含量低;另一方面黄河口湿地土壤以粉砂为主,颗粒较粗,再加上河流与潮汐的冲刷,削弱了有机质对 Cs 的影响。核素含量与 TN 的显著相关性可能是因为 TN 主要以有机质的形式存在。

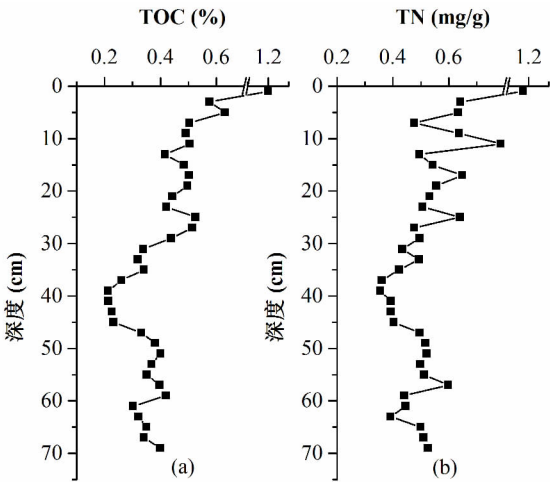


图 5 TOC 和 TN 的垂直分布
Fig. 5 The depth profile of TOC and TN

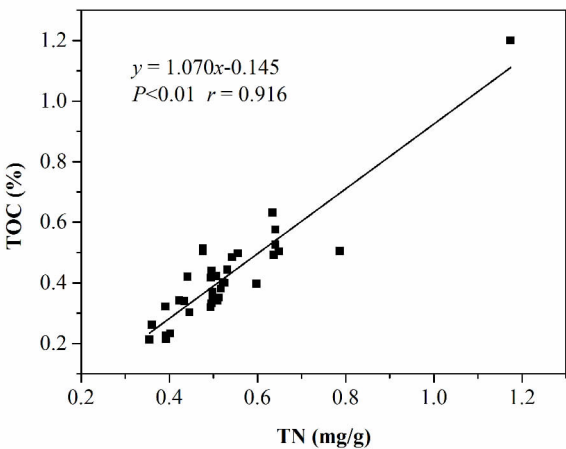


图 6 TOC 和 TN 的线性相关关系
Fig. 6 Relationship between TOC and TN

3.2 新生湿地的沉积速率

沉积速率的研究是沉积变化过程研究的核心内容之一。利用天然同位素²¹⁰Pb以及人工核素¹³⁷Cs进行测年的方法被广泛应用于湖泊、近岸海洋及潮间带等区域沉积速率的研究 (Li Fengye, 1993, LiFengye et al., 2006; 李凤业等, 2003; 万国江, 1997)。利用²¹⁰Pb测年的前提是沉积物中过剩²¹⁰Pb的输入通量保持稳定且不发生沉积后的迁移,然而

在黄河口地区,河道改动频繁,海陆交互作用复杂,沉积环境不稳定,不仅可能发生铅、镭等元素的迁移,沉积速率也会受河水径流量以及潮汐等因素的影响而产生较大变化,难以满足测年条件。¹³⁷Cs测年的依据是,由于大气核试验在 1961 ~ 1962 年间达到高峰,由此产生的人工核素¹³⁷Cs在沉积物中的含量会在 1963 年出现峰值 (1986 年切尔诺贝利核泄漏对中国区的影响有待考量),而黄河口新生湿地形成于 1976 年黄河改道清水沟之后,因此无法以该峰值作为时间标尺进行计年。

显然常规方法无法对黄河口新生湿地的沉积速率进行研究。然而,沉积物中仍然具有较高的¹³⁷Cs含量,并且随着深度增加呈现出高低变化,与许多研究中 (孟伟等, 2005; 万国江, 1999) ¹³⁷Cs含量在出现极大值的深度以上迅速衰减至浅层几乎检测不到的分布模式明显不同。黄河口新生湿地的沉积物主要来自于黄河泥沙,其沉积速率的快慢也主要取决于黄河输沙量的大小,而黄河泥沙则主要来自于黄土高原的土壤侵蚀,研究显示每年黄土高原土壤侵蚀总量的 81% 都进入了黄河 (李仁英等, 2004)。¹³⁷Cs经大气干湿沉降到达地表后迅速被土壤粘土矿物和有机质紧密吸附,它在土壤中的含量变化主要由土壤侵蚀及人为的犁耕作用等引起,所以¹³⁷Cs示踪技术被广泛应用于黄土高原土壤侵蚀的研究 (李仁英等, 2004)。由此可以推断,黄河口新生湿地沉积物中的¹³⁷Cs主要来源于黄土高原的土壤,并由黄河携带至河口处堆积。此外,李仁英 (2003) 等研究发现黄土高原区土壤中的¹³⁷Cs含量与有机碳含量显著相关,而本研究中二者无相关性,这也证明了黄河口新生湿地沉积物中¹³⁷Cs的主要来源非大气沉降而是外部输入。

通过上述分析,可以认为黄河口新生湿地沉积物中¹³⁷Cs的含量与黄河输沙量有密切关系。但是河流泥沙除在河口湿地堆积外,还有大量进入近海,并且河口湿地还会受到海水的冲刷,造成堆积与侵蚀的交替,河口湿地沉积物只是黄河输沙的一部分。而黄河口的造陆速率则能直接反应物质堆积的多少。根据沉积物容重 (g/cm³),将单位质量的¹³⁷Cs活度转变为 2cm 深度内单位面积的活度 (mBq/cm²),并将单位面积的¹³⁷Cs活度的垂直分布与黄河现行流路清水沟叶瓣净造陆速率 (km²/a) 的年际变化 (魏晓燕^①) 进行对比,发现其变化趋势具有一致性 (如图 7)。引入数字信号处理中衡量两条波形曲线相似性的算法 (程乾生, 2003),对两条变化曲线

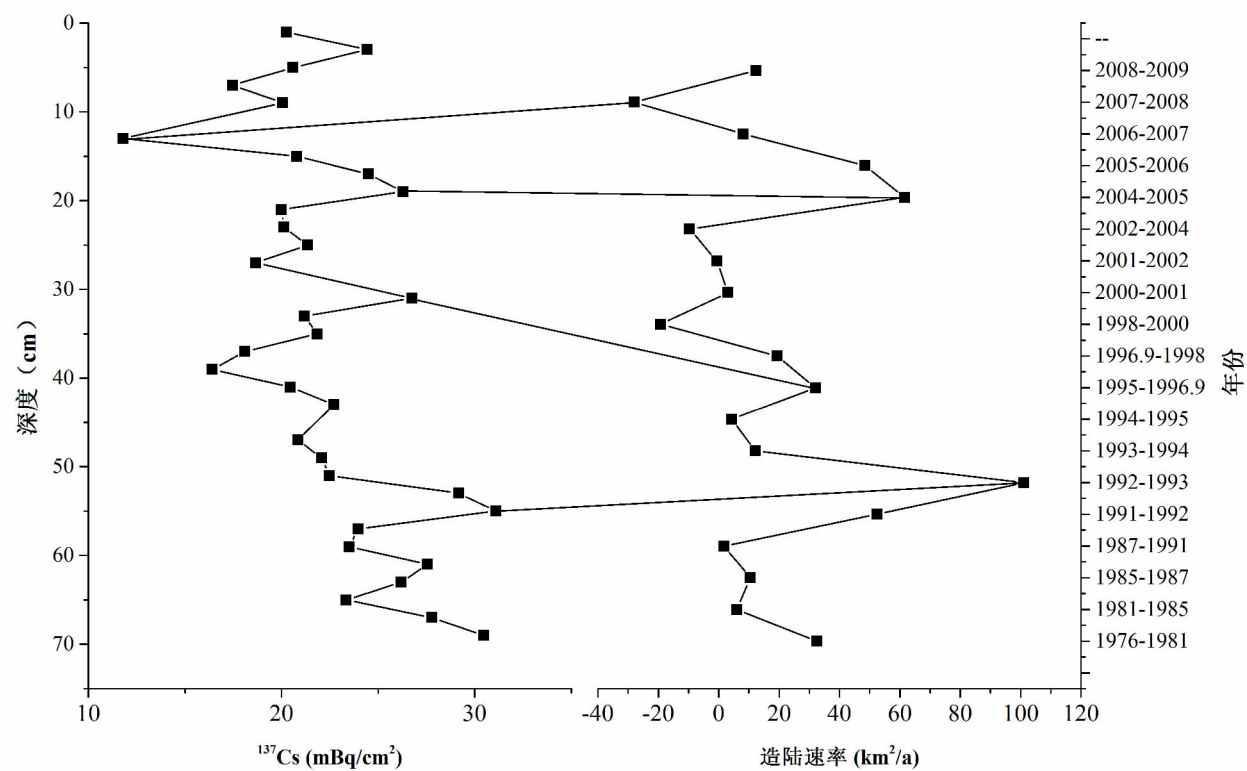


图 7 清水沟叶瓣年均净造陆速率与¹³⁷Cs比活度垂直分布对比(造陆速率来自于魏晓燕^①)
Fig. 7 Comparision of the average annual net epeirogenic rate of Qingshuigou lobe with verticle distribution of specific activity of ¹³⁷Cs

的相似性进行验证,其中造陆速率通过线性插值方法加密数据点,结果表明¹³⁷Cs单位面积活度的垂直分布曲线,与造陆速率变化曲线互相关系数为 0.6 (如图 8),属于较显著相关。由于沉积速率是变化的,因此固定坐标下的比较会有偏差,而该算法提供了不同坐标偏移量的比较(图 8 中的横坐标),并且表明在图 7 的坐标中发生较小偏移后曲线吻合程度最高。

由于核素分布的诸多不确定性以及两条变化曲线存在的部分不一致性,无法将沉积物深度与年份一一对应,但是¹³⁷Cs的剧烈变化主要是由物质堆积的变化引起,因此其活度变化剧烈的位置应该对应于造陆率变化剧烈的位置,也即两条曲线中的部分极值点处相互对应。根据上文两条曲线相关关系的结论,对当前坐标进行较小偏移后曲线吻合程度最高,因此可以推测,13cm 深度对应的年份为 2007 年,19cm 深度对应的年份为 2004 年,31cm 深度对应 1996 年(此处偏移较多,误差可能较大),55cm 深度对应年份为 1992 年。从而进一步计算出沉积速

率为:1992 ~ 1996 年间 6.0cm/a; 1996 ~ 2004 年间 1.5cm/a;2004 ~ 2007 年间 2.0cm/a;1992 年以来平均沉积速率为 2.8cm/a。

上世纪 90 年代 Li Fengye (1993) 曾利用过剩²¹⁰Pb的方法对取自黄河口的柱状沉积物样品进行沉积速率的研究,其中的 6-1' (37.80°N,119.28°E) 柱

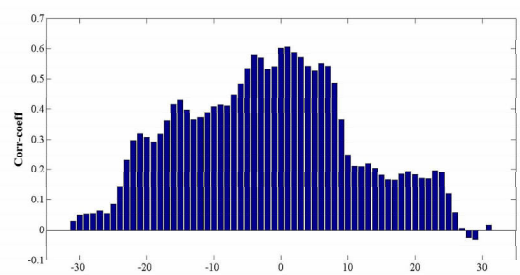


图 8 ¹³⁷Cs比活度与造陆速率变化曲线的互相关关系
Fig. 8 Cross-correlation between ¹³⁷Cs specific activity and epeirogenic rate

样位置与本文的采样位置十分接近,其沉积速率为 8.9cm/a。丁玉蓉等(2012)等则根据黄河三角洲分流河道频繁改动过程中不同叶瓣体相互叠加所形成的沉积序列,计算 1976 年以来所形成的新生湿地的沉积速率,其中距离本文采样位置最近的样点其平均沉积速率为 4.1cm/a。本研究根据比¹³⁷Cs含量的垂直分布和净造陆速率年际变化的方法所获取的沉积速率,与上述研究结果相当,并且反应了不同时期沉积速率的变化。黄河口新生湿地形成早期,大量泥沙堆积,河口快速向海延伸,沉积速率较快;上世纪 90 年代中后期,黄河出现大面积长时间的断流,来水来沙急剧减少,造陆缓慢甚至出现了净蚀退,沉积速率也相应较小;本世纪初,黄河实行调水调沙,来沙量增加,再加上碱蓬等植被的生长,沉积速率又有所增加。

3.3 核素与沉积过程的变化

根据¹³⁷Cs的垂直分布获得的沉积速率,可将沉积深度与年份相对应。自黄河改道清水沟以来,发生过数次会对沉积过程产生影响的事件,如 1982 年的黄河大洪水,1996 年清 8 出汉,1997 年长达 226 天的断流和 330 天无水入海,2002 年开始的黄河调水调沙,2003 年 10 月遭受强台风风暴潮袭击等(张晓龙,2005)。这些事件造成了沉积过程的突然变化,同时也使得放射性核素的含量及其比值发生突变,因此在¹³⁷Cs计年的基础上,放射性核素及其比值的垂直变化可以作为反映沉积变化过程以及沉积历史事件的重要指标。

⁴⁰K、²³⁸U、²²⁸Ra、²²⁸Th等核素在 40cm 左右出现极低值,²²⁶Ra的极低值出现在 50cm 左右。根据计

年结果,40cm ~ 50cm 段处于 1992 ~ 1996 年间,该阶段黄河口造陆缓慢,黄河单股入海,两侧发生了侵蚀。而采样位置当时距河道较远,距海较近,侵蚀比较严重(图 9 左),因此几种核素的含量几乎成线性逐年降低,²²⁶Ra的变化较其他核素提前,可能是由于其遇到盐度较高的海水,比其他核素更快解吸释放的缘故。1996 年以后清 8 出汉,样点位置十分靠近河道,加之植被开始生长(图 9 右),颗粒物大量堆积,核素活度开始逐渐增加,但由于断流的频繁出现,因此变化较为曲折。在 20cm 左右,放射性核素活度出现极大值,可能意味着黄河调水调沙的开始,而这之后 K、Ra 元素的活度又出现较大幅度的降低,可能是受极端天气条件的影响,如暴雨冲刷和风暴潮等。从放射性核素比值看,1996 年以前 $c(^{228}\text{Ra})/c(^{226}\text{Ra})$ 变化剧烈,1996 年以后变化不大,意味着该比值可能与河道的形态有关,而没能反映出黄河水沙的变化; $c(^{226}\text{Ra})/c(^{238}\text{U})$ 自表层至底层不规律的波动,则体现了河流来沙的不连续性,黄河每年汛期(7 ~ 10 月)的来沙量占全年 85% 以上(张晓龙,2005),因此在一年当中,黄河口区域可能会经历快速的堆积以及长时间侵蚀等过程,尤其是调水调沙以来,黄河来水来沙的突变性更强,体现在 $c(^{226}\text{Ra})/c(^{238}\text{U})$ 在浅层的波动比深层更剧烈。

放射性核素的迁移受多种因素影响,且不同的核素之间也有较大差别,因此物质来源的变化只是造成核素垂直分布变化的部分原因,但是核素含量的大幅度剧烈变化主要由物质输入的改变引起,而且核素的迁移变化有规律可循,因此核素活度水平的垂直变化仍不失为一种指示沉积过程变化的有效

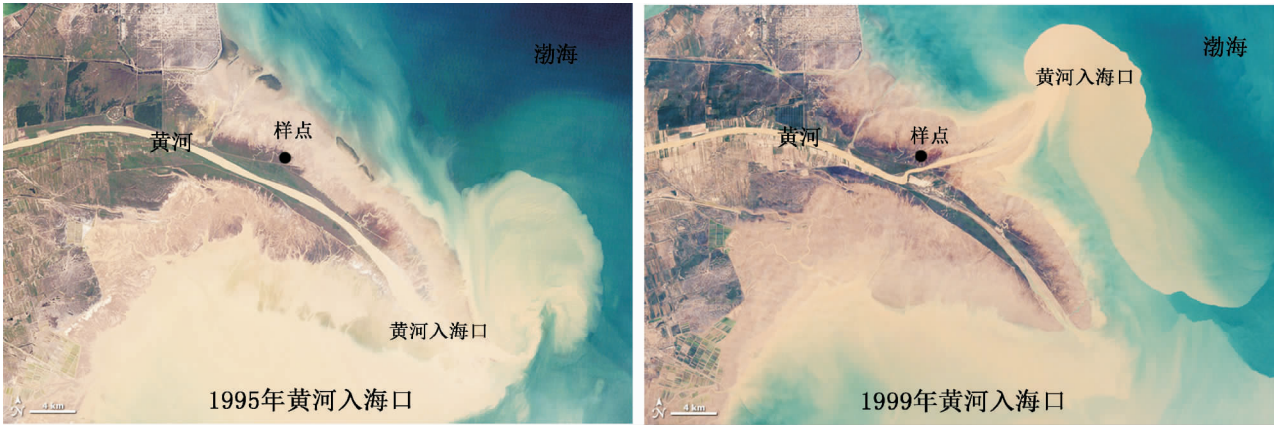


图 9 1995 年和 1999 年采样点附近状况对比

Fig. 9 Comparison of landscapes around sampling site between 1995 and 1999

指标。

4 结 语

本文首次报道了用 HPGe γ 谱仪测定黄河口新生湿地柱状沉积物中 6 种放射性核素活度的结果,并根据 ^{137}Cs 的分布估算了沉积速率,探讨了放射性核素与有机质的关系及其垂直分布对沉积过程变化的指示作用,获得的主要结论如下:

(1)黄河口新生湿地柱状沉积物中 ^{40}K 、 ^{137}Cs 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{228}Th 和 ^{238}U 等 6 种放射性同位素的平均含量为 (687.33 ± 54.59) 、 (8.60 ± 1.35) 、 (29.96 ± 4.23) 、 (69.96 ± 6.63) 、 (45.35 ± 4.58) 和 $(60.52 \pm 15.37)\text{Bq/kg}$,与其它地区潮间带相比, ^{137}Cs 、 ^{238}U 含量水平较高, ^{228}Th 相对较低,总体与全国土壤平均水平相当,高于国外部分区域及世界平均水平。

(2) TOC 和 TN 的含量分别为 0.21% ~ 1.20%、0.35mg/g ~ 1.17mg/g,平均值为 0.42%、0.47mg/g,表层最高,40cm 处最低,随着深度增加呈现出逐渐减小后又有所增加的趋势。除 ^{137}Cs 外,其他核素含量都与 TOC 显著正相关,说明高含量的有机质有利于这些核素在沉积物中的保留,例如有机质可与放射性核素形成稳定复合物。而 ^{137}Cs 与有机质不存在显著相关性可能是 TOC 含量较低所致。核素含量与 TN 之间的显著相关性主要是由于 TOC 和 TN 之间较强的线性相关性,TN 大部分以有机质的形式存在。

(3)黄河口新生湿地沉积物主要来自于黄河泥沙,而 ^{137}Cs 则是研究黄土高原土壤侵蚀的重要示踪剂,对比 ^{137}Cs 的垂直分布以及黄河口年均净造陆速率,可估算黄河口湿地近 20 年来的平均沉积速率为 2.8cm/a,并且湿地形成初期沉积速率较快,而后逐渐减小至相对稳定。该结果与通过其他方法计算的黄河口新生湿地沉积速率相当。

(4)河口湿地沉积物中放射性核素的垂直分布可以反映沉积速率变化,河流改道、断流,入海水沙变化以及极端气候等历史事件,可作为指示沉积过程变化的指标。

注 释 / Note

① 魏晓燕. 2011. 黄河三角洲清水沟流路叶瓣演化规律. 导师:李广雪. 中国海洋大学硕士学位论文.

参 考 文 献 / References

安乐生. 2012. 黄河三角洲地下水水盐特征及其生态效应. 导师:刘贯群,赵全升. 中国海洋大学博士学位论文.

陈锦芳,刘广山,黄奕普. 2005. 厦门潮间带表层沉积物天然放射系不平衡研究. 台湾海峡,24(3): 274 ~ 282.

程乾生. 2003. 数字信号处理. 北京:北京大学出版社,172 ~ 175.

丁玉蓉,叶思源,赵全升. 2012. 黄河三角洲新生湿地土壤对营养成分和碳的扣留. 地质论评,58(1): 183 ~ 189.

纪丽红,李超,刘广山. 2009. 兴化湾西岸潮间带沉积物岩心放射性核素分布与沉积速率. 海洋学研究,27(3): 1 ~ 7.

康兴伦,顾德隆,张经,朱校斌,康建海,秦晓光. 2002. 多种核素在沉积物中的垂直和平面分布. 海洋与湖沼,33(1): 47 ~ 54.

李凤业,宋金明,李学刚,汪亚平,齐君. 2003. 胶州湾现代沉积速率和沉积通量研究. 海洋地质与第四纪地质,23(4): 29 ~ 33.

李培泉,刘志和,卢光山,苏协铭. 1984. 冲绳海槽沉积物中 U, Ra, Th, ^{40}K 的地球化学研究. 海洋与湖沼,15(5): 457 ~ 467.

李仁英,杨浩,唐翔宇,赵晓光. 2004. 黄土高原地区 ^{137}Cs 的分布及其影响因子研究. 土壤学报,41(4): 628 ~ 631.

李仁英,杨浩,赵晓光,唐翔宇. 2003. 黄土高原区 ^{137}Cs 与土壤颗粒及有机质的关系研究. 水土保持学报,17(6): 153 ~ 155.

李仁英,杨浩,赵晓光,唐翔宇. 2004. ^{137}Cs 在黄土高原地区土壤侵蚀示踪中的应用研究. 土壤,36(1): 96 ~ 98.

李学刚,宋金明,李宁,袁华茂,高学鲁. 2005. 胶州湾沉积物中氮与磷的来源及其生物地球化学特征. 海洋与湖沼,36(6): 84 ~ 93.

刘广山,黄奕普,陈敏,邱雨生,蔡毅华,高众勇. 2001. 南海东北部表层沉积物天然放射性核素与 ^{137}Cs . 海洋学报(中文版),23(6): 76 ~ 84.

刘广山,李冬梅,易勇,刘素美,白洁,张经. 2008. 胶州湾沉积物的放射性核素含量分布与沉积速率. 地球学报,29(6): 769 ~ 777.

孟伟,雷坤,郑丙辉,王福,王宏,李建芬,李勇. 2005. 渤海湾西岸潮间带现代沉积速率研究. 海洋学报(中文版),27(3): 67 ~ 72.

万国江. 1997. 现代沉积的 ^{210}Pb 计年. 第四纪研究,1997(3): 230 ~ 239.

万国江. 1999. 现代沉积年分辨的 ^{137}Cs 计年——以云南洱海和贵州红枫湖为例. 第四纪研究,1999(1): 73 ~ 80.

张晓龙. 2005. 现代黄河三角洲滨海湿地环境演变及退化研究. 导师:李培英,刘月良. 中国海洋大学博士学位论文.

张信宝. 2007. 侵蚀泥沙研究的 ^{137}Cs 核示踪技术. 水土保持研究,14(2): 152 ~ 154.

Abdi M R, Hassanzadeh S, Kamali M, Raji H R. 2009. ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K and ^{137}Cs activity concentrations along the southern coast of the Caspian Sea, Iran. Marine Pollution Bulletin, 58(5): 658 ~ 662.

Agapkina G I, Tikhomirov F A, Shcheglov A I, Kracke W, Bunzl K. 1995. Association of Chernobyl-derived $^{239} + ^{240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr and ^{137}Cs with organic matter in the soil solution. Journal of Environmental Radioactivity, 29(3): 257 ~ 269.

Akozean S. 2012. Distribution of natural radionuclide concentrations in sediment samples in Didim and Izmir Bay (Aegean Sea—Turkey). Journal of Environmental Radioactivity, 112(60 ~ 63).

Carlsen L. 1985. Radionuclide-soil organic matter interactions. European Applied Research Reports: Nuclear Science and Technology Section, 6(6): 58.

El Mamoney M H, Khater A E M. 2004. Environmental characterization and radio-ecological impacts of non-nuclear industries on the Red Sea coast. Journal of Environmental Radioactivity, 73(2): 151 ~ 168.

Li Fengye. 1993. Modern sedimentation rates and sedimentation feature in the Huanghe River estuary based on ^{210}Pb technique. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 11(4): 333 ~ 342.

Li Fengye, Li Xuegang, Song Jinming, Wang Guizhi, Cheng Peng, Gao Shu. 2006. Sediment flux and source in northern Yellow Sea by ^{210}Pb technique. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 24 (3): 255 ~ 263.

Li Yuanhui, Chan L H. 1979. Desorption of Ba and ^{226}Ra from river-borne sediments in the Hudson estuary. *Earth and Planetary Science Letters*, 43 (3): 343 ~ 350.

Papaefthymiou H, Papatheodorou G, Moustakli A, Christodoulou D, Geraga

M. 2007. Natural radionuclides and ^{137}Cs distributions and their relationship with sedimentological processes in Patras Harbour, Greece. *Journal of Environmental Radioactivity*, 94 (2): 55 ~ 74.

UNSCEAR. 2000. Sources and Effects of Ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the effects of atomic radiation. Report to General Assembly with Scientific Annexes,

Wang Zuoyuan. 2002. Natural radiation environment in China. International Congress Series, 1225 (0): 39 ~ 46.

Radionuclides in the Sediments of the Newly Created Wetlands of Yellow River Estuary and Its Indication to Environmental Change

WANG Qidong^{1,2)}, SONG Jinming¹⁾, LI Xuegang¹⁾, YUAN Huamao¹⁾, LI Ning¹⁾, CAO Lei^{1,2)}

1) Key Laboratory of Ecology and Environment, Institute of Oceanography,

Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong, 266071

2) University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049

Abstract: Radionuclides could serve as powerful proxies to determine the sedimentation rate and to indicate sedimentary environment change and major environmental events in the history. The activities of six radionuclides determined by HPGe γ Spectrometer in the core sediments of the newly created wetlands of the Yellow River Estuary were firstly reported in this paper. The sedimentation rate was estimated according to the depth profile of ^{137}Cs . The vertical distribution of radionuclides and their relationships with TOC and the sedimentary process were investigated. The result showed that the average activities of ^{40}K , ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th and ^{238}U in the newly created Yellow River Estuary wetlands were (687.33 ± 54.59) , (8.60 ± 1.35) , (29.96 ± 4.23) , (69.96 ± 6.63) , (45.35 ± 4.58) and (60.52 ± 15.37) Bq/kg, respectively, among which ^{137}Cs and ^{238}U were higher than other areas along the coast of China. All the radionuclides showed significant positive correlations with TOC, suggesting that the present of organic matter had the potential to promote the retention of radionuclides in the sediment. The vertical variation of ^{137}Cs was highly consistent with the average annual net epeirogenic rate of the Yellow River Estuary, according to which we estimated the average sedimentation rate of this area being 2.8cm/a. The sediment deposited very quickly at the initial stage of the estuary wetlands formation, and then the deposition rate gradually decreased to a relatively stable level. As the vertical variations of radionuclides' specific activities may reflect major environmental events such as long-time river cutoff, water and sediment regulation and severe flooding events during the sedimentary history, they could serve as important indicators indicating the sedimentary change characteristics.

Key words: radionuclides; sedimentation rate; sedimentary environment change; newly created wetlands; Yellow River Estuary