

Д.А.Кременчуцкий

Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ-7 (${}^7\text{Be}$)
МЕЖДУ ВЗВЕШЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ И МОРСКОЙ ВОДОЙ
В ШЕЛЬФОВОЙ ЗОНЕ ЧЕРНОГО МОРЯ**

Распределение ${}^7\text{Be}$ между частицами взвешенного вещества и морской водой было изучено за период с июля по август 2012 г. Было показано, что при природном уровне концентрации взвеси ${}^7\text{Be}$ частично адсорбируется на последней. Кроме того, относительное содержание ${}^7\text{Be}$ на взвеси прямо пропорциональна ее концентрации. Результаты натурных наблюдений коэффициента распределения K_d для ${}^7\text{Be}$ в морской среде показали, что его величина обратно пропорционально содержанию частиц взвеси.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: коэффициент распределения, концентрация, бериллий-7, морская вода, взвешенное вещество.

Бериллий-7 (${}^7\text{Be}$) – это относительно короткоживущий ($T_{1/2} = 53,3$ суток) радионуклид космогенного происхождения, который образуется в атмосфере в результате взаимодействия потока космического излучения (первичного и вторичного) с атомами кислорода, углерода и азота. Из атмосферы на подстилающую поверхность он поступает с сухими и влажными атмосферными выпадениями [1].

Научный интерес к ${}^7\text{Be}$ обусловлен возможностью использования радионуклида в качестве трассера для исследования физических и биогеохимических процессов в морской среде, а также валидации гидродинамических моделей циркуляции водных масс [1]. Для решения этих задач необходимы данные о его распределении между взвешенным веществом и морской водой. Для того чтобы охарактеризовать наблюдаемое распределение автором работы [2] было предложено вычислять коэффициент K_d . Следует понимать, что K_d – это не константа равновесия. В настоящее время влияние различных факторов на изменение величины этого коэффициента изучено слабо. Согласно [3] значение K_d может изменяться с изменением концентрации взвеси, величины рН, состава раствора или физических и химических свойств частиц взвеси. В тоже время, есть данные, что величина K_d для морской воды существенным образом не зависит от ее температуры. [4]. Расчет K_d проводится по формуле:

$$K_d = \frac{[Be_p]}{[Be_d] \cdot C_p},$$

где $[Be_p]$ – концентрация ${}^7\text{Be}$ на частицах взвешенного вещества, Бк/л; $[Be_d]$ – концентрация ${}^7\text{Be}$ в морской воде, Бк/л; C_p – концентрация взвеси, кг/л.

Суммарная концентрация ${}^7\text{Be}$ в поверхностном слое вод Мирового океана изменяется в широком интервале – от 1 до 13 Бк/м³. Относительное содержание изотопа на частицах взвеси может изменяться от 0 до 100 % от

его суммарной концентрации [5 – 8]. Авторами работы [9] было показано, что ${}^7\text{Be}$ достигает близкого к равновесному распределению менее чем за неделю, а относительное содержание радионуклида на частицах взвеси есть функция от концентрации последней. Их лабораторные эксперименты показали, что хотя ${}^7\text{Be}$ в значительной степени содержится на взвеси при высоких концентрациях последней в морской среде (90 % при 100 мг/л, $K_d = 9 \cdot 10^4$ л/кг), при ее типичных величинах концентрации процент значительно меньше (50 % при 20 мг/л, $K_d = 5 \cdot 10^4$ л/кг). Эти результаты согласуются с полученными ими данными натуральных наблюдений (выполненных в прибрежном регионе), которые дают величину K_d в интервале от $3 \cdot 10^5$ до $8 \cdot 10^5$ л/кг при концентрации взвеси от 0,2 до 3,55 мг/л. Также, ими было показано, что ${}^7\text{Be}$ имеет гораздо более сильное сродство к неорганическим частицам, чем к органическому материалу, что согласуется с результатами для многих других металлов [10]. Авторами работы [3] сообщается величина коэффициента $K_d = 10^4$ л/кг, для интервала концентрации взвеси от 10 до 830 мг/л в морской системе, в то время как авторами работы [11] сообщается величины в интервале от $4,7 \cdot 10^4$ до $1,05 \cdot 10^5$ л/кг при концентрации взвеси 100 мг/л.

Информация о вертикальном распределении K_d отсутствует.

Исходя из результатов, приведенных в доступной литературе, данные о содержании и распределении ${}^7\text{Be}$ в водах Черного моря ограничиваются нашими наблюдениями, а оценки величины K_d для шельфовой зоны моря не проводились.

Целью данной работы являлось исследование связи между содержанием ${}^7\text{Be}$ на частицах взвеси и их концентрацией, а также получение оценок величины коэффициента распределения K_d .

Материалы и методы. В качестве сорбента использовались полипропиленовые картриджи импрегнированные гидроксидом железа. Для пре-концентрирования изотопа, содержащегося на частицах взвеси, морская вода пропускалась через полипропиленовые картриджи с размером пор в 1 микрон. Объем прокаченной воды изменялся от 2,0 до 4,5 м³, время отбора одной пробы от 6 до 18 часов. Погрешность измерений, в целом, определялась статистической погрешностью счета активности проб и изменялась от 13 до 55 %. Более подробно методические аспекты изложены в [12].

В период с июля по август 2012 г. с океанографической платформы, расположенной в п. Кацивели, Крым, Украина (~ 0,5 км от берега) было отобрано 36 проб морской воды с последующим определением концентрации растворенного и содержащегося на частицах взвеси ${}^7\text{Be}$. Согласно полученным результатам, концентрация растворенного ${}^7\text{Be}$ в поверхностном слое вод изменялась от 0,6 до 4,4 Бк/м³, средняя $2,0 \pm 0,52$ Бк/м³; концентрация радионуклида на частицах взвеси изменялась от 0,35 до 1,3 Бк/м³, средняя $0,7 \pm 0,18$ Бк/м³.

Средняя суммарная концентрация бериллия по результатам измерений в п. Кацивели $2,9 \pm 0,65$ Бк/м³.

В п. Кацивели было также получено два профиля распределения концентрации изотопа с глубиной с интервалом в 4 дня: концентрация растворенного ${}^7\text{Be}$ уменьшается от $1,7 \pm 0,31$ до $0,1 \pm 0,21$; концентрация ${}^7\text{Be}$ содержащегося на частицах взвеси с глубиной практически не изменялась и

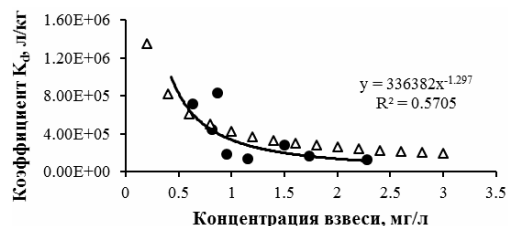


Рис. 1. Зависимость коэффициента K_d от суммарной концентрации взвеси. Точки – данные наблюдений, треугольники – результаты приведенные в работе [4], линия – интерполяция данных наблюдений.

составляла в среднем $0,6 \pm 0,1$ Бк/м³; суммарная концентрация изменялась от $2,25 \pm 0,41$ до $0,45 \pm 0,29$ Бк/м³.

Анализ полученных данных. Используя формулу, приведенную выше, были получены оценки коэффициента K_d . Согласно полученным результатам, коэффициент K_d в поверхностном слое вод за время проведения измерений изменялся в интервале от $1,3 \cdot 10^5$ до $8,3 \cdot 10^5$ л/кг, среднее значение – $(3,6 \pm 1,08) \cdot 10^5$ л/кг. Полученные оценки хорошо согласуются с данными представленными в работе [4].

Наблюдается статистически значимая связь между изменением величины K_d и суммарной концентрацией взвешенного вещества ($r = -0,66$; $p = 0,95$), а также между изменением объемной концентрации ⁷Be на частицах взвеси и изменением концентрации последней ($r = 0,54$; $p = 0,95$) и между изменением массовой концентрации ⁷Be на частицах взвеси и изменением концентрации взвеси ($r = -0,57$; $p = 0,95$) (рис.1, 2).

Таким образом, увеличение содержание взвеси приводит к росту объемной концентрации бериллия на ней, но, в тоже время, количество радионуклида, содержащегося на единичной массе взвеси уменьшается. Рост объемной концентрации можно объяснить увеличением количества доступных для адсорбции сайтов (увеличение вероятности взаимодействия между взвешенным веществом и ⁷Be), в то время как уменьшение массовой концентрации можно объяснить уменьшением коэффициента K_d .

Представленные на рис.1 зависимости K_d от концентрации взвеси по данным [4] и полученными в этой работе согласуются.

Корреляционный анализ показал, наличие обратной, статистически значимой, связи между изменением относительного вклада объемной концентрации бериллия на частицах взвеси и изменением концентрации последней ($r = -0,6$; $p = 0,95$). Величина относительного вклада объемной концентрации изотопа на частицах взвеси в суммарную изменяется в интервале от 13 до 42 %, средняя – 22 %.

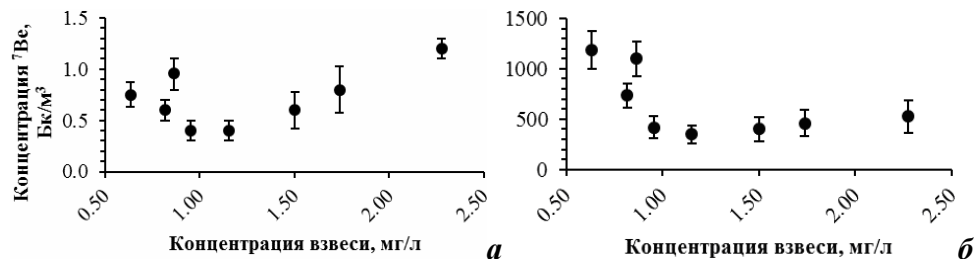


Рис. 2. Зависимость объемной (а) и массовой (б) концентрации ⁷Be от концентрации взвеси.

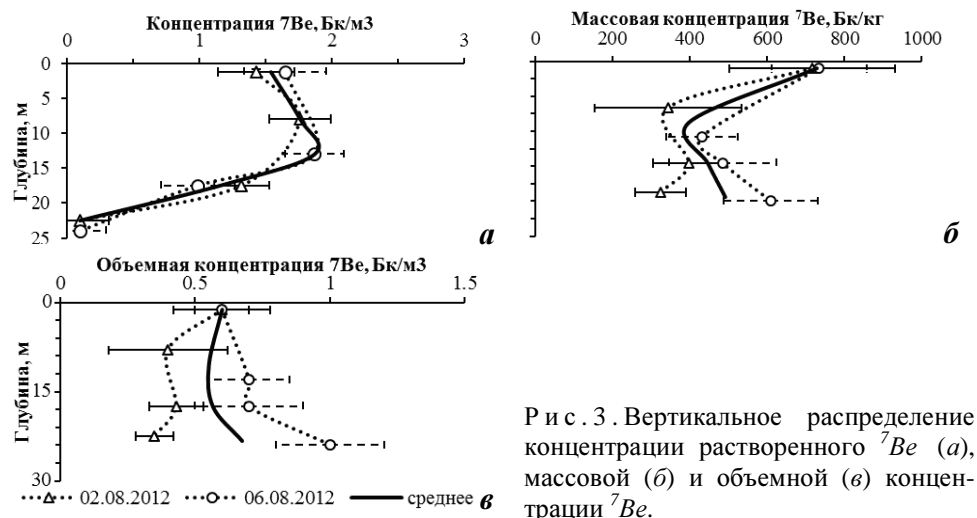


Рис. 3. Вертикальное распределение концентрации растворенного ${}^7\text{Be}$ (а), массовой (б) и объемной (в) концентрации ${}^7\text{Be}$.

Вариация содержания ${}^7\text{Be}$ в поверхностном однородном слое не превышает погрешности измерений и быстро убывает в слое термоклина (рис.3). С глубиной концентрация взвеси увеличивается, массовая концентрация радионуклида на частицах взвеси уменьшается, а вариация объемной концентрация радионуклида на частицах взвеси не превышает погрешности измерения. В придонном слое отмечается увеличение и концентрации взвеси и концентрации (объемной и массовой) изотопа на ней. Можно предположить, что это связано со взмучиванием донных отложений. Концентрация растворенного бериллия от поверхности до дна уменьшается на порядок. Величина коэффициента K_d в слое, расположенном над термоклинном, существенным образом не изменяется, а в слое ниже термоклина – увеличивается на порядок (Рис.4). Авторами работы [3] были проведены эксперименты по изучение временной изменчивости K_d . Было получено, что для большинства радиоактивных трассеров его величина в течение первых 5 дней может увеличиваться на порядок, а впоследствии, в целом, оставаться постоянной. Можно предположить, что влияние этого эффекта наиболее существенно в слое вод, расположенном ниже термоклина. Таким образом, увеличение K_d может быть связано с его временной изменчивостью в отсутствие дополнительных источников и стоков радионуклида.

Таким образом, с глубиной происходит перераспределение концентрации радионуклида между растворимой и содержащейся на взвеси частями.

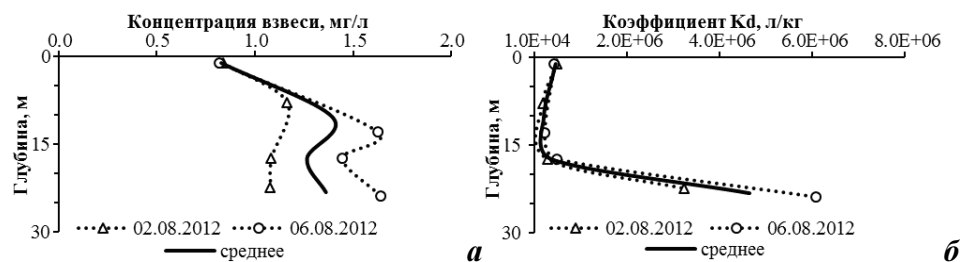


Рис. 4. Вертикальное распределение концентрации взвешенного вещества (а) и коэффициента K_d (б).

Можно предположить, что адсорбция на частицы взвешенного вещества является одним из основных механизмов выведения радионуклида из морской среды. В то же время, в работе [3] отмечается, что при низких концентрациях взвеси формирование коллоидов и их коагуляция – это основной механизм выведения радионуклидов, в том числе и ${}^7\text{Be}$.

Выводы. Согласно представленным результатам, ${}^7\text{Be}$ в поверхностном слое вод шельфовой зоны Черного моря находится преимущественно в растворенном состоянии. Вертикальное распределение суммарной концентрации в верхнем перемешанном слое, в целом, можно считать однородным, а величину коэффициента K_d постоянной.

На величину K_d существенное влияние оказывает изменение концентрации взвеси, увеличение содержания последней приводит к уменьшению K_d и массовой концентрации изотопа. В тоже время, увеличение содержания взвешенного вещества привело к увеличению объемной концентрации ${}^7\text{Be}$ на ней.

Показано, что изменение объемной концентрации ${}^7\text{Be}$ с глубиной происходит в результате радиоактивного распада и перераспределения между растворенной и адсорбированной на частицах взвеси частями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Series: Advances in Isotope Geochemistry.* Baskaran M. (Ed.).– Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011.– 951 p.
2. *Thomas A.J.* Geochemistry of natural and artificial radionuclides: application to the study of the continent-ocean interface. Ph.D. thesis.– Paris: Paris State University, 1988.– 409 p.
3. *Li Y.-H.; Burkhardt L.; Buchholtz M.; O'Hara P.; Santschi P.H.* Partition of radiotracers between suspended particles and seawater // *Geochimica et Cosmochimica Acta.*– 1984.– v.48, Issue 10.– P.2011-2019.
4. *Hawley N., Robbins J.A., Eadie B.J.* The partitioning of ${}^7\text{beryllium}$ in fresh water // *Geochimica et Cosmochimica Acta.*– 1986.– v.50.– P.1127-1131.
5. *Andrews J.E., Hartin C., Buesseler K.O.* ${}^7\text{Be}$ analyses in seawater by low background gamma-spectroscopy // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.*– 2008.– v.277, № 1.– P.253-259.
6. *Gosink I.A.* On the use of cosmogenic radionuclides of beryllium for ocean transport studies // *Mar. Sci. Comm.*– 1976.– v.2, № 6.– P.413-417.
7. *Silker W.B.* Beryllium-7 and fission products in the Geosecs II water column and applications of their oceanic distributions // *Earth and Planetary Science Letters.*– 1972.– v.16.– P.131-137.
8. *Silker W.B.* Horizontal and vertical distributions of radionuclides in the North Pacific ocean // *J. of Geoph. Res.*– 1972.– v.77(6).– P.1061-1070.
9. *Bloom N., Crecelius E.A.* Solubility behavior of atmospheric ${}^7\text{Be}$ in the marine environment // *Marine Chemistry.*– 1983.– v.12.– P.323-331.
10. *O'Connor D.J., Connolly J.P.* The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient // *Water Res.*– 1980.– v.14.– P.1517-1523.
11. *Nyffeleru P., Li Y.-H., Santschi P.H.* A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems // *Geochim. Cosmochim. Acta.*– 1984.– v.48.– P.1513-1522.

12. Кременчуцкий Д.А., Батраков Г.Ф., Семенов В.В. ^7Be в прибрежной зоне Черного моря // Системы контроля окружающей среды.– Севастополь: МГИ НАН Украины.– 2011.– вып.16.– С.251-257.

Материал поступил в редакцию 13.07.2013 г.

АННОТАЦИЯ. Розподіл ^7Be між частинками суспензії і морською водою було вивчено за період з липня по серпень 2012 р. Було показано, що при природному рівні концентрації суспензії ^7Be частково адсорбується на останній. Крім того, адсорбція ^7Be прямо пропорційна її концентрації. Результати натурних спостережень коефіцієнта розподілу K_d для ^7Be в морському середовищі показали, що його величина обернено пропорційна вмісту часток суспензії

ABSTRACT. The partition of ^7Be between suspended particles and seawater was studied from July to August 2012. It was showed that ^7Be appears to be partially adsorbed on suspended matter at natural suspended loads. Further, adsorption of ^7Be appears to be directly proportional to suspended load. Field observations of the partitioning coefficient (K_d) of ^7Be in marine environment show that it varies inversely with the solids concentration.