

学校编码: 10384
学 号: 22320121151302

密级_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

近岸沉积物 $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ 不平衡的初步研究

Preliminary study of $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ disequilibrium in
coastal sediments

刘凌峰

指导教师姓名: 蔡平河教授
专业名称: 海洋化学
论文提交日期: 2015 年 08 月
论文答辩时间: 2015 年 08 月

2015 年 08 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ 海洋碳循环实验组 ）课题（组）的研究成果，获得（ 海洋碳循环实验组 ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ 蔡平河老师 ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

刘凌峰

2015年09月05日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：



2015年09月05日

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
图目录.....	i
List of Figures.....	ii
表目录.....	iii
List of Tables.....	iv
第 1 章 绪论.....	1
1.1 铋和铅的基本性质.....	1
1.1.1 铋的基本性质.....	1
1.1.2 铋的同位素.....	1
1.1.3 铅的基本性质.....	1
1.1.4 铅的同位素.....	2
1.2 铋在海洋中的分布.....	4
1.3 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 在海洋学中的研究现状和应用.....	5
1.3.1 ^{210}Bi 的方法研究现状.....	5
1.3.2 ^{210}Bi 在海洋学中的应用.....	6
1.3.3 ^{210}Pb 在海洋学中的应用.....	8
1.4 水体中 $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 不平衡示踪 POC 输出通量.....	10
1.5 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 在海水中的不平衡.....	11
1.6 研究目的.....	12
第 2 章 沉积物中 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 的分离与测量.....	13
2.1 实验用仪器、试剂以及材料说明.....	13
2.1.1 主要仪器.....	13
2.1.2 主要试剂及主要材料.....	13

2.2 实验方法及优化过程.....	14
2.2.1 沉积物中 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 分离及测量实验流程.....	14
2.2.2 滤取条件优化.....	16
2.2.3 洗脱条件优化.....	18
2.2.4 ^{210}Bi 洗脱曲线.....	18
2.2.5 共沉淀条件选择.....	19
2.3 方法质量控制.....	20
2.3.1 ^{210}Bi 衰变回归曲线.....	20
2.3.2 方法的平行性和重现性.....	21
2.3.3 ^{210}Pb 与 ^{210}Bi 的滤取效率对比.....	21
2.3.4 回收率.....	22
2.3.5 探头的相对效率.....	24
2.4 方法总结.....	24
第 3 章 厦门滩涂以及九龙江河口沉积物的 $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ 不平衡.....	26
3.1 采样区域及样品处理.....	26
3.1.1 大嶝岛采样及样品处理.....	26
3.1.2 集美滩涂采样及样品处理.....	26
3.1.3 九龙江流域及厦门湾简介.....	27
3.1.4 九龙江航次及样品处理.....	27
3.2 大嶝岛滩涂表层浮泥中的 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb	28
3.3 集美滩涂柱状沉积物 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 垂直分布及间隙水 ^{210}Bi	29
3.4 九龙江河口沉积物 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb	30
3.4.1 沉积物 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 的垂直分布特征	30
3.4.2 表层沉积物 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 活度的分布特征	34
3.5 β 计数仪法和 γ 能谱仪法测 ^{210}Pb 的比较.....	35
3.6 实验结果讨论.....	38
第 4 章 总结与展望	39
4.1 沉积物中 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 不平衡研究的总结.....	39

4.2 不足以及展望.....	39
参考文献.....	40
附录.....	45
致谢.....	46

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Abstract (in Chinese)	I
Abstract (in English)	III
List of Figures (in Chinese)	i
List of Figures (in English)	ii
List of Tables (in Chinese)	iii
List of Tables (in English)	iv
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction of Bi and Pb.....	1
1.1.1 Introduction of Bi.....	1
1.1.2 Isotopes of Bi	1
1.1.3 Introduction of Pb	1
1.1.4 Isotopes of Pb.....	2
1.2 Distribution of Bi in seawater	4
1.3 History and progress of ^{210}Bi and ^{210}Pb study	5
1.3.1 Measurement methods of ^{210}Bi	5
1.3.2 Study of ^{210}Bi on oceanography	6
1.3.3 Study of ^{210}Pb on oceanography	8
1.4 POC export flux estimated by $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ disequilibrium.....	10
1.5 Disequilibrium of $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ in seawater.....	11
1.6 Objectives of this thesis	12
Chapter 2 Methodology	13
2.1 Instruments and reagents.....	13
2.1.1 Instruments.....	13
2.1.2 Reagents and other materials	13

2.2 Method and provement	14
2.2.1 Separation and measurement of ^{210}Bi and ^{210}Pb in sediments	14
2.2.2 Leaching.....	16
2.2.3 Elution.....	18
2.2.4 Elution curve of ^{210}Bi	18
2.2.5 Coprecipitation.....	19
2.3 Quality control	20
2.3.1 The decay curve of ^{210}Bi	20
2.3.2 The parallelity and reproducibility.....	21
2.3.3 The ^{210}Pb and ^{210}Bi leaching efficiency	21
2.3.4 Recovery	22
2.3.5 The relative efficiency of β detectors.....	24
2.4 Conclusions.....	24
Chapter 3 $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ disequilibrium in coastal sediments.....	26
3.1 Study areas and sampling.....	26
3.1.1 Dadeng Island and sampling	26
3.1.2 Jimei mud flat and sampling	26
3.1.3 Introduction of the Jiulong River Estuary.....	27
3.1.4 Sampling in the Jiulong River Estuary	27
3.2 ^{210}Bi and ^{210}Pb in Dadeng Island	28
3.3 Depth profile of ^{210}Bi and ^{210}Pb activities in Jimei mud flat and ^{210}Bi in the porewater.....	29
3.4 ^{210}Bi and ^{210}Pb in the Jiulong River Estuary sediments.....	30
3.4.1 Depth profiles of ^{210}Bi and ^{210}Pb activities	30
3.4.2 ^{210}Bi and ^{210}Pb activities in surface sediments.....	34
3.5 The difference of ^{210}Pb activities measured via β and γ methods.....	35
3.6 Discussions	38
Chapter 4 Summary and outlook.....	39

4.1 Summary	39
4.2 Deficiency and outlook	39
References	40
Appendices	45
Acknowledgments	46

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

^{210}Bi 属于铀系衰变链核素, 半衰期 5.01 d, 母体为 ^{210}Pb , 子体为 ^{210}Po 。在海洋学中, 对其母体 ^{210}Pb 和子体 ^{210}Po 已有较多的研究, 对 ^{210}Bi 的相关研究却鲜有涉足。

Kim 等(2014)认为, ^{210}Bi 有很强的颗粒活性, 对 $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 不平衡有重大的贡献。学者们在利用 $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 不平衡测 POC 输出通量时, 均没有考虑 ^{210}Bi 的影响, 可能高估了 POC 通量。因此, 有必要研究 ^{210}Bi 的生物地球化学行为特征。

Biggin 等(2002)在爱尔兰海东北部的表层海水发现颗粒态中的 $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ 放射性活度比达 2.90 ± 0.45 , 溶解态中的比值仅 0.14 ± 0.03 , 总比值接近 1, 这和 Tokieda 等(1994)在 Funka 湾测得的结果一致。但 Narita 等(1989)和 Harada 等(1989)在佛罗里达州的地下水中检测到 $^{210}\text{Bi}(16.4 \pm 0.6 \text{ dpm/L})$ 相对于 $^{210}\text{Pb}(0.382 \pm 0.065 \text{ dpm/L})$ 大量过剩。二者之间的矛盾以及至今极少的研究报道, 使得 ^{210}Bi 的基本地球化学行为特征极不明确。

水体中 ^{210}Bi 的研究需要采集大体积的样品和比较大的工作量, 不利于处理大批量样品。而对沉积物 ^{210}Bi 的研究也极为有限。本论文首次建立了用离子交换树脂快速分离纯化和 β 计数器精确测量沉积物 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 的方法。从采样到 ^{210}Bi 的测量可在 2 天内完成; 在五份平行样品中, ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 平均活度分别为 1.65 ± 0.08 和 $1.67 \pm 0.08 \text{ cpm/g}$, 平行样相对偏差均不超过 5%, 方法的平行性良好。且 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 的滤取效率相等, 因而可在同一份样品同时测定 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb , 大大减少了试剂用量和工作量。半年后再次测量沉积物中 ^{210}Bi 活度(亦为 ^{210}Pb 活度)为 $1.64 \pm 0.08 \text{ cpm/g}$ ($n=4$), 方法的重现性良好; 总回收率 $42.0 \pm 1.9\%$, 偏差小, 回收率稳定, 无需添加示踪剂。

将该方法应用于集美滩涂(JM 站)和九龙江河口柱状沉积物, 首次测得三个站位 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 的垂直剖面, 活度分别介于 2.07 ± 0.10 到 $4.85 \pm 0.30 \text{ dpm/g}$ 、 2.24 ± 0.11 到 $5.25 \pm 0.27 \text{ dpm/g}$ 之间。在 JM 站和九龙江河口的 A6 站发现, 沉积物柱中 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 基本处于放射性平衡状态; 九龙江河口 A3 站沉积物的 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 在 4 cm 以浅和 12 cm 以深无明显的不平衡, 4-12 cm 之间则出现了 ^{210}Bi

明显的亏损，其原因尚不明确，需对其进行深入的研究。

在九龙江河口，沿盐度梯度采集了 6 个表层沉积物样品，测得 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 的活度分布。结果显示， ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 在表层均没有显著差别，盐度对其影响不大，沉积物性状对 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 活度的影响比较明显。与此不同的是，大嶝岛表层沉积物出现了 ^{210}Bi 的明显过剩， $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ 比值为 1.27 ± 0.10 。

本论文对沉积物 $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ 不平衡的研究进行了初步的尝试，但不够深入。 ^{210}Bi 的生物地球化学行为尚需要更多的样品和参数去验证。在后续研究中可以结合间隙水和上覆水中 ^{210}Bi 和 ^{210}Pb 以及盐度、温度和 pH 进行分析。

关键词： ^{210}Bi ；沉积物； $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ 不平衡

Abstract

^{210}Bi (half-life = 5.01 d) belongs to the uranium decay series. Its parent and daughter nuclides are ^{210}Pb and ^{210}Po , respectively. Many studies on ^{210}Pb and ^{210}Po have been carried out, but few attempts were made to ^{210}Bi .

Kim et al. (2014) suggested that ^{210}Bi might significantly contribute to the disequilibrium of $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ in the water column because of its strong particle reactivity. The effect of ^{210}Bi is usually ignored in estimating the flux of POC via the extent of $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ disequilibrium, which may overestimate the POC flux. Therefore, it's vital to carry out research on the biogeochemical behaviors of ^{210}Bi .

Biggin et al. (2002) found that in the northeast Irish Sea the activity ratio of $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ is 2.90 ± 0.45 in particulate phase, and 0.14 ± 0.03 in dissolved phase. Nevertheless, the total activity ratio of $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ was close to unity. This result is consistent with what Tokieda et al. (1994) found in Funka Bay. In the meantime, Narita et al. (1989) and Harada et al. (1989) found remarkable disequilibrium in the groundwater of Florida, where the activity of ^{210}Bi and ^{210}Pb were 16.4 ± 0.6 dpm/L and 0.382 ± 0.065 dpm/L respectively. There is no consensus on the $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ disequilibrium in marine settings. Therefore, there is a pressing need to understand the biogeochemical behaviors of ^{210}Bi .

Measurement of ^{210}Bi in seawater requires large sample volume and is labor intensive. As such, it is not practicable to process large numbers of samples. In this thesis, we have established a new protocol to rapidly isolate and accurately measure ^{210}Bi and ^{210}Pb in sediments. The pre-treatment and measurement can be accomplished within two days. We have succeeded to acquire excellent parallelity and reproducibility in the measurement. The recovery is stable and the protocol does not involve a yield tracer. Moreover, the leaching efficiency of ^{210}Bi and ^{210}Pb are similar, thereby greatly reducing the amount of reagent and workload.

We have applied this method to measure three profiles of ^{210}Bi and ^{210}Pb in

sediment cores collected from the Jimei mud flat and the Jiulong River Estuary. Our data showed that ^{210}Bi and ^{210}Pb reached secular equilibrium at St. JM and A6. At St. A3, there was a significant deficit of ^{210}Bi relative to ^{210}Pb between the depth interval of 4-12 cm. There was no significant ^{210}Bi deviation in the depth intervals 0-4 cm and 12-25 cm. The reason of the ^{210}Bi depletion is still unclear and warrants further research.

We have measured a total of 6 surface sediment samples of ^{210}Bi and ^{210}Pb along a salinity gradient in the Jiulong River Estuary. The results indicated that there was no significant deviation between ^{210}Bi and ^{210}Pb in the fluid mud. The activities seem to be affected by sediment characteristics. In Dadeng Island fluid mud, significant excess of ^{210}Bi ($^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}=1.27\pm 0.10$) have been found.

Although this thesis represents the first attempt to investigate the disequilibrium between ^{210}Bi and ^{210}Pb , it still requires much more thorough studies. More measurement and relevant parameters are needed to understand the biogeochemical behaviors of ^{210}Bi . In the future, combined measurements of ^{210}Bi , ^{210}Pb , salinity, temperature and pH in porewater and the overlying water may deepen our understanding of the biogeochemical behaviors of this isotope pair.

Key words: ^{210}Bi ; sediment; $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ disequilibrium

图目录

图 1.1 铀系衰变纲图.....	3
图 1.2 东北太平洋水体中铋的垂直剖面(Lee et al., 1986).....	4
图 1.3 ^{210}Pb (dpm/cm ³)在沉积物中的典型分布(Henderson et al., 1999).....	9
图 2.1 沉积物滤取流程.....	15
图 2.2 ^{210}Bi 的分离和测量流程.....	16
图 2.3 洗脱曲线.....	19
图 2.4 五份平行样 ^{210}Bi 的衰变曲线.....	21
图 2.5 达到放射性平衡的沉积物中 ^{210}Bi 与 ^{210}Pb	22
图 3.1 九龙江河口站位图.....	28
图 3.2 集美滩涂沉积物的 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 活度垂直分布.....	30
图 3.3 九龙江河口 A6 站沉积物的 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 活度垂直分布.....	33
图 3.4 九龙江河口 A3 站沉积物的 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 活度垂直分布.....	34
图 3.5 ^{210}Bi 活度与沉积物含水率的相关性.....	37
图 3.6 九龙江河口表层沉积物的 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 活度对比.....	37
图 3.7 β 计数仪法和 γ 能谱仪法测 ^{210}Pb 结果对比	38

List of Figures

Fig. 1.1 Diagram of the Uranium decay series	3
Fig. 1.2 Vertical profiles of bismuth in the northeast Pacific (Lee et al., 1986)	4
Fig. 1.3 Typical profile of ^{210}Pb (dpm/cm^3) within sediment core (Henderson et al., 1999)	9
Fig. 2.1 Process of sediment leaching.....	15
Fig. 2.2 Procedure for the isolation and detection of ^{210}Bi	16
Fig. 2.3 Elution curve.....	19
Fig. 2.4 The decay curve of ^{210}Bi in the 5 duplicate samples	21
Fig. 2.5 Count rates of ^{210}Bi and ^{210}Pb in sediments where secular equilibrium between the parent-daughter nuclides was reached	22
Fig. 3.1 The stations of the Jiulong River Estuary.....	28
Fig. 3.2 Profile of ^{210}Bi and ^{210}Pb activities in Jimei mud flat.....	30
Fig. 3.3 Depth profile of ^{210}Bi and ^{210}Pb activities in sediments at Station A6 ...	33
Fig. 3.4 Profile of ^{210}Bi and ^{210}Pb activities in A3 Station.....	34
Fig. 3.5 The correlation of ^{210}Bi activities and sediment water contents.....	37
Fig. 3.6 Activities of ^{210}Bi and ^{210}Pb in surface sediments of the Jiulong River estuary	37
Fig. 3.7 The difference of ^{210}Pb activities measured via β and γ methods.....	38

表目录

表 1.1 铋的同位素.....	2
表 1.2 Funka 湾海水中的 ^{210}Pb 和 ^{210}Bi (dpm/100 L) (Tokieda et al., 1994)...	11
表 2.1 不同浓度硝酸的滤取结果.....	17
表 2.2 不同浓度硝酸的洗脱效率.....	18
表 2.3 洗脱曲线.....	18
表 2.4 九龙江沉积物 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 的测量结果	20
表 2.5 回收率样品中 ^{210}Bi 的计数率.....	23
表 2.6 用 ^{99}Tc 测 β 探头相对效率.....	23
表 3.1 九龙江河口站位信息.....	28
表 3.2 大嶝岛表层沉积物的 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 活度(单位: dpm/g).....	29
表 3.3 集美滩涂沉积物的 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 活度(单位: dpm/g).....	31
表 3.4 九龙江河口 A6 站沉积物的 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 活度(单位: dpm/g).....	32
表 3.5 九龙江河口 A3 站沉积物的 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 活度(单位: dpm/g).....	33
表 3.6 九龙江河口表层沉积物的 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb 活度(单位: dpm/g).....	36

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.