

文章编号: 1001-8166(2010)01-0033-10

# 镭同位素在海洋学研究中的应用及进展\*

门武<sup>1,2</sup>, 刘广山<sup>2</sup>, 陈志刚<sup>2</sup>, 何建华<sup>1</sup>, 尹明端<sup>1</sup>, 余雯<sup>1</sup>

(1. 国家海洋局海洋一大气化学与全球变化重点实验室, 国家海洋局第三海洋研究所, 福建 厦门 361005;  
2. 厦门大学海洋与环境学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 镭同位素具有不同的半衰期, 可以用来研究不同时空尺度的海洋学过程, 在海洋学研究中得以广泛应用。镭同位素在海洋学中的应用主要包括溶解态物质输运, 水体停留时间的估算, 海洋地下水排放, 沉积物的地球化学和放射年代学以及海洋水团分析 5 个方面的内容。从海洋中镭同位素的地球化学行为、测量方法及其在以上 5 个方面的研究综述了镭同位素海洋学研究进展, 比较了海洋中镭同位素测量方法, 阐释了各应用领域的示踪原理, 给出各种应用的方法模式及公式, 总结了镭同位素海洋学的发展变化, 并指出我国镭同位素海洋学的发展前景和方向。

**关键词:** 海洋; 镭同位素; 示踪; 综述

中图分类号: P734.2<sup>+</sup>4 文献标志码: A

## 1 引言

海洋环境中存在许多放射性和稳定同位素。同位素海洋学以海洋中的同位素作为示踪剂研究海洋学问题, 是核技术、化学与海洋科学多学科交叉渗透而发展起来的海洋新技术。在 GEOSECS, TTO, WOCE, JGOFS, LOICZ, GLOBEC 等国际合作研究计划中, 同位素示踪技术发挥了重要的作用。同位素海洋学研究的海洋学过程包括海-气交换; 水团年龄与组成、水体混合与交换、各种尺度的海洋环流、以生物地球化学为中心的各种界面过程及通量; 以及包括珊瑚礁、多金属结核、富钴结壳、热液硫化物、天然气水合物等从近岸直至深海的沉积过程等<sup>[1]</sup>。镭同位素就是具有代表性和应用极多的海洋学研究示踪剂。

天然存在 4 种镭同位素, 都是放射性的, 分别为 <sup>223</sup>Ra ( $T_{1/2} = 11.4$  d)、<sup>224</sup>Ra ( $T_{1/2} = 3.6$  d)、<sup>226</sup>Ra ( $T_{1/2} = 1600$  a) 和 <sup>228</sup>Ra ( $T_{1/2} = 5.75$  a), 他们分属

于 3 个天然放射系, <sup>223</sup>Ra 是钍放射系核素, <sup>226</sup>Ra 是铀放射系核素, <sup>224</sup>Ra 和 <sup>228</sup>Ra 是钍放射系核素。海水中的镭同位素主要来源于海底沉积物, 在海洋沉积物中, 镭同位素由母体钍同位素衰变产生, 随后的液相滤沥作用使镭同位素进入沉积物间隙水, 并通过扩散进入上覆水体。河流也向海洋输送镭同位素, 包括河水携带的溶解态和河流输送的颗粒物在河口解吸所释放的镭。全球海洋的上层水体中的镭绝大部分来源于底部沉积物的向上扩散, 河流输送部分的贡献仅为 3% ~ 10%<sup>[2]</sup>。由于水体停留时间较长, 开阔大洋的中层和深层水钍同位素的衰变对短寿命镭同位素也有相当的贡献。海水中镭同位素的“归宿”主要有 4 种途径: ① 镭同位素的自身衰变。由于各种镭同位素的半衰期不同, 可导致水体中不同镭同位素含量产生差异。② 水体中的颗粒物在沉降过程中可部分吸附溶解态镭, 并将其带入底部沉积物。③ 镭和钙属同族元素, 因而海水中的镭可能被吸收到海洋生物体的有机组织、硅质或钙质

\* 收稿日期: 2009-04-28 修回日期: 2009-09-07

\* 基金项目: 国家海洋局第三海洋研究所基本科研业务费专项资金资助项目“台湾海峡上升流区水体混合过程的镭同位素示踪研究”(编号: 2009050); 国家重点基础研究发展计划项目“中国东部陆架边缘海海洋物理环境演变及其环境效应——典型水域生源循环及浮游生物多样性对物理环境演变的响应”(编号: 2005CB422305)资助。

作者简介: 门武 (1981-), 男, 河南南阳人, 博士, 主要从事同位素海洋学研究。E-mail: pochahu@126.com

外壳中,随死亡海洋生物迁出水体,进入沉积物。此外,镭也可以和生物体产生的碳酸钙形成共晶化合物而从水体中清除,这一途径在高生产力区较为显著。④当 Fe Mn 等元素发生氧化还原反应生成氧化物沉淀时,可以清除周围水体中溶解态的镭同位素。以上 4 种因素中,第一种因素是主要的,在应用镭同位素的海洋学研究中,其余 3 种因素经常是可以被忽略的。

由于具有不同的半衰期,镭同位素可以用来研究不同时空尺度的海洋学过程,特别是示踪大洋环流和生源要素的输运,对全球变化和海洋生物地球化学过程研究有重要的意义。目前,主要应用于示踪溶解态物质的输运、水体停留时间、地下水输入、沉积物地球化学和放射年代学、海水水团分析等方面。这些研究成果都分散于各类期刊中,本文将其收集、整理,来系统介绍镭同位素在海洋学中的应用及研究进展。

## 2 海洋中镭同位素的测量方法

### 2.1 富集方法

海水中镭同位素的含量极低,通常须先将大体积样品中的镭同位素富集起来,而后加以测定。镭的富集方法一般有以下几种:①共沉淀法:分为 Ba(Pb)SO<sub>4</sub>共沉淀法和 MnO<sub>2</sub>共沉淀法。镭属于碱土金属,可以利用它与 Ba(Pb)SO<sub>4</sub>形成同晶共沉淀达到富集的目的,这种方法一般可处理几升至几百升水样<sup>[3~5]</sup>。MnO<sub>2</sub>共沉淀法则是通过 MnO<sub>2</sub>吸附携带水样中的镭同位素实现的<sup>[6,7]</sup>。②纤维富集法:Krishnaswam 等<sup>[8]</sup>首先报道了用敷涂有吸附剂的丙烯酸纤维富集海水中镭的方法,所敷涂的吸附剂为 Fe(OH)<sub>3</sub>,Moor 等<sup>[9]</sup>用 MnO<sub>2</sub>浸渍的纤维改进这种方法。后锰纤维的制备方法被改进为酸性 KMnO<sub>4</sub>法,用这种方法制备的 MnO<sub>2</sub>-纤维,其 MnO<sub>2</sub>的附着强度显著提高,在水体流动的富集过程中,MnO<sub>2</sub>不易洗脱,同时对镭同位素的富集能力也有所提高,可以用于大体积水样的富集工作。③膜片富集法:膜片所含的吸附介质通常为 MnO<sub>2</sub><sup>[10,11]</sup>或其它可以选择性吸附镭同位素的介质<sup>[12,13]</sup>,该方法对镭同位素有较好的富集效果,可用于少量样品的处理。

目前国际上广泛采用 MnO<sub>2</sub>-纤维富集水体中的镭同位素,该方法对镭有较高的富集效率,且处理水量大,便于现场操作,比较适合于低水平样品的富集。

### 2.2 测定方法

放射性核素一般是通过其自身发射的射线直接

测定或通过其子体核素的特征射线间接测定的。<sup>224</sup>Ra 和 <sup>226</sup>Ra 是 α 粒子放射体,其子体 <sup>220</sup>Rn 和 <sup>222</sup>Rn 为气体核素;<sup>228</sup>Ra 是 β 粒子放射体,其子体中有 α 粒子放射体;这 3 种镭同位素均为 γ 放射性核素,所以镭同位素的放化测定方法有 α 能谱法<sup>[14~16]</sup>,β 计数法<sup>[17~19]</sup>,γ 能谱法<sup>[20~22]</sup>,射气闪烁法<sup>[23~25]</sup>,液闪能谱法<sup>[26~28]</sup>。在这些方法中,γ 能谱法具有分辨率高,样品无需经过复杂的放化处理可同时测定 3 种核素等优势,但是该方法探测效率较低,本底较高,所需样品量较大,测量时间较长,并且难以实现船载,无法进行现场测量。α 能谱法虽然灵敏度和分辨率高,但是却需要复杂的放化分离过程。液体闪烁法探测效率虽然较高,但分辨率低。射气闪烁法具有操作简单、测量时间短,适合船载现场测量等优点,比较适合 <sup>224</sup>Ra 和 <sup>226</sup>Ra 的测量。β 计数法用于测量 <sup>228</sup>Ra 是通过测量其第一代子体 <sup>228</sup>Ac 实现的,<sup>228</sup>Ac 半衰期短,所需生长时间也短,可以较快地获得结果,但 β 计数装置一般本底较高,测量的灵敏度不如 α 能谱法,而且 <sup>228</sup>Ac 分离后的操作要求快捷,不能用延长测量时间的方法提高灵敏度,需要的化学处理过程也比较复杂。随着质谱技术的发展,国外出现了 CPMS 和 AMS 测量 <sup>226</sup>Ra 的方法<sup>[29,30]</sup>,该方法的优点是所需样品量少,精度高,缺点是仪器价格昂贵,成本较高,易受其他核素的干扰,需要复杂的放化分离步骤。

## 3 海水中镭同位素的分布与地球化学

### 3.1 海水中镭同位素含量分布

早在 1938 年,Evans 等<sup>[31]</sup>测量了太平洋不同水深的 <sup>226</sup>Ra 含量。1970 年代的 GEOSECS 计划将镭同位素的作为重要部分之一进行了广泛研究<sup>[31~36]</sup>。研究表明:在开阔大洋表层水中 <sup>226</sup>Ra 基本呈均匀分布,在大西洋约为 1.23 Bq/m<sup>3</sup>,在太平洋约为 1.07 Bq/m<sup>3</sup>;对于深海水体,由于存在沉降颗粒物再矿化的释放以及海底沉积物的向上扩散,沿着大洋环流的流动方向,深海水体中的镭含量不断增加。各大洋深层水体 <sup>226</sup>Ra 含量的高低存在如下次序:北大西洋 < 南大西洋 < 南太平洋 < 北太平洋;印度洋深层水中 <sup>226</sup>Ra 的含量居于大西洋、太平洋之间。

Moor<sup>[3]</sup>测定了大洋水中 <sup>228</sup>Ra 的含量,证实 <sup>228</sup>Ra 相对于 <sup>232</sup>Th 过剩,指出由于来源和自身半衰期的影响,离海岸及离海底距离较远的水体中 <sup>228</sup>Ra 含量显著减小。GEOSECS 计划的研究结果验证了上述说法,得到了开阔大洋较为典型的垂直分布特征,

即  $^{228}\text{Ra}$  活度在表层水中较高, 之后随深度增加而逐渐降低, 至 3 000 m 左右活度最小, 而后又随深度增加而增大, 至沉积物—水界面活度呈现最大值<sup>[37]</sup>。Kaufman 等<sup>[38]</sup> 的研究结果表明大西洋环流中心附近海域  $^{228}\text{Ra}$  活度约为  $0.17\text{ Bq/m}^3$ , 太平洋则低至  $0.033\text{ Bq/m}^3$ , 而在近岸水体中  $^{228}\text{Ra}$  活度为  $1.67\sim 3.33\text{ Bq/m}^3$ 。由此可见, 近岸海域海水中  $^{228}\text{Ra}$  活度明显高于开阔大洋。Knaus 等<sup>[39]</sup> 也发现赤道太平洋表层水  $^{228}\text{Ra}$  的活度随离陆架距离增加而减小。Nozak 等<sup>[40]</sup> 研究了黄海和东海陆架水与黑潮水体中的  $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Ra}$  表明黑潮是贫  $^{228}\text{Ra}$  的水体。

$^{234}\text{Ra}$  的研究主要集中在近岸海域, 一方面是由于大洋中  $^{234}\text{Ra}$  活度较低; 另一方面, 其短半衰期也不适合大洋中长时间尺度和大空间尺度海洋学过程的研究。一般认为, 在开阔大洋中  $^{234}\text{Ra}$  与母体  $^{228}\text{Th}$  达到衰变平衡。Lazarev 等<sup>[41]</sup> 测定了黑海沿岸水体中的  $^{234}\text{Ra}$  发现水体中  $^{234}\text{Ra}$  与  $^{228}\text{Ra}$  几乎达到衰变平衡。Rama 等<sup>[42]</sup> 研究了萨凡纳 (Savannah) 河口表层水体中  $^{234}\text{Ra}$  随盐度和深度的变化, 指出表层水中  $^{234}\text{Ra}$  活度与离岸距离的关系类似于  $^{228}\text{Ra}$ , 但衰减速度远比  $^{228}\text{Ra}$  快。

一般来说, 随离岸距离的增加 4 种镭同位素含量均呈降低趋势,  $^{224}\text{Ra}$ 、 $^{223}\text{Ra}$  变化速率最快,  $^{228}\text{Ra}$  次之,  $^{226}\text{Ra}$  最慢。

### 3.2 海洋环境中镭同位素的地球化学

海水中的镭同位素主要以溶解态形式存在, 为非颗粒活性核素, 而在河水中却易吸附在颗粒物上, 表现为颗粒活性核素。L 等<sup>[43]</sup> 首先观察到哈德孙 (Hudson) 河口区  $^{226}\text{Ra}$  的非保守性行为, 经研究得出过剩的  $^{226}\text{Ra}$  来自河流悬浮颗粒物的解吸与河口底部沉积物间隙水的向上扩散, 之后这一现象在不同河口区得到验证。L 等<sup>[44]</sup> 研究了哈德孙河口河源沉积物中  $^{226}\text{Ra}$  的解吸, 将其解释为  $^{226}\text{Ra}$  在淡水和盐水的混合过程中分配系数迅速减小所致, 进而计算得出  $^{226}\text{Ra}$  在河口的解吸通量占近岸沉积物总  $^{226}\text{Ra}$  通量的 17%~43%。镭同位素的解吸通量受到盐楔深入河流程度的影响, 低流量时, 盐楔深入河流程度大, 在较低的盐度就可以观测到较高的溶解态  $^{226}\text{Ra}$  活度; 在高流量时, 溶解态  $^{226}\text{Ra}$  活度则比较低<sup>[45]</sup>。区域物理和水文因素在控制镭同位素的活度方面起着很重要的作用。此外盐沼和人工施加磷肥, 也会使得镭同位素通过河口区进入海洋。Elsinger 等<sup>[22]</sup> 首次测量了皮迪河—卫亚湾和特拉华湾 (Delaware Bay) 河口混合区的  $^{224}\text{Ra}$  结果表明盐沼

为河口区提供了丰富的镭同位素。Moor 等<sup>[46]</sup> 发现密西西比河 (Mississippi River) 中  $^{226}\text{Ra}$  的浓度较高, 其部分原因是来自于耕地向河流的排放, 由施加磷肥而带入到耕地中的  $^{226}\text{Ra}$  高达  $6.7\times 10^{12}\text{ Bq/a}$ 。

在国内, 邱晓辉<sup>[47]</sup>、谢永臻等<sup>[17]</sup> 及陈性保<sup>[48]</sup> 测定了九龙江河口和厦门湾表层水体中的镭同位素, 证实镭同位素非保守行为的存在。李艳平<sup>[49]</sup> 测定了九龙江河口区各粒级组中  $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Ra}$  的活度, 揭示出水体中  $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Ra}$  的粒级分布特征, 进而探讨了不同粒级  $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Ra}$  活度与盐度、悬浮颗粒物浓度之间的关系。

镭是一种碱土金属元素, 性质与钡类似, 所以一些研究者研究了海洋中镭同位素与钡的关系<sup>[31~33]</sup>。镭和钡也具有相似的地球化学行为, Ku 等<sup>[36]</sup> 证实硅质生物体对于镭从表层水迁移进入深层水起着重要作用。Chun 等<sup>[34]</sup> 和 Ku 等<sup>[53]</sup> 的研究结果证实, 开阔大洋  $^{226}\text{Ra}$  与  $\text{SiO}_3^{2-}$  含量之间具有线性正相关关系。

## 4 应用镭同位素的海洋学研究

由于半衰期不同, 镭同位素可用于不同时间和空间尺度海洋学过程的研究, 被认为是研究海洋水体运动的示踪剂中重要性仅次于  $^{14}\text{C}$  的理想放射性核素。

$^{223}\text{Ra}$  和  $^{224}\text{Ra}$  半衰期短, 在海水中的运移主要受涡动扩散与平流过程控制, 可以用于估算盐沼与海湾之间、河口与外海之间、陆架与陆坡之间水体的运移速率及沉积物间隙水与上覆海水之间的水体交换速率等, 分别是研究 10~50 d 和 1~10 d 时间尺度近岸海域水体循环与混合的理想示踪剂。 $^{226}\text{Ra}$  的半衰期为 1 600 a, 适合于较大尺度海洋学过程的研究。随着 GEOSECS、WOCE、JGOFS 等多项国际联合研究计划的实施, 世界各大洋中的  $^{226}\text{Ra}$  得到了系统、深入的研究。 $^{228}\text{Ra}$  半衰期为 5.76 a, 是研究 1~30 a 时间尺度水平与垂直涡动扩散, 特别是陆架与陆坡水体交换过程的理想示踪核素。

应用镭同位素海洋学的研究主要集中在以下几方面: ①应用涡动扩散系数计算的溶解态物质输运过程与通量研究; ②水体停留时间的计算; ③海底地下水输入研究; ④沉积物地球化学和放射年代学; ⑤海洋水团定量分析研究。

### 4.1 溶解态物质的输运过程研究

与镭同位素类似, 海洋中的溶解态物质的输运受控于平流和涡动扩散过程, 所以研究者可以利用

镭同位素分布计算得到水体的涡动扩散系数, 由涡动扩散系数和水体中溶解态物质的分布梯度计算其输运通量。

#### 4.1.1 水体涡动扩散系数的测定

海水的涡动扩散通常用水平涡动扩散系数和垂直涡动扩散系数表示, 反映水体混合的快慢, 一维情况下水体中镭含量  $A$  随时间变化满足以下方程:

$$\frac{dA}{dt} = K \frac{\partial A}{\partial x} - v \frac{\partial A}{\partial x} - \lambda A \quad (1)$$

式(1)中,  $K$ 是涡动扩散系数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $v$ 是对流速度 ( $\text{cm}/\text{s}$ ),  $\lambda$ 是镭的衰变常数 ( $1/\text{s}$ )。稳态情况下  $\frac{dA}{dt}$

如果忽略平流的影响, 则有:

$$K \frac{\partial A}{\partial x} - \lambda A = 0 \quad (2)$$

方程(2)的解为:

$$A = A_0 e^{-x/\sqrt{K/\lambda}} \quad (3)$$

实验测定得镭同位素的空间分布, 用式(3)拟合实验数据可以求得涡动扩散系数  $K$  常称为表观涡动扩散系数。海洋中的垂直涡动扩散系数比水平涡动扩散系数小约  $10^6$  倍。

垂直涡动扩散研究方面, Trier等<sup>[37]</sup>和 Moore等<sup>[54]</sup>计算了北太平洋温跃层以上水层的垂直涡动扩散系数。Kaufman等<sup>[38]</sup>计算出大西洋和太平洋上层 200 m 的垂直涡动扩散系数为  $0.5 \sim 7 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。Knaus等<sup>[39]</sup>根据南加利福尼亚沿岸以外  $^{228}\text{Ra}$  的垂直分布, 得出上层温跃层的表观垂直涡动扩散系数为  $1.6 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。在底层水中  $^{228}\text{Ra}$  从底部沉积物向上递减, 垂直涡动扩散系数为  $15 \sim 30 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。其中有一个站位 ( $24^\circ 16' 9'' \text{N}$ ,  $115^\circ 8' 9'' \text{W}$ ) 的垂直涡动扩散系数为  $120 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。底层水比上层水有高的垂直涡动扩散系数, 意味着底层水可能存在更强的混合过程。

水平涡动扩散研究方面, 不同海域水体涡动扩散系数的研究结果如表 1 所示。海域差异较大, 从  $0.05 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$  变化至  $1000 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$  反映了不同海域水动力条件的差异。其中在南加利福尼亚沿岸、日本海沿岸和下加利福尼亚沿岸, 涡动扩散系数呈现出两段式的分布, 很有可能代表着这些海域两种不同的流动机制。

#### 4.1.2 溶解态物质的输运通量

知道某一海域水体的涡动扩散系数, 利用海域溶解态物质的浓度梯度就可以估算得物质的扩散通量  $F$ :

$$F = K \frac{\partial A}{\partial x} = K \frac{\Delta A}{\Delta x} \quad (4)$$

表 1 不同海域水体的水平涡动扩散系数  
Table 1 Horizontal eddy diffusion coefficients  
of some sea areas

海 域	$K(\times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s})$	参考文献
南加利福尼亚沿岸	0.4(离岸 150 km 以内区域)	[39]
	40(离岸 150 km 以外区域)	
日本海沿岸	0.4(离岸 200 km 以内区域)	[55]
	40(离岸 200 km 以外区域)	
濑户内海	1~1.4	[56]
南海东北部	1~10	[57]
长岛海峡	0.05~0.5	[58]
阿拉伯海东北部	1.3~3.1	[59]
南沙海域	1.7~3.8	[60]
东北太平洋	1(离岸 200 km 以内区域)	[61]
(下加利福尼亚沿岸)	50(离岸 200~1000 km 范围)	
南大西洋湾	3.6~4.2	[62]
西孟加拉湾	10~1000	[63]
白令海	21	[18]
胶州湾	6.06	[64]
黄海西部	29	[65]

谢永臻等<sup>[38]</sup>测定了南海东北部海水中的  $^{226}\text{Ra}$  活度, 在 2 个站位测定的  $^{226}\text{Ra}$  的活度随深度增加而增大, 根据  $^{226}\text{Ra}$  的垂直分布计算出 2 个站位底部沉积物  $^{226}\text{Ra}$  的扩散通量分别为  $0.55$  和  $0.8 \text{ Bq}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。

研究者认为海洋中硝酸盐支持的生产力为新生产力<sup>[66]</sup>。在开阔海域, 真光层水体中的硝酸盐主要来自下层水体的向上扩散, 如果知道某一海域硝酸盐的浓度梯度, 就可以得出该海域新生产力。Ku等<sup>[67]</sup>基于  $^{228}\text{Ra}$  计算出赤道太平洋海域的新生产力。Ca等<sup>[68]</sup>测量了中国南海上层 300 m 水柱中的  $^{228}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Th}$  和  $^{234}\text{Th}$  确定了该站位的新生产力和颗粒有机碳输出通量。邢娜等<sup>[18]</sup>运用  $^{228}\text{Ra}/\text{NO}_3^-$  法计算出白令海中心海盆向陆架区域水平输送的氮所支持的生产力为  $0.66 \text{ mgC}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

#### 4.2 水体停留时间的估算

Feeley<sup>[69]</sup>根据  $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$  活度比计算出中大西洋湾 (Middle Atlantic Bight) 近表层水的平均停留时间; Harada等<sup>[70]</sup>测量了日本海水体中的  $^{226}\text{Ra}$ , 用三箱模型计算出日本海水体的平均停留时间; Nozaki等<sup>[71]</sup>报道了中国黄海和东海  $^{228}\text{Ra}$  和  $^{226}\text{Ra}$  的含量与分布特征, 估算出黄海与东海陆架水体的平均停留时间约为 2.3 a; 利用同一批数据, Nozak等<sup>[40]</sup>用质量平衡估算出黄海和东海陆架水体的停留时间为 2~3 a; 黄海水的停留时间为 5~6 a; Lee等<sup>[72]</sup>通过  $^{224}\text{Ra}$ 、 $^{226}\text{Ra}$  和  $^{228}\text{Ra}$  计算出蔚山湾 (Ulsan) 湾水体的停留时间。

Nozak等<sup>[40]</sup>和 Lee等<sup>[72]</sup>所用的质量平衡方法

是最为常用的水体停留时间计算方法, 该方法认为所研究的水体是外海水、河水混合形成的, 河水盐度  $S=0$ 。所研究水体中的镭同位素来源于外海水、河流输入的溶解态部分和过剩部分。过剩的镭同位素包括河流所携带悬浮颗粒物的解吸、河口以及湾内沉积物的扩散、地下水输入推携带部分。3种镭同位素可以建立 3 个质量平衡方程。

$$^{224}\text{Ra} = f^{224}\text{Ra}_s + (1 - f)^{224}\text{Ra}_r + ^{224}\text{Ra}_{ex} \quad (5)$$

$$^{226}\text{Ra} = f^{226}\text{Ra}_s + (1 - f)^{226}\text{Ra}_r + ^{226}\text{Ra}_{ex} \quad (6)$$

$$^{228}\text{Ra} = f^{228}\text{Ra}_s + (1 - f)^{228}\text{Ra}_r + ^{228}\text{Ra}_{ex} \quad (7)$$

$\text{Ra}_s$ 、 $\text{Ra}_r$ 、 $\text{Ra}_{ex}$  分别代表研究水体、外海水、和河流淡水镭同位素活度 ( $\text{Bq}/\text{m}^3$ )。  $\text{Ra}_{ex}$  代表过剩的镭同位素活度 ( $\text{Bq}/\text{m}^3$ )。  $f$  是研究海域中外海水所占的份额。外海水所占研究区域海水的份额为:

$$f = \frac{S}{S_0} \quad (8)$$

$S$  是所研究海域的盐度,  $S_0$  是外海水盐度。

用方程 (5) ~ (7)、外海水和河水的镭同位素浓度和所观测到的研究站点的镭同位素浓度可以分别计算出  $^{224}\text{Ra}_{ex}$ 、 $^{226}\text{Ra}_{ex}$  和  $^{228}\text{Ra}_{ex}$ 。

对于  $^{226}\text{Ra}$

$$^{226}\text{Ra}_{ex} = (I_{26} - \lambda_{226}^{226}\text{Ra})\tau \quad (9)$$

由于  $^{226}\text{Ra}$  的半衰期远大于研究海域海水的停留时间, 可以忽略  $^{226}\text{Ra}$  的衰变, 认为其处于稳态:

$$^{226}\text{Ra}_{ex} = I_{26}\tau \quad (10)$$

对于  $^{224}\text{Ra}$  和  $^{228}\text{Ra}$  由于其半衰期较短, 无法忽略衰变, 所以有:

$$^{224}\text{Ra}_{ex} = (I_{24} - \lambda_{224}^{224}\text{Ra})\tau \quad (11)$$

$$^{228}\text{Ra}_{ex} = (I_{28} - \lambda_{228}^{228}\text{Ra})\tau \quad (12)$$

式 (9) ~ (12) 中,  $I$  表示镭同位素的输入通量,  $\tau$  为海水的停留时间,  $\lambda$  为镭同位素的衰变常数。用方程 (10) 除方程 (11) 和 (12) 得:

$$\frac{^{224}\text{Ra}_{ex}}{^{226}\text{Ra}_{ex}} = \frac{I_{24}}{I_{26}} - \left(\frac{\lambda_{224}}{\lambda_{226}}\right)^{224}\text{Ra} \quad (13)$$

$$\frac{^{228}\text{Ra}_{ex}}{^{226}\text{Ra}_{ex}} = \frac{I_{28}}{I_{26}} - \left(\frac{\lambda_{228}}{\lambda_{226}}\right)^{228}\text{Ra} \quad (14)$$

将  $\frac{^{224}\text{Ra}_{ex}}{^{226}\text{Ra}_{ex}}$  对  $^{224}\text{Ra}$  或  $\frac{^{228}\text{Ra}_{ex}}{^{226}\text{Ra}_{ex}}$  对  $^{228}\text{Ra}$  作图, 根据所得斜率可计算出  $I_{26}$ 。水体停留时间为:

$$\tau = \frac{^{226}\text{Ra}_{ex}}{I_{26}} \quad (15)$$

### 4.3 地下水输入通量研究

地下水中富含大量镭同位素, 所以镭同位素常

被应用于海底地下水输入通量的研究, 研究海域大多是近岸陆架和河口区。与研究水体停留时间类似, 一般认为研究海区水体是外海水、河水和地下水的混合, 所以其中的镭同位素来源也分为外海水、河水和过剩的三部分, 过剩的镭同素包括海底地下水 (SGD) 的排放, 河流所携带悬浮颗粒物的解吸, 河口以及湾内沉积物的扩散。大部分研究用  $^{226}\text{Ra}$  和  $^{228}\text{Ra}$  研究地下水的输入通量。

通过实际测量得到的  $\text{Ra}_s$ 、 $\text{Ra}_r$ 、 $\text{Ra}$  和盐度, 由式 (6) 和 (7) 可以计算出镭同位素过剩量  $^{226}\text{Ra}_{ex}$ 、 $^{228}\text{Ra}_{ex}$ 。  $^{226}\text{Ra}_{ex}$ 、 $^{228}\text{Ra}_{ex}$  包括河流悬浮颗粒物解吸的镭、来源于河端沉积物的镭、研究海区底部沉积物的镭和地下水排放的镭。

可以通过实验室实验估算来自悬浮颗粒物解吸和河端沉积物与海水混合解吸的的镭。那么来源于地下水排放和研究海区沉积物解析的镭为:

$$^{226}\text{Ra}'_{ex} = ^{226}\text{Ra}_{ex} - ^{226}\text{Ra}_d \quad (16)$$

$$^{228}\text{Ra}'_{ex} = ^{228}\text{Ra}_{ex} - ^{228}\text{Ra}_d \quad (17)$$

式 (16) 和 (17) 中,  $^{226}\text{Ra}'_{ex}$  表示地下水排放的和研究海区沉积物扩散的镭,  $^{226}\text{Ra}$  表示的是河端沉积物解吸和悬浮颗粒物解吸的镭。  $^{226}\text{Ra}'_{ex}$  还可以用下式表示:

$$^{226}\text{Ra}'_{ex} = (^{226}\text{SGD} + ^{226}F_{diff} - \lambda_{226}^{226}\text{Ra})\tau \quad (18)$$

$$^{228}\text{Ra}'_{ex} = (^{228}\text{SGD} + ^{228}F_{diff} - \lambda_{228}^{228}\text{Ra})\tau \quad (19)$$

SGD 表示地下水镭的输入速率 ( $\text{Bq}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ),  $F_{diff}$  表示沉积物扩散速率 ( $\text{Bq}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ),  $\lambda$  为衰变常数,  $\tau$  为研究海域的水体停留时间, 一般地,  $^{226}\text{Ra}$  和  $^{228}\text{Ra}$  的半衰期远大于研究海区水体的停留时间, 故  $^{226}\text{Ra}$  和  $^{228}\text{Ra}$  的衰变可以忽略不计。

$$^{226}F_{diff} = ^{226}D/Z \quad (20)$$

$$^{228}F_{diff} = ^{228}D/Z \quad (21)$$

$D$  为底部沉积物镭同位素的向上扩散通量 ( $\text{Bq}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ),  $Z$  为研究海区的平均深度 ( $\text{m}$ )。

$\tau$  可以根据该海域水体体积除以输入或输出水体的通量计算得出, 也可以通过其它的方法得出。

利用上述方法计算得到的海底地下水  $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Ra}$  输入速率, 结合研究海区地区地下水中的  $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Ra}$  活度, 可计算海底地下水的输入速率:

$$\text{SGD} = \frac{^{226}\text{SGD} \times V}{^{226}\text{Ra}_{tw}} \quad (22)$$

$$\text{SGD} = \frac{^{228}\text{SGD} \times V}{^{228}\text{Ra}_{tw}} \quad (23)$$

式中,  $V$  表示研究海区水体体积 ( $\text{m}^3$ );  $^{226}\text{Ra}_{tw}$ 、

<sup>228</sup>Ra<sub>sw</sub>分别表示研究海区地下水中<sup>226</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra的活度(Bq/m<sup>3</sup>)。

将得到的地下水输入速率除以研究海区的面积就可以得出海域单位面积地下水的输入速率。

Moore<sup>[73]</sup>、Rama等<sup>[74]</sup>首先提出用镭同位素研究SGD并计算出SGD占南大西洋湾(South Atlantic Bight)东南海域河流输入量的40%。之后,在韩国洛东江(Nakdong)河口区<sup>[75]</sup>、美国东部西法尔茅斯沼泽(Great Sippewissett Marsh)<sup>[76]</sup>、中国黄海海底地下水<sup>[77]</sup>、墨西哥湾的阿巴拉契湾(Apalachee Bay)<sup>[78]</sup>、韩国南部的Yeoja Bay<sup>[79]</sup>、美国德克萨斯州努埃西斯(Nueces)湾<sup>[80]</sup>、意大利西西里(Sicily)东部沿海<sup>[81]</sup>、南加利福尼亚的罗亚尔港(Port Royal Sound)<sup>[82]</sup>、佛罗里达的坦帕湾(Tampa Bay)<sup>[83]</sup>等地都有应用镭同位素进行地下水输入的研究。

在我国,利用镭同位素研究地下水排放的研究很少,仅见到福建同安湾<sup>[19]</sup>和隆教湾<sup>[84]</sup>有该方面的研究报道。

#### 4.4 应用镭同位素的海洋沉积物地球化学与放射年代学

在<sup>226</sup>Ra发现后不到10年,Joly<sup>[31]</sup>就发现这一核素在沉积物表面和Fe-Mn结核中的含量比近岸沉积物高出很多。Kroff<sup>[31]</sup>在研究太平洋中部沉积物中的红粘土时,发现沉积物岩芯中镭的分布呈现出许多极大值和极小值,从而证明海洋沉积物中镭同位素迁移行为的存在。利用间隙水中<sup>226</sup>Ra/<sup>222</sup>Rn不平衡,可有效地估算沉积物—海水界面物质交换通量<sup>[85]</sup>。Bollinger等<sup>[86]</sup>利用<sup>224</sup>Ra估算出盐沼沉积物间隙水的停留时间。Webster等<sup>[87]</sup>研究了比加(Begay)河口<sup>224</sup>Ra的分布,并利用其研究沉积物间隙水的交换深度。

<sup>228</sup>Ra可作为某些海域30 a时间尺度范围内的沉积年代计。Dukat等<sup>[88]</sup>利用沉积物岩芯<sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra活度比分布计算出亚马孙陆架沉积物的沉积速率。

沉积物沉积下来以后,在一个短的时间,镭内生长至久期平衡,为沉积物测年提供一个潜在的方法。

$$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra} = ^{232}\text{Th}/^{226}\text{Ra}(1 - e^{-\lambda t}) \quad (24)$$

式(24)中, $\lambda$ 为<sup>228</sup>Ra的衰变常数,该式成立的前提是沉积物形成之初没有过剩的镭,是埋藏之后所经历的时间。假设沉积速率为一常数,那么:

$$t = d/a \quad (25)$$

$d$ 为沉积物深度, $a$ 为沉积物累积速率,将其带入式(27)得:

$$\ln \{ 1 - [ (^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}) / (^{232}\text{Th}/^{226}\text{Ra}) ] \} / d = -\lambda / a \quad (26)$$

用式(26)拟合测量数据就可以得出 $-\lambda/a$ 进而得出沉积速率 $a$ 。

由于鱼类耳石累积鱼从海水中摄取的<sup>226</sup>Ra和<sup>228</sup>Ra这两种镭同位素随后衰变成<sup>210</sup>Pb和<sup>228</sup>Th于是产生了2对放射性不平衡,并使耳石构成一适于测年的化学封闭体系,通过测量耳石从核心向外各层中母、子体放射性活度比值的变化,能给出鱼类摄取镭以来的年龄。

<sup>210</sup>Pb/<sup>226</sup>Ra不平衡提供一种测年范围介于0~100 a的灵敏定年法。尖吻鲈耳石中<sup>210</sup>Pb/<sup>226</sup>Ra不平衡的测量表明,新斯科舍(Nova Scotia)沿岸水体中的这种鱼能活到75年以上,而在寿命短得多的银无须鲷和飞鱼耳石中<sup>228</sup>Th/<sup>228</sup>Ra不平衡的测量提供了0~10 a时间尺度内的年龄,并用以评价基于耳石年轮的现行定年模式的准确性<sup>[85]</sup>。

#### 4.5 海样水团定量化分析研究

海水水团分析是海洋学重要的研究领域之一。早在1916年Helland-Hansen就首次把“水团”这一专业术语引入海洋学中,并开创了温—盐划分水团的方法。到20世纪80年代,除了传统的温度、盐度指标外,第三个指标逐步被引入到水团混合的分析中。在第三个指标存在的条件下,三指标方法只要在指标足够的情况下,就可以求解得出混合比例。但三指标矩阵求解分析方法面临的最重要问题在于第三个指标的准确性和代表性。放射性同位素(如<sup>226</sup>Ra/<sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs/<sup>125</sup>Sb)都曾被用来示踪水团的运动和分布。<sup>137</sup>Cs/<sup>125</sup>Sb放射性同位素因为易吸附到颗粒物经沉降迁出水体,都在某种程度上表现出不保守的生物地球化学特征,而这种不保守性决定了它们作为水团混合指标的不准确性和局限性。<sup>226</sup>Ra是一种水溶性核素,在海洋中随水体一起运动,其主要来源是沉积物的解吸和间隙水的扩散,在外海这一贡献可以乎略不计,可以看作是保守性核素,是研究水体运动和混合过程的理想指标<sup>[89]</sup>。具体算法见矩阵(27):

$$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ T_A & T_B & T_C & T_D \\ S_A & S_B & S_C & S_D \\ R_A & R_B & R_C & R_D \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 1 \\ T_P \\ S_P \\ R_P \end{pmatrix} \quad (27)$$

其中: $\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix}$ 是水团的贡献百分数; $T, S, R$ 是水团的温度、盐度和<sup>226</sup>Ra的值;下标A、B、C、D代表4种不同水团,下标P代表观测点。

张磊等<sup>[89]</sup>在东海西南海区的应用中, 检验了天然放射性<sup>226</sup>Ra核素作为第三个指标的可行性, 并对实际水团混合情况进行了评估。证实黑潮次表层水在夏季顺陆坡边缘爬升后沿底部向岸运移, 并在近岸涌升, 是东海陆架区营养盐外源补充的一个重要动力。

## 5 结 语

目前, 镭同位素海洋学研究已经取得了巨大的发展。应用领域已拓展到水体混合、物质输运、水体停留时间、地下水排放, 沉积学、年代学, 水团定量分析等诸多方面。除此之外, 海气交换等方面也有应用<sup>[90-91]</sup>。研究区域从开阔海洋发展至与人类关系紧密的河口、港湾等近岸水体, 随着世界对极地地区关注程度的增加, 极地海区的镭同位素研究正在开展。研究方法进一步提高, 从放化测定发展到质谱测定, 向着高精度、小样品量、快速测量方向发展。

在我国, 镭同位素海洋学研究已经取得了一些成果, 但和国外相比, 不论是在测量技术上还是在研究应用上都存在一定差距, 如目前还没有关于<sup>223</sup>Ra测量技术方面的报道, 利用镭同位素进行的与海洋生物系统密切相关的水体交换、物质输运和地下水排放等海洋学过程的示踪研究也很缺乏, 因此这些方面也成为我国镭同位素海洋学研究的发展方向, 具有广阔的发展前景。

## 参考文献 (References):

- [ 1 ] Huang Yipu, Chen Min, Liu Guangshan. Collected Works of Isotopic Oceanography Research [ M ]. Beijing: China Ocean Press, 2006 [ 黄奕普, 陈敏, 刘广山. 同位素海洋学研究文集 [ M ]. 北京: 海洋出版社, 2006 ]
- [ 2 ] Cochran JK. The Oceanic Chemistry of the U- and Th- series nuclides in the Ocean [ M ] // Ivanovich M, Harmon R S eds. Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems. Oxford: Clarendon Press, 1982: 384-430
- [ 3 ] Moore W S. Oceanic concentrations of <sup>228</sup>Ra [ J ]. Earth and Planetary Science Letters, 1969, 17: 437-446
- [ 4 ] Jiang H X. Simultaneous determination of <sup>224</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra in large volume well waters [ J ]. Health Physics, 1989, 57 (1): 167-168
- [ 5 ] Lozano JC, Fernandez F, Gomez MG. Determination of radium isotopes by BaSO<sub>4</sub> coprecipitation for the preparation of alpha-spectrometric sources [ J ]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1997, 223 (1/2): 133-137
- [ 6 ] Noura S, El-Shakawy A, Burnett W C et al. Radium-228 determination of natural waters via concentration on manganese dioxide and separation using Dionix ion exchange resin [ J ]. Applied Radiation and Isotopes, 2004, 61: 1173-1178
- [ 7 ] Bojanovski R, Radecki Z, Bums K. Determination of radium and uranium isotopes in natural waters by sorption on hydrous manganese dioxide followed by alpha-spectrometry [ J ]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2005, 264 (2): 437-443
- [ 8 ] Krishnaswami S, Lal D, Somayajulu L K et al. Silicon, radium, thorium and lead in sea water: In situ extraction by synthetic fiber [ J ]. Earth and Planetary Science Letters, 1972, 16: 84-90
- [ 9 ] Moore W S, Reid D. Extraction of radium from natural water using manganese impregnated acrylic [ J ]. Journal of Geophysical Research, 1974, 78: 8880
- [ 10 ] Surbeck H. Determination of Natural Radionuclides in Drinking water: A Tentative Protocol [ R ]. Bournemouth UK: Proceedings seventh international symposium on environmental radiochemical analysis, 1995
- [ 11 ] Eikenberg J, Tricab A, Vezzu G et al. Determination of <sup>228</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra and <sup>224</sup>Ra in natural water via adsorption on MnO<sub>2</sub>-coated discs [ J ]. Journal of Environmental Radioactivity, 2001, 54: 109-131
- [ 12 ] Sophie R, Michel C. An improved method for Ra isotope (<sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra, <sup>224</sup>Ra) measurements by gamma spectrometry in natural waters: Application to CO<sub>2</sub>-rich thermal waters from the French Massif Central [ J ]. Chemical Geology, 2002, 182: 409-421
- [ 13 ] Purk S, Eisenhauer A. Solid-phase extraction using Empore Radium Radisks to separate radium from thorium [ J ]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2003, 256 (3): 473-480
- [ 14 ] Sugimura Y, Tsubota H. Chemical determination of radium in seawater [ J ]. Journal of Marine Research, 1963, 1: 74-80
- [ 15 ] Hancock G J, Martin P. Determination of Ra in environmental samples by alpha-particle spectrometry [ J ]. Applied Radiation and Isotopes, 1991, 42: 63-69
- [ 16 ] Stefan P, Anton Eisenhauer. A rapid method for alpha-spectrometric analysis of radium isotopes in natural waters using ion-selective membrane technology [ J ]. Applied Radiation and Isotopes, 2003, 59: 245-254
- [ 17 ] Xie Yongzhen, Huang Yipu, Shi Wenyan et al. <sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra in Jiulong estuarine area [ J ]. Journal of Oceanography in Taiwan Strait, 1994, 13 (4): 394-399 [ 谢永臻, 黄奕普, 施文远, 等. 九龙江河口区水体中的 <sup>226</sup>Ra 和 <sup>228</sup>Ra [ J ]. 台湾海峡, 1994, 13 (4): 394-399 ]
- [ 18 ] Xing Na, Chen Min, Huang Yipu et al. Distribution of <sup>226</sup>Ra in the Arctic Ocean and the Bering Sea and its hydrologic implication [ J ]. Science in China (Series D), 2002, 32 (5): 430-440 [ 邢娜, 陈敏, 黄奕普, 等. 北冰洋、白令海 <sup>226</sup>Ra 的分布及其水文学意义 [ J ]. 中国科学: D 辑, 2002, 32 (5): 430-440 ]
- [ 19 ] Yang Junhong. Isotope Tracers for Marine Processes in the North Pacific and the Tongan Bay [ D ]. Xiamen: Xiamen University, 2007. [ 杨俊鸿. 北太平洋与同安湾若干海洋学过程的同位素示踪 [ D ]. 厦门: 厦门大学, 2007 ]
- [ 20 ] Okubo T, Fujiyama K, Sakanoue M. Distribution of <sup>228</sup>Ra in the

- surface seawater of the East Indian Ocean]. *Geochemical Journal* 1979, 13, 201-206
- [ 21] Lewy DM, Moore W S.  $^{224}\text{Ra}$  in continental shelf waters]. *Earth and Planetary Science Letters* 1985, 73, 226-230
- [ 22] Elsinger R J, Moore W S.  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in Wiyah Bay and Delaware Bay]. *Earth and Planetary Science Letters* 1983, 64, 430-436
- [ 23] Broecker W S, Kaufman A, Ku T L, et al. Radium-226 measurement from the 1969 North Pacific GEOSECS station]. *Journal of Geophysical Research* 1970, 75(36), 1 682-1 685
- [ 24] Rama Todd J F, Butts J L, et al. A new method for the rapid measurement of  $^{224}\text{Ra}$  in natural waters]. *Marine Chemistry* 1987, 22, 43-54
- [ 25] Smith M R, Lautenslager A W, Law J C. A new method for the determination of radium-228, thorium-228 and radium-224 in groundwaters via thoron ( $^{220}\text{Rn}$ )]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1988, 123(1), 107-119
- [ 26] Mandin G, Vioque J, Moreno H, et al. Determination of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  in drinking waters by liquid scintillation counting]. *Applied Radiation and Isotopes* 1997, 48, 535-540
- [ 27] Kim Y J, Kim C K, Lee J I. Simultaneous determination of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in groundwater and soil samples by using the liquid scintillation counter suspension gel method]. *Applied Radiation and Isotopes* 2001, 54, 275-281
- [ 28] Chau N D, Chwiej T, Chiu S C.  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{210}\text{Pb}$  isotopes in some water samples of mines]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2001, 250(2), 387-390
- [ 29] Deborah A F, Michael S, Gideon M H.  $^{226}\text{Ra}$  and Ba concentrations in the Ross Sea measured with multi-collector ICP mass spectrometry]. *Marine Chemistry* 2004, 87, 59-71
- [ 30] Tins S G, Hancock G J, Wacker L, et al. Measurements of Pu and Ra isotopes in soils and sediments by AMS]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2004, 223/224, 796-801
- [ 31] Ivanovich M, Hamon R S. Uranium series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences (second edition) [M]. Oxford: Clarendon Press, 1992, 364
- [ 32] Kocyl F F. Natural Radium as a Tracer in the Ocean. R., 2nd UN International Conference Peaceful Uses Atomic Energy, 1958, 18, 351-357
- [ 33] Broecker W S, Goddard J, Samienio J L. The distribution of  $^{226}\text{Ra}$  in the Atlantic Ocean]. *Earth and Planetary Science Letters* 1976, 32, 220-235
- [ 34] Chung Y.  $^{226}\text{Ra}$  in the Pacific Ocean]. *Earth and Planetary Science Letters* 1980, 49, 267-292
- [ 35] Chung Y. A deep  $^{226}\text{Ra}$  maximum in the northeast Pacific]. *Earth and Planetary Science Letters* 1976, 32, 249-257
- [ 36] Ku T L, Mathieu G G, Wong H K, et al. Radium in the Indian Antarctic Ocean south of Australia]. *Journal of Geophysical Research* 1970, 75, 5 286-5 292
- [ 37] Trier R M, Broecker W S, Feeley H W. Radium-228 profile at the second GEOSECS intercalibration station, 1970, in the North Atlantic]. *Earth and Planetary Science Letters* 1972, 16(11), 141-145
- [ 38] Kaufman A, Trier R M, Broecker W S, et al. Distribution of  $^{228}\text{Ra}$  in the world ocean]. *Journal of Geophysical Research* 1973, 78, 8 827-8 848
- [ 39] Knauss K G, Ku T L, Moore W S. Radium and thorium isotopes in the surface water of the East Pacific and coastal Southern California]. *Earth and Planetary Science Letters* 1978, 138, 145-155
- [ 40] Nozaki Y, Tsubota H, Kasamsupaya V, et al. Residence times of surface water and particle reactive  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in the East China and Yellow seas]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991, 55, 1 265-1 272
- [ 41] Lazarev K F, Nikoļev D S, Gashenko S M, et al. Dokl Akad Nauk]. *SSSR* 1965, 164, 1 151
- [ 42] Rama Todd J F, Butts J L, et al. A new method for the rapid measurement of  $^{224}\text{Ra}$  in natural waters]. *Marine Chemistry* 1987, 22, 43-54
- [ 43] Li Y H, Mathieu G G, Biscaye P, et al. The flux of  $^{226}\text{Ra}$  from estuarine and continental shelf sediments]. *Earth and Planetary Science Letters* 1977, 37, 237-241
- [ 44] Li Y H, Chan L H. Adsorptions of Ba and  $^{226}\text{Ra}$  from river borne sediments in the Hudson estuary]. *Earth and Planetary Science Letters* 1979, 43, 343-350
- [ 45] Elsinger R J, Moore W S.  $^{226}\text{Ra}$  behavior in the Pee Dee River, Wiyah Bay estuary]. *Earth and Planetary Science Letters* 1980, 48, 239-249
- [ 46] Moore D G, Scott M R. Behavior of  $^{226}\text{Ra}$  in the Mississippi River mixing zone]. *Journal of Geophysical Research* 1986, 91, 14 317-14 329
- [ 47] Qiu X iohui. The Study on Enrichment and Determination of  $^{226}\text{Ra}$  in Natural Waters Using Mn-fiber [D]. X iamen University, 1988 [邱晓晖. Mn纤维富集和测定天然水中  $^{226}\text{Ra}$  方法的研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 1988]
- [ 48] Chen X iangbao. The Distributions and Fluxes of Radium Isotopes in Jiulongjiang Estuary and X iamen Bay Waters [D]. X iamen University, 1996 [陈性保. 九龙江河口区、厦门湾水体中  $^{226}\text{Ra}$  同位素的分布与通量的研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 1996]
- [ 49] Li Yanping. Radium Geochemical Behavior and Its Oceanic Implication [D]. X iamen University, 2004 [李艳平. 镭同位素的地球化学行为及其海洋学意义 [D]. 厦门: 厦门大学, 2004]
- [ 50] Turekian K K, Johnson D G. The barium distribution in seawater]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1966, 30, 1 153-1 174
- [ 51] Chan L H, Edmond J M, Stallard R F, et al. Radium and barium at GEOSECS stations in the Atlantic and Pacific]. *Earth and Planetary Science Letters* 1976, 32, 258-267
- [ 52] Chung Y. Radium-barium-silica correlations and a two-dimensional radium model for the world ocean]. *Earth and Planetary Science Letters* 1980, 49, 309-318



- [ 53] Ku T L, Huh C A, Chen P S Meridional distribution of  $^{226}\text{Ra}$  in the eastern Pacific along GEOSECS cruise track [ J ]. *Earth and Planetary Science Letters* 1980 49: 293-308.
- [ 54] Moore W S Radium-226 Application to thermocline mixing studies [ J ]. *Earth and Planetary Science Letters* 1972 16: 421-422.
- [ 55] Yamada M, Nozaki Y Radium isotopes in coastal and open ocean surface waters of the western North Pacific [ J ]. *Marine Chemistry* 1986 19: 379-389.
- [ 56] Kasemsupaya V, Tsubota H, Nozaki Y.  $^{228}\text{Ra}$  and its implications in the Seto Inland Sea [ J ]. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 1993 36: 31-45.
- [ 57] Xie Yongzhen, Shi Wenyuan, Huang Yipu et al.  $^{226}\text{Ra}$  in the NE South China Sea [ J ] // Editorial board of Proceedings of Symposium of marine sciences in Taiwan Strait and its adjacent waters eds: Proceedings of Symposium of Marine Sciences in Taiwan Strait and Its Adjacent Waters Beijing: China Ocean Press 1995: 225-239. [ 谢永臻, 施文远, 黄奕普, 等. 南海东北部海水中的  $^{226}\text{Ra}$  [ J ] // 台湾海峡及邻近海域海洋科学讨论会论文集编辑委员会主编. 台湾海峡及邻近海域海洋科学讨论会论文集. 北京: 海洋出版社, 1995: 225-239 ]
- [ 58] Torgersen J, Turekian K K, Turekian V C et al.  $^{224}\text{Ra}$  distribution in surface and deep water of Long Island Sound: Sources and horizontal transport rates [ J ]. *Continental Shelf Research* 1996 16 (12): 1545-1559.
- [ 59] Somayajulu B L K, Sarin M M, Ramesh R Denitrification in the estuary Arabian Sea: Evaluation of the role of continental margins using Ra isotopes [ J ]. *Deep-Sea Research* 1996 43 (1): 111-117.
- [ 60] Huang Yipu, Chen Xinbao, Xie Yongzhen et al. The utility of tracer  $^{228}\text{Ra}$  for studying eddy diffusion processes in the Nansha sea area [ M ] // Comprehensive Scientific Investigation Team of Chinese Academy of Sciences ed: Isotope Marine Chemistry of Nansha Islands Waters Beijing: China Ocean Press 1996: 89-101. [ 黄奕普, 陈性保, 谢永臻, 等. 南沙海域涡动扩散的  $^{228}\text{Ra}$  示踪研究 [ M ] // 中国科学院南沙综合科学考察队. 南沙群岛海域的同位素海洋化学. 北京: 海洋出版社, 1996: 89-101 ]
- [ 61] Huh C A, Ku T L. A 2-D section of  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in the Northeast Pacific [ J ]. *Oceanologica Acta* 1998 21 (4): 533-542.
- [ 62] Moore W S Determining coastal mixing rates using radium isotopes [ J ]. *Continental Shelf Research* 2000 20: 1993-2007.
- [ 63] Rengasajan R, Sarin M M, Somayajulu B L K et al. Mixing in the surface waters of the western Bay of Bengal using  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$  [ J ]. *Journal of Marine Research* 2002 60: 255-279.
- [ 64] Jia Chengxia The Study on Isopic Oceanography in the Jiaozhou Bay Based on Gamma Spectroscopic Analysis [ D ]. Xiamen: Xiamen University 2003. [ 贾成霞. 基于  $\gamma$  谱分析的胶州湾同位素海洋学研究 [ D ]. 厦门: 厦门大学, 2003 ]
- [ 65] Men W, Wei H, Liu G S  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  in the seawater of the western Yellow Sea [ J ]. *Journal of Ocean University of China* (English Edition) 2006 5(3): 228-234.
- [ 66] Ducloux R C, Goering J J Uptake of new and regenerated nitrogen in primary productivity [ J ]. *Limnology and Oceanography* 1967 12: 196-206.
- [ 67] Ku T L, Luo S D, Kusakaba M et al.  $^{228}\text{Ra}$ -derived nutrient budgets in the upper equatorial Pacific and the role of new silicate in limiting productivity [ J ]. *Deep-Sea Research* 1995 42 (2/3): 479-497.
- [ 68] Cai P H, Huang Y P, Chen M et al. New production based on  $^{228}\text{Ra}$ -derived nutrient budgets and thorium-estimated POC export at the intercalibration station in the South China Sea [ J ]. *Deep-Sea Research*, I 2002 49: 53-66.
- [ 69] Feeley H W.  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Th}$  in coastal waters [ J ]. *Estuarine and Coastal Marine Science* 1980 11: 179-205.
- [ 70] Harada K, Tsunogai S  $^{226}\text{Ra}$  in the Japan Sea and the residence time of the Japan Sea water [ J ]. *Earth and Planetary Science Letters* 1986 77: 236-244.
- [ 71] Nozaki Y, Kasemsupaya V, Tsubota H Mean residence time of the shelf water in the east China and the Yellow seas determined by  $^{228}\text{Ra}$  /  $^{226}\text{Ra}$  measurements [ J ]. *Geophysical Research Letters* 1989 16: 1297-1300.
- [ 72] Lee J S, Kim K H, Moon D S Radium isotopes in the Ulsan Bay [ J ]. *Journal of Environmental Radioactivity* 2005 82: 129-141.
- [ 73] Moore W S Large groundwater inputs to coastal waters revealed by  $^{226}\text{Ra}$  enrichment [ J ]. *Nature* 1996 380: 612-614.
- [ 74] Ramo Moore W S Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1996 60(23): 4645-4652.
- [ 75] Yang H S, Hwang D W, Kim G Factors controlling excess radium in the Nakdong River estuary Korea: Submarine groundwater discharge versus desorption from riverine particles [ J ]. *Marine Chemistry* 2002 78: 1-8.
- [ 76] Charette M A, Splivallo R, Herbold C et al. Salt marsh submarine groundwater discharge as traced by radium isotopes [ J ]. *Marine Chemistry* 2003 84: 113-121.
- [ 77] Kim G, Ryu J W, Yang H S et al. Submarine groundwater discharge (SGD) into the Yellow Sea revealed by  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$  isotopes: implications for global silicate fluxes [ J ]. *Earth and Planetary Science Letters* 2005 237: 156-166.
- [ 78] Moore W S Sources and fluxes of submarine groundwater discharge delineated by radium isotopes [ J ]. *Biogeochemistry* 2003 66: 75-93.
- [ 79] Hwang D W, Kim G, Lee Y W et al. Estimating submarine inputs of groundwater and nutrients to a coastal bay using radium isotopes [ J ]. *Marine Chemistry* 2005 96: 61-71.
- [ 80] Breier J A, Edmonds H N High  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  activities in Nueces Bay, Texas indicate large submarine saline discharges [ J ]. *Marine Chemistry* 2007 103: 131-145.
- [ 81] Moore M S Radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge in Sicily [ J ]. *Continental Shelf Research* 2006 26: 852-861.

- [ 82] Crowell A M, Moore W S. Nutrient and radium fluxes from submarine groundwater discharge to port royal sound, South Carolina [ J. Aquatic Geochemistry 2003, 9: 191-208 ]
- [ 83] Swarzenski P W, Reich C, Kroeger K D, et al. Radium isotopes as natural tracers of submarine groundwater discharge in Tampa Bay, Florida [ J. Marine Chemistry 2007, 104: 69-84 ]
- [ 84] Guo Zhanrong, Huang Lei, Liu Huaqiang, et al. The estimation of submarine inputs of groundwater to a coastal bay using radium isotopes [ J. Acta Geoscientica Sinica 2008, 29(5): 647-652 ] [郭占荣, 黄磊, 刘花台, 等. 镭同位素示踪隆教湾的海底地下水排泄 [ J. 地球学报, 2008, 29(5): 647-652 ]
- [ 85] Huang Yipu. Uranium-series disequilibrium in marine environment [ M ] // Sun Jilian, eds. Subject Frontiers of Contemporary Marine Science. Beijing: Xueyuan Press, 2000. 104-107 [黄奕普. 海洋环境中的铀系不平衡 [ M ] // 苏纪兰主编. 当代海洋科学学科前沿. 北京: 学苑出版社, 2000. 104-107.]
- [ 86] Bollinger M S, Moore W S. Radium fluxes from a saltmarsh [ J. Nature 1984, 309: 444-446 ]
- [ 87] Webster I T, Hancock G J, Murray A S. Modeling the effect of salinity on radium desorption from sediments [ J. Geochemistry et Cosmochimica Acta 1995, 59(12): 2469-2476 ]
- [ 88] Dukatt D A, Kuehl S A. Non-steady-state  $^{210}\text{Pb}$  flux and the use as a geochronometer on the Amazon continental shelf [ J. Marine Geology 1995, 125: 329-350 ]
- [ 89] Zhang Lei, Liu Zhe, Zhang Jing. Quantitative analysis and comparison method of mixture of four waters and its application in the Southwest East China Sea [ J. Marine Environmental Science 2007, 26(5): 450-454 ] [张磊, 刘哲, 张经. 海洋四水团混合的定量化分析和方法比较及其在东海西南海区的应用 [ J. 海洋环境科学, 2007, 26(5): 450-454 ]
- [ 90] Moore W S, Todd J F. Radium isotopes in the Orinoco estuary and eastern Caribbean Sea [ J. Journal of Geophysical Research 1993, 98: 2233-2244 ]
- [ 91] Huang Yipu. Applications of natural radionuclides in oceanography [ M ] // Tang Youqi, eds. Contemporary Chemistry Frontiers. Beijing: China Zhong Press, 1997. 115-116 [黄奕普. 天然放射性核素在海洋学中的应用 [ M ] // 唐有祺主编. 当代化学前沿. 北京: 中国致公出版社, 1997. 115-116.]

## Progresses of Radium Isotopes Applications to Oceanography Research

MEN W<sup>u</sup> <sup>2</sup>, LIU Guangshang, CHEN Zhigang, HE Jianhua,  
YIN Mingduan, YU Wen

1. Key Laboratory of Global Change and Marine Atmospheric Chemistry of State Oceanic Administration, The Third Institute of Oceanography of State Oceanic Administration, Xiamen 361005, China
2. College of Oceanography and Environment Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China

**Abstract** Having different half-lives, Radium isotopes can be used to study marine processes with different timescales, which have been widely used in oceanography research. The applications of radium in oceanography research consist mostly of five aspects: the transportation of dissolved material, the estimation of the residence time of seawater, the submarine groundwater discharge, the geochemistry and radiochronology of the sediments, the quantitative analysis of seawater mass. In this paper, the progresses of radium isotopes are reviewed from its geochemical behaviors, measuring methods and the five application aspects mentioned above. The measuring methods are compared with each other. The principles, method models and formulas of the five application aspects are illustrated. The progresses of radium isotope oceanography are overviewed. The development direction and prospects of marine radium research in our country are suggested.

**Key words:** Sea; Radium isotopes; Trace; Review