

西安地区 2008 年降雨¹²⁹I 水平与特征分析

陈 $c^{1,2,3}$,周卫健^{1,2,4},侯小琳^{1,2},范煜坤^{1,2},鲜 锋^{1,2},张路远^{1,2},刘 起^{1,2}, 差加宏^{1,3}

1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室,陕西省加速器质谱技术及应用重点实验室,西安 710061 2. 西安加速器质谱中心,西安 710061

3. 中国科学院大学,北京 100049

4. 西安交通大学, 西安 710049

摘 要:降雨是大气中碘向陆地沉降的最主要方式。通过分析降雨中的¹²⁹I浓度和¹²⁹I/¹²⁷I比值,既可 获得研究区域放射性碘的基础数据,也可为认识碘的来源提供基础数据。本工作分析了在西安收集的 近1年(2008年4—10月)的降雨的¹²⁹I的浓度和水平,由于雨水样品中有机碘份额较高,采用 NaOH 热分解有机碘的方法对其进行了分解,萃取过程的化学回收率达63.3%—74.8%。¹²⁷I浓度为0.45— 14.10 µg·L⁻¹,¹²⁹I浓度为(1.18—48.91)×10⁷ atoms·L⁻¹,¹²⁹I和¹²⁷I浓度的变化趋势相似,具有随季节 变化的特点,春季降雨¹²⁹I的浓度为(2.49—4.89)×10⁸ atoms·L⁻¹,¹²⁹I/¹²⁷I比值为(7.3—9.8)×10⁻⁹, 夏、秋季降雨¹²⁹I的浓度为(1.18—7.32)×10⁷ atoms·L⁻¹,¹²⁹I/¹²⁷I比值为(1.2—12.0)×10⁻⁹,春季(4—5 月)¹²⁹I、¹²⁷I浓度出现一个峰值,可能是由于春季降雨量少,大气中的¹²⁷I、¹²⁹I能够积累较长时间,之 后通过湿沉降从大气中被去除。西安地区 2008年降雨¹²⁹I的浓度及水平,与国际上已报道的不同地区雨 水的¹²⁹I浓度和水平比较,处于较低水平,主要原因是我国及周边没有正在运行的大型核燃料后处理厂。 西安降雨¹²⁹I/¹²⁷I比值总体上高于我国沿海海水和以海水中碘为主要来源的海藻,这一特征比值提示了 西安降雨中的碘与我国沿海液中的碘的来源存在差异。

关键词:西安加速器质谱;¹²⁹I;样品制备;雨水;核环境安全

Level and characteristic of ¹²⁹I of rain samples in Xi'an region, China

CHEN Ning^{1,2,3}, ZHOU Weijian^{1,2,4}, HOU Xiaolin^{1,2}, FAN Yukun^{1,2}, XIAN Feng^{1,2}, ZHANG Luyuan^{1,2}, LIU Qi^{1,2}, JIANG Xuhong^{1,3}

1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology and Shaanxi Key Laboratory of Accelerator Mass Spectrometry Technology and Application, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

2. Xi'an Accelerator Mass Spectrometer Center, Xi'an 710061, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

收稿日期: 2016-11-15; 录用日期: 2017-02-14

Received Date: 2016-11-15; Accepted Date: 2017-02-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271512, 41603125);科技部科技基础性工作专项(2015FY110800);黄土与第四纪地 质国家重点实验室开放基金(SKLLQG1304)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41271512, 41603125); Ministry of Science and Technology of China (2015FY110800); Open Fund of State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology (SKLLQG1304)

通信作者: 周卫健, E-mail: weijian@loess.llqg.ac.cn

Corresponding Author: ZHOU Weijian, E-mail: weijian@loess.llqg.ac.cn

引用格式:陈 宁,周卫健,侯小琳,等.2017. 西安地区 2008 年降雨¹²⁹I水平与特征分析 [J]. 地球环境学报, 8(4): 327-339.

Citation: Chen N, Zhou W J, Hou X L, et al. 2017. Level and characteristic of ¹²⁹I of rain samples in Xi'an region, China [J]. *Journal of Earth Environment*, 8(4): 327–339.

地球环境学报

Abstract: Background, aim, and scope Precipitation is the main pathway for iodine transferring from the atmosphere to soil. Analyzing of ¹²⁹I concentration and ¹²⁹I/¹²⁷I atomic ratio of rain samples is important for obtaining basic data of radioiodine in the study area, as well as the data which are helpful for understanding the source of iodine in precipitation. Materials and methods Rain samples collected in Xi'an during the period of April to October, 2008 were prepared by solvent extraction method. Due to the high fraction of organic iodine in the rain samples, addition of NaOH and heating were used for converting the organic iodine to inorganic iodine, and the chemical recovery rate of the solvent extraction varied from 63.3% to 74.8%. ¹²⁹I/¹²⁷I atomic ratio of rain samples were measured in Xi'an AMS Center. Results ¹²⁷I concentration of rain samples collected in Xi'an during April to October, 2008 vary from 0.45 $\mu g \cdot L^{-1}$ to 14.10 $\mu g \cdot L^{-1}$, ¹²⁹I concentration of these samples vary from 1.18×10^7 atoms $\cdot L^{-1}$ to 48.91×10^7 atoms $\cdot L^{-1}$. Variation trend of ¹²⁹I and ¹²⁷I concentration are similar. Seasonal variation of these values is observed. ¹²⁹I concentration in rain samples collected in spring vary from 2.49× 10^8 atoms \cdot L⁻¹ to 4.89×10^8 atoms \cdot L⁻¹, and 129 I/ 127 I of these samples vary from 7.3×10^{-9} to 9.8×10^{-9} . 129 I concentration in rain samples collected in summer and autumn vary from 1.18×10^7 atoms $\cdot L^{-1}$ to 7.32×10^7 atoms $\cdot L^{-1}$. and ${}^{129}I/{}^{127}I$ of these samples vary from 1.2×10^{-9} to 12.0×10^{-9} . *Discussion* High concentration of ${}^{129}I$ and ${}^{127}I$ of rain samples collected in spring (April — May) occurs, which is possibly attributed to the lower frequency of local rain events in spring, iodine isotopes could accumulate for a long period in the atmosphere, and then be removed from the atmosphere by the precipitation. ¹²⁹I/¹²⁷I atomic ratio of rain samples collected in Xi'an is higher than those in seawater samples and seaweed samples from the coastal area of China, indicating the difference of iodine in rain and seawater. *Conclusions*¹²⁹I concentration and ¹²⁹I/¹²⁷I atomic ratio of rain samples collected in Xi'an during 2008 is at the low level compared with the reported values in rain samples from different regions in the world. The reason is that there is no large nuclear fuel reprocessing plant operating in and around China. Recommendations and perspectives ¹²⁹I concentration and ¹²⁹I/¹²⁷I atomic ratio in rain samples collected in Xi'an are investigated preliminarily. The proportion of the dry iodine fallout may be not a small part in the total iodine fallout. ¹²⁹I analysis both in dry fallout samples and wet fallout samples should be carried out simultaneously in the future.

Key words: Xi'an accelerator mass spectrometer; ¹²⁹I; sample preparation; rain; nuclear environmental safety

进入核时代以来,人类核活动向环境中释放 了大量的¹²⁹I,人工成因¹²⁹I占地表环境中¹²⁹I总储 量的 90%以上(Hou et al, 2009a),特别是英国 Sellafield、法国 La Hague 核燃料后处理厂,是最 大的人工排放源,占全球核后处理厂总排放量的 95%以上(He et al, 2013, 2014)。人工成因¹²⁹I 已被用作地球化学示踪剂,也可用于核环境安全的 评估,引起了学术界的广泛关注(Aldahan et al, 2007; Zhou et al, 2010)。释放到环境中的¹²⁹I, 与稳定碘有着相同的化学性质,通过洋流循环、 大气运动向远距离传输,最后通过干、湿沉降传 输到陆地表面。湿沉降(降雨、降雪)是大气中 的¹²⁹I向陆地沉降的最主要方式(Englund et al, 2010)。因此分析降雨中的¹²⁹I浓度与水平,对于 了解¹²⁹I在环境中的放射性水平有重要意义,为今 后核设施运行所需开展的核环境安全监测提供基 础性的环境背景数据。

世界不同地区降雨中 ¹²⁹I/¹²⁷I 同位素比值量级 从 10⁻¹⁰ 到 10⁻⁶ 变 化 很 大 (Krupp and Aumann, 1999; Moran et al, 1999; Aldahan et al, 2009; Hou et al, 2009b; Keogh et al, 2010; Gómez-Guzmán et al, 2012; Michel et al, 2012), 欧洲 中、西部地区降雨 ¹²⁹I 浓度与水平在已报道降雨 数据中处于较高水平, ¹²⁹I/¹²⁷I 同位素比值量级达 10⁻⁷—10⁻⁶,例如德国 1994年8月至 1995年的降 雨样品的平均 ¹²⁹I/¹²⁷I 比值为 (0.6—1.0) × 10⁻⁶ (Krupp and Aumann, 1999),爱尔兰 2005年12 月至 2006年4月降雨平均 ¹²⁹I/¹²⁷I 比值为 6.1 × 10⁻⁷ (Keogh et al, 2010),高出人类核活动前海洋初 始值 1.5 × 10⁻¹² (Fehn et al, 1986, 2007) 5—6个

第4期

量级,主要是由于距离英、法核燃料后处理厂的 距离很近,受到了其排放¹²⁹I的显著影响。而美国 东北部和南部四个站点1995年12月至1997年3 月降雨¹²⁹I/¹²⁷I比值为(0.8—12.4)×10⁻⁹(Moran et al,1999)。不同的区域由于距离排放源距离不 同,且人工成因的¹²⁹I不断与稳定碘发生交换混合 使其同位素比值发生变化,环境¹²⁹I存在显著的区 域差异。¹²⁹I/¹²⁷I同位素丰度信息可作为不同区域 不同来源碘的特征信息。

通过对降水中稳定碘(¹²⁷I)和¹²⁹I的分析, 可以研究碘的海洋-大气-陆地传输过程。海洋 是碘元素最大的储存库,多数研究认为海洋中的 碘首先进入大气,再传输至陆地,主要通过降雨 沉降到陆地表面,是碘的地球化学传输的主要 过程(Fuge and Johnson, 1986, 2015)。因此 从沿海向内陆,环境中总碘的浓度应呈现逐渐 降低的趋势。许多研究支持了这一论点,内陆 土壤中总碘的浓度随距离海洋的距离增大而降 低 (Fuge and Johnson, 1986), 但是也存在不 同的看法,例如通过实验分析认为土壤中的碘 与距离海洋的距离没有显著关系(Whitehead, 1973),本研究组也发现离海较近的东南沿海 福建、浙江等地的表层土壤总碘浓度比长江中游 以南相近土壤类型的湖南、贵州等省区的土壤低 (范煜坤, 2013),也有研究表明陆地植物和 土壤向空气中释放的碘也是空气中碘的重要来源 (Muramatsu and Yoshida, 1995)。内陆地区降 雨中的碘究竟是主要来自海洋传输还是陆地释 放,¹²⁹I/¹²⁷I同位素比值可为理解这一问题提供 新的思路。例如通过对丹麦和瑞典长期降雨记录 及与周边不同海域海水样品的综合对比分析, 丹麦罗斯基勒 2001-2006 年降雨¹²⁹I/¹²⁷I 比值 平均值为3.0×10⁻⁷, 瑞典从南向北三个采样点 2000-2005 年降雨¹²⁹I/¹²⁷I 比值平均值为(1.2-4.9)×10⁻⁷,与北海、斯卡格拉克海峡、卡特 加特海峡海水的¹²⁹I/¹²⁷I比值量级(10⁻⁷—10⁻⁶) 相近,但高于北大西洋海水的¹²⁹I/¹²⁷I比值量级 (10⁻⁹),根据¹²⁹I/¹²⁷I比值特征认为降雨中的¹²⁹I 主要来源于周边北海等海水中碘向大气的释放再 向陆地的传输(Aldahan et al, 2009; Hou et al, 2009b)

因此,通过分析降雨中的¹²⁹I浓度和¹²⁹I/¹²⁷I 比值,既可获得研究区域放射性碘的基础数据, 也可为认识降雨中碘的来源提供基础数据。但是 我国目前在这一方面还缺乏报道,我国降雨中¹²⁹I 的水平和浓度仅有个别样品的数据报道(Zhang et al, 2011; Zhou et al, 2013)。西安加速器质谱 中心已收集了 2008 年以来的降雨样品,西安地区 降雨¹²⁹I 的浓度和水平的季节变化规律如何,和世 界其他区域已报道数据相比处于什么水平,雨水 中的碘是否和我国近海中碘的同位素比值相近? 本工作试图通过分析近1年(2008年4—10月) 的降雨,对以上问题作出初步的探索。

雨水中有机碘的比例较高, Krupp and Aumann (1999)研究发现有机碘占到雨水中碘的20.9%— 56.2%,丹麦技术大学通过离子交换树脂分离雨水 的碘形态,发现¹²⁹I在降雨中以碘化物为主要形态, 有机碘也占有一定份额(Hou et al, 2009b)。 Gilfedder et al (2007)在德国、瑞士内陆降雨中发 现较高的有机碘的组成。传统的萃取-反萃取分离 碘的流程,只能分离水样中的无机形态碘,如果 样品有机碘份额较高,则有机碘无法被萃取到有 机相,因而样品中的碘没有在制样流程中被有效 分离,所获得数据存在一定偏差。如何进行有机 碘的分解,分解后碘的萃取的回收率能达到多少, 本项工作将对此进行分析。

1 样品采集与制备

1.1 样品采集

样品采集于中国科学院地球环境研究所楼顶 (西安市高新区旧址, 沣惠南路与科技一路十 字路口西北角, 34°13.825′N, 108°52.977′E, 422 m)。采用西安塑料制品四厂生产的塑料箱 进行收集,长、宽规格为66.5 cm×41.0 cm,平 时倒扣在顶层,下雨时翻开。降雨结束后,用定 性滤纸过滤雨水样品,去除悬浮的杂质,之后将 过滤后的雨水装入塑料桶,用生料带防止塑料桶 桶口漏水,保存在阴凉干燥处。2008 年共收集 到降雨样品 29 个,时间范围是 4 月到 10 月,从 中按时间间隔较为均匀地选择 10 个降雨样品进 行实验室分析。

1.2 实验设备、试剂与实验流程

样品制备中使用的主要设备包括,高精度控 温防腐型电热板(EH20B型,莱伯泰科有限公司); γ放射免疫计数器(FJ2021型,西安核仪器厂);

32

精密气动压力机(J13 03/GBWN型,中国奥德铆 压设备有限公司)与自行开发的压靶模具,用于 靶源压制。实验所用试剂均为优级纯,溶液用超 纯水(18.2 MΩ·cm)配制(美国 Pall Life Sciences 公司的 Cascada[™] 实验用纯水系统)。

¹²⁹I-AMS测试对样品量的要求,取决于样 品的¹²⁹I/¹²⁷I比值和总碘的浓度,一方面要考虑 高¹²⁹I浓度对仪器的污染的可能(例如1mg碘 量靶源¹²⁹I/¹²⁷I>10⁻⁹),另一方面要考虑如果样 品¹²⁹I浓度较低,则在萃取过程中被1mg低本底 载体碘进行同位素稀释后, 靶源¹²⁹I/¹²⁷I的比值 较低,甚至接近空白(¹²⁹I/¹²⁷I处于10⁻¹³),则 数据处理与解释的不确定度会增大。一般在样品 进行制备前,需要查阅同一地区已发表文献,估 计样品中的¹²⁹I/¹²⁷I比值和¹²⁷I浓度,对需要的样 品量进行计算。本实验室曾分析过 2009 年西安 的降雨(Zhang et al, 2011), 按照¹²⁹I/¹²⁷I比值 2×10⁻⁹, ¹²⁷I浓度 5 µg·L⁻¹估计, 制备 1000 g样 品,加入1mg稳定碘载体,经过萃取反萃取过程, 碘同位素混合均匀,最终靶源中的¹²⁹I/¹²⁷I比值约 在 10⁻¹¹ 量级,适合 AMS 测量,所以雨水样品量 可选择1L左右。

首先向样品中加入 NaOH, 调整 pH=12, 加入 0.5—2.0 mg 载体碘(低¹²⁹I水平碘的溶液, 美国 Woodward 公司), 300—500 Bq 的¹²⁵T示踪剂, 搅拌均匀,将装有样品的烧杯放在特氟龙表面电 热板上,调节电热板温度至 200℃,在通风柜内加 热 10—12 h, 之后测定回收率。

采用溶剂萃取方法分离水样中的碘,首先向预处理后的样品中加入1mL1mol·L⁻¹NaHSO₃溶液,用3mol·L⁻¹HNO₃调节pH值小于2,目的是将所有水溶性碘还原为碘离子,使水样中的碘具有相同的化学形态。将水样转移至分液漏斗,加入CCl₄,大约0.5L样品加入20—30mLCCl₄,之后加入1mol·L⁻¹的NaNO₂溶液,并摇动分液漏斗,碘离子被氧化为碘分子,由于碘分子在CCl₄中的溶解度远大于在水中的溶解度,分子碘被萃取至有机相,有机相呈现粉红色或紫色,分离有机相。为了提高回收率,重复加入新的CCl₄进行萃取工作,直至新加入的CCl₄在萃取中没有颜色出现。将前几步的有机相合并,倒入分液漏斗,然后进行反萃取,加入1mol·L⁻¹的NaHSO₃溶液,还原有机相中的碘分子为碘离子,使碘重新进入水溶

液。向反萃液中加入1 mL1 mol·L⁻¹的 AgNO₃ 溶 液,生成 AgI 沉淀。在 4000 rpm 的转速下离心分 离 AgI 沉淀,最后在 60℃下将 AgI 沉淀干燥。对 超纯水使用相同的制样流程进行样品制备,作为 流程空白。

化学回收率通过采用γ放射免疫计数器同时 测定反萃液的¹²⁵I 计数以及¹²⁵I 标准的计数,进行 计算而获得。制备的 AgI 最终与 5 倍质量的铌粉 (325 目,美国 Alfa Aesar 公司)均匀混合后采 用压靶设备与模具压入铜靶。由于样品中加入了 稳定碘载体,¹²⁹I/¹²⁷I 原子数比值的测量结果是加 入载体后稀释的同位素比,经流程空白扣除后, 可计算得到样品中真实的¹²⁹I/¹²⁷I 比值。一定体 积的水样(体积用 V表示,单位:L)中¹²⁹I 的 浓度(用 C_{129} 表示, atoms·L⁻¹)可通过扣除空 白后的¹²⁹I/¹²⁷I 测量结果(R, atoms/atoms)、水 样中总碘浓度(C_1 , g·L⁻¹)与载体¹²⁷I 的添加量 (W_{127} , g)来计算: $C_{129}=R \times (W_{127}+C_1 \times V)/126.9 \times$ 6.022×10²³/V。

1.3 ¹²⁹I 的加速器质谱测量

压制好的靶样品在西安加速器质谱中心的 3 MV Tandetron 型串列加速器质谱仪(accelerator mass spectrometer, AMS)上测试,该设备由 荷兰高压工程公司(HVEE)制造,对¹²⁹I的测 量灵敏度为¹²⁹I/¹²⁷I比值 2×10^{-14} (Zhou et al, 2006, 2007, 2013)。具体测量已有专门介绍(Liu et al, 2015)。

1.4 总碘测试

样品中总碘浓度的测量在陕西省地质矿产 实验研究所完成,使用 ICP-MS(X Series Ⅱ, Thermal Electron)测量。

2 结果与讨论

2.1 雨水样品的蒸发浓缩与有机碘的分解

雨水中有机碘含量较高(Krupp and Aumann, 1999; Gilfedder et al, 2007, 2008),而萃取-反 萃取分离碘的流程,只能分离水样中的无机形态 碘,如果不对样品中的有机碘进行处理,样品中 的碘就不能被有效分离。本实验基于经典的碘萃 取流程,增加了加入 NaOH、加热进行有机碘的分 解的步骤。从样品制备信息(表1)可以看出,在 NaOH 热分解有机碘的过程中,没有观察到无机碘

第4期

的损失,"回收率"达91.77%—99.55%。在碱性 条件下,此温度下加热10h左右,碘不会损失。 加热蒸发的另一个作用是,样品的体积缩小,在 电热板 200℃下加热 10—12 h,样品质量基本减小 一半左右,可倒入 1 L 规格的分液漏斗进行碘的萃 取,便于实际操作。

		表]	雨水杆品制杆信息	<u>.</u>		
Tab.1 Information of rain samples prepared						
制样编号	平柱时间	样品质量	载体I质量	加热时间	蒸发浓缩回收率	萃取效率
时小十9曲 ラ	Sampling data	Sample	Amount of iodine	Heating	Recovery of	Recovery of solvent
Sample code	Sampling date	mass/g	carrier/mg	time/h	evaporation/%	extraction/%
R080418	2008-04-18-2008-04-20	990.62	1.05	10	-	-
R080507	2008-05-07	771.25	1.05	10	97.02	74.81
R080615	2008-06-14-2008-06-15	1563.96	1.05	12	91.77	65.61
R080630	2008-06-30	1450.34	0.53	12	98.91	64.60
R080704	2008-07-04-2008-07-05	1497.96	1.05	12	99.55	67.35
R080719	2008-07-19-2008-07-20	1554.36	1.05	12	94.63	63.82
R080812	2008-08-12-2008-08-13	1565.08	1.05	10	-	-
R080829	2008-08-29	1073.94	1.05	10	96.78	72.28
R080909	2008-09-09-2008-09-10	750.45	1.05	10	98.95	70.58
R081021	2008-10-21-2008-10-22	983.38	1.05	10	91.95	63.28

从条件实验的现象看,未经过有机碘分解的雨 水样品,在萃取过程中,有机相和水相之间,会形 成一个不均匀泡沫状的第三相,影响萃取中的分相 及降低萃取效率,萃取效率仅为21.8%-59.2%。 而经过有机碘分解的样品,在萃取过程中,观察不 到第三相或第三相很小,两相之间易于分离。萃取 过程的化学回收率达 63.3% - 74.8%。采用 K₂S₂O₈ 分解有机碘的效率比采用 NaOH 高 (Dang et al, 2013; Zhang, 2015),本工作完成后,采用新方 法开展了2次条件试验,采用K₂S₂O₈分解有机碘后, 萃取过程的化学回收率达 80.3%-84.0%, 比采用 NaOH的方法萃取效率高 5.5% - 20.7%。传统的 NaOH 分解有机碘的方法可能存在分解不够彻底的 问题,通过1次条件实验测试,K,S,O,分解方法和 NaOH 分解方法的分析结果偏差为 13%。K₂S₂O₈ 分 解方法应作为雨水¹²⁹I分析的首选方法。

2.2 西安 2008 年降雨样品¹²⁷I、¹²⁹I 浓度变化规律

2008 年 4—10 月收集的西安雨水中的¹²⁷I 浓 度 0.45—14.10 μg·L⁻¹,¹²⁹I 浓度(1.18—48.91)× 10⁷ atoms·L⁻¹(表 2),可以看出¹²⁹I 和¹²⁷I 浓度 的变化趋势相似,具有随季节变化的特点,春季 降雨¹²⁹I 的浓度为(2.49—4.89)×10⁸ atoms·L⁻¹, ¹²⁹I/¹²⁷I 比值为(7.3—9.8)×10⁻⁹,夏、秋季降 雨¹²⁹I 的浓度为(1.18—7.32)×10⁷ atoms·L⁻¹, ¹²⁹I/¹²⁷I 比值为(1.2—12.0)×10⁻⁹,春季(4—5月) ¹²⁹I、¹²⁷I 浓度会出现一个峰值。这一现象在世界其 他地区的降雨记录中也有发现,丹麦罗斯基勒市 2001—2006年连续6年降雨记录的¹²⁹I浓度,也 发现了春季雨水¹²⁹I浓度处于相对偏高的水平,夏 季、秋季雨水¹²⁹I浓度处于相对较低的水平(Hou et al, 2009b)。瑞典北部、中部、南部三个采样 点 2000—2005年连续6年降雨记录的分析表明, 春、秋季降雨总碘浓度处于相对偏高的水平,夏、 冬季的降雨总碘浓度处于相对较低的水平(Aldahan et al, 2009)。

结合每次降雨的降雨量,月平均降雨量,从 图 1 可观察到,¹²⁹I 浓度,¹²⁷I 浓度的变化曲线与降 雨量变化曲线表现出相反的关系,春季降雨量小, ¹²⁷I、¹²⁹I浓度高,而夏、秋季降雨量大,¹²⁷I、¹²⁹I 浓度低。出现这一变化特征的可能原因是, 春季 降雨量少,大气中的¹²⁷I、¹²⁹I能够积累较长时间, 之后通过湿沉降从大气中被去除,所以含有积累 了较多¹²⁷I、¹²⁹I的雨水相应的¹²⁷I、¹²⁹I浓度较高, 所以4月、5月两次降雨的¹²⁷I、¹²⁹I浓度较高。而 夏季、秋季降雨量大, 且降雨次数多, 两次降雨 间隔时间相对较短,所以和春季相比,发牛降雨 时¹²⁷I、¹²⁹I还未积累到较高的浓度,且降雨量大起 到了稀释作用,所以¹²⁷I、¹²⁹I浓度处于较低的水平。 更长时间尺度的降雨系列样品也表明湿沉降是大 气中的碘从空中向地表传输的主要方式, 瑞典乌 普萨拉大学通过对收集的连续5年的气溶胶、降 雨样品的¹²⁷I、¹²⁹I含量的分析,以及采用气溶胶沉

33

地球环境学报

降速率模型计算,¹²⁷I、¹²⁹I主要以湿沉降方式沉降 到地面(Englund et al, 2010),丹麦技术大学连 续6年的降雨样品分析结果表明¹²⁷I、¹²⁹I沉降通量 均与降雨量呈正相关关系,大气中的碘主要是通 过雨雪沉降到地表(Hou et al, 2009b)。在美国 Hanford 核燃料后处理厂周围,观测到降雨和降雪

中极高的¹²⁹I浓度(Brauer and Strebin, 1982)。 从这些结果可以看出,降雨样品中¹²⁹I浓度的变化 幅度很大,这可能是受到大气中¹²⁹I水平的变化和 降雨对大气中¹²⁹I去除等多方面因素的影响。考虑 干沉降在碘沉降总量中所占份额可能并不小,未 来考虑同时对干、湿沉降的¹²⁹I开展观测分析。

Tab.2 Results of concentrations of ¹²⁷ I and ¹²⁹ I and ¹²⁹ I / ¹²⁷ I atomic ratio in rain samples								
降雨时间 Precipitation date	样品量 Precipitation volume/L	降雨量 Precipitation rate/mm	雨水中 ¹²⁷ I ¹²⁷ I of precipitation		雨水中 ¹²⁹ I ¹²⁹ I of precipitation		雨水中 ¹²⁹ I/ ¹²⁷ I 原子比值 ¹²⁹ I/ ¹²⁷ I atomic ratio of precipitation	
			液度 Concentration /(µg·L ⁻¹)	误差 Uncertainty /(µg·L ⁻¹)	浓度 Concentration /(atoms·L ⁻¹)	误差 Uncertainty /(atoms · L ⁻¹)	结果 Atomic ratio	误差 Uncertainty
2008-04-18	6.5	11.9	5.34	0.48	24.85×10 ⁷	2.23×10 ⁷	9.82E-09	9.82E-13
2008-05-07	1.0	1.8	14.10	1.28	48.91×107	4.44×10^{7}	7.32E-09	1.27E-12
2008-06-14	19.5	35.8	1.08	0.05	5.65×10^{7}	0.28×10^{7}	1.10E-08	3.14E-13
2008-06-30	4.9	9.0	1.82	0.13	5.01×10^{7}	0.36×10 ⁷	5.80E-09	5.83E-13
2008-07-04	10.5	19.3	3.70	0.32	4.89×10^{7}	0.42×10^{7}	2.79E-09	3.52E-13
2008-07-19	25.5	46.8	1.24	0.08	2.17×10 ⁷	0.14×10^{7}	3.70E-09	1.93E-13
2008-08-12	10.5	19.3	1.23	0.12	1.49×10^{7}	0.15×10^{7}	2.56E-09	1.91E-13
2008-08-28	16.0	29.3	1.29	0.15	7.32×10 ⁷	0.85×10^{7}	1.20E-08	3.22E-13
2008-09-09	6.0	11.0	0.45	0.06	1.18×10^{7}	0.17×10^{7}	5.55E-09	6.13E-14
2008-10-21	1.5	2.8	6.10	0.25	3.55×10 ⁷	0.15×10^{7}	1.23E-09	1.64E-13





图中月均降雨量为西安地区月平均降雨量(数据来源于陕西省2009年统计年鉴),单次降雨量为用收雨箱每次收集的雨水的总体积(单位: L)/收雨箱表面积(单位: cm²)计算得到。

The data of monthly precipitation rate in Xi'an area is from Shaanxi Statistic Book 2009, precipitation rate of each rain is calculated by the volume of the rainwater (Unit: L) collected divide by the surface area of the rain collector (Unit: cm²).

> 图 1 2008 年西安降雨¹²⁷I、¹²⁹I 浓度与降雨量变化 Fig.1 Concentration of ¹²⁷I and ¹²⁹I in rain samples and precipitation, Xi'an region, 2008

2.3 西安 2008 年降雨样品¹²⁹I 浓度、¹²⁹I/¹²⁷I 水平

西安地区 2008 年降雨¹²⁹I 的浓度为(1.18—48.91)×10⁷ atoms·L⁻¹,¹²⁹I/¹²⁷I 比值为(1.2—12.0)×10⁻⁹

(表2),与国际上已报道的不同地区雨水的¹²⁹I浓度和水平(图2)比较,西安地区降雨的¹²⁹I浓度和¹²⁹I/¹²⁷I比值均处于较低水平。



图中样品采集地点、时间、参考文献:①芬兰4个采样点,2009年7月,Letho et al,2012;②瑞典3个采样点,2000—2005年, Aldahan et al, 2009;③丹麦罗斯基勒,2001—2006年,Hou et al,2009b;④德国5个采样点,1994年8月—1995年, Krupp and Aumann, 1999;⑤瑞士苏黎世,1994—1997年,Schnabel et al,2001;⑥爱尔兰10个采样点,2005年12 月—2006年4月,Keogh et al,2010;⑦意大利马尔纳泰,1998年,Buraglio et al,2001;⑧西班牙塞维利亚,2005—2008年, Gómez-Guzmán et al,2012;⑨美国四个采样点,1995年12月—1997年3月,Moran et al,1999;⑪日本四个城市, 1963—2005年,Toyama et al,2012,2013;⑪西安,2008年4—8月,本工作。

Locations of precipitation sampling sites, sampling period, reference: ① Four sites in Finland, July 2009, Letho et al, 2012; ② Three sites in Sweden, 2000—2005, Aldahan et al, 2009; ③Roskilde, Denmark, 2001—2006, Hou et al, 2009b; ④Five sites in Germany, August 1994—1995, Krupp and Aumann, 1999; ③Zürich, Switzerland, 1994—1997, Schnabel et al, 2001; ⑥Ten sites in Ireland, Dec. 2005—Apr. 2006, Keogh et al, 2010; ⑦Marnate, Italy, 1998, Buraglio et al, 2001; ⑧Seville, Spain, 2005—2008, Gómez-Guzmán et al, 2012; ⑨Four sites in U.S., Dec. 1995—Mar. 1997, Moran et al, 1999; ⑩Four cites in Japan, 1963—2005, Toyama et al, 2012, 2013; ⑪Xi'an, Arp.—Aug. 2008, this work.

图 2 北半球不同地点降水中 ¹²⁹I 浓度(10⁸ atoms·L⁻¹)、¹²⁹I/¹²⁷I 比值(10⁻⁸, 括号中数值) Fig.2 ¹²⁹I concentration (10⁸ atoms·L⁻¹) and ¹²⁹I/¹²⁷I ratio (10⁻⁸, in parentheses) of precipitation samples reported in various locations in the northern hemisphere

中欧地区降雨¹²⁹I浓度与水平在已报道降雨数 据中处于最高水平,主要是受到欧洲英、法核燃 料后处理厂排放的影响。西安地区降雨的¹²⁹I浓度 比这一区域的降雨低 2—3 个量级。例如德国 1994 年 8 月至 1995 年的降雨样品的¹²⁹I浓度为(0.8— 3.2)×10⁻¹²g·L⁻¹(3.73×10⁹—1.49×10¹⁰ atoms·L⁻¹)

(Krupp and Aumann, 1999), 瑞士苏黎世 1994 年—1997 年降雨样品 ¹²⁹I 浓度为 (0.22—44.5) × 10⁹ atoms·L⁻¹ (Schnabel et al, 2001)。德国巴伐 利亚州 2003—2004 年降雨样品 ¹²⁹I 浓度为 (4.8— 50) × 10⁸ atoms·L⁻¹ (Reithmeier et al, 2005)。

北欧地区降雨¹²⁹I浓度也处于较高水平, 主要原因是英、法核燃料后处理厂排放的¹²⁹I 流入北海,使得北海欧洲沿岸的¹²⁹I/¹²⁷I比值 高 达 1×10^{-9} , ¹²⁹I 浓 度 高 达 2×10^{11} atoms·L⁻¹ (Hou et al, 2007), 北海海水中的碘向大气传 输,是北欧降雨中碘的主要来源(Hou et al, 2009b),西安地区降雨的¹²⁹I 浓度比这一区 域的降雨低 1—2个量级。例如丹麦罗斯基勒 2001—2006 年 降 雨 ¹²⁹I 浓 度 (0.28—5.63)× 10^9 atoms·L⁻¹(春季降雨¹²⁹I 浓 度 普遍大于 10^9 atoms·L⁻¹)(Hou et al, 2009b),瑞典 Abisko、 Uppsala、Kvidinge 从北向南三个地点 2000—2005 年降雨¹²⁹I 的浓度为(0.4—298)×10⁸ atoms·L⁻¹ (Aldahan et al, 2009),芬兰从北向南 Kevo、 Hailuoto、Ahtari、Virolahti 四个地点 2009 年 7 月 降雨¹²⁹I 的浓度为(2.5—8.5)×10⁸ atoms·L⁻¹ (Lehto et al, 2012)。 南欧地区降雨¹²⁹I浓度在欧洲降雨中处于较低水平,主要是因为英、法核燃料后处理厂排放的¹²⁹I主要随洋流循环进入北海,向南迁移的很少(Hou et al, 2007; He et al, 2014),而大气排放相对较少,且受到风向影响(Gómez-Guzmán et al, 2012)。这一区域降雨中¹²⁹I浓度大约比西安地区高近1个量级。例如,意大利1998—1999年降雨¹²⁹I的浓度为(1.1-9.4)×10⁸ atoms·L⁻¹,¹²⁹I/¹²⁷I比值为(1.6-17)×10⁻⁸ (Buraglio et al, 2001),西班牙塞维利亚2005—2008年降雨中¹²⁹I浓度为(0.26-8.86)×10⁸ atoms·L⁻¹,¹²⁹I/¹²⁷I比值为(0.17-8.71)×10⁻⁸ (Gómez-Guzmán et al, 2012)。

美国东北部和南部四个站点 1995 年 12 月至 1997年3月降雨¹²⁹I浓度(0.7—6.0)×10⁷ atoms·L⁻¹ (Moran et al, 1999), 与西安降雨中¹²⁹I浓度基 本在一个水平。研究表明欧洲大气中的¹²⁹I浓度比 美国大气中的¹²⁹I浓度高 1000 倍以上(Aldahan et al, 2007)。这与美国的核废物处置政策有关, 1990年 Hanford 后处理厂停止进行燃料后处理以 后 (Fritz and Patton, 2006),美国对乏燃料主要 是作为高放废物处理。而在1990年以前,同样 观察到降雨中极高的¹²⁹I浓度,例如美国 Hanford 核后处理厂周围 Richland 区域 1966 — 1973 年 的降雨中¹²⁹I浓度高达(0.4—150)×10⁻¹²g·L⁻¹ $(1.87 \times 10^9 - 7.0 \times 10^{11} \text{ atoms} \cdot \text{L}^{-1})$ (Brauer and Strebin, 1982), 后处理厂中 Purex (普雷克斯流 程) 厂关闭后, 大气中¹²⁹I 含量逐渐下降至环境水 平 (Fritz and Patton, 2006)。

南亚已报道的降雨中的¹²⁹I 数据非常有限。印 度孟买 Trombay 1988 年的降雨中¹²⁹I 的浓度高达 (0.155 — 0.327)×10⁻³ Bq·L⁻¹((1.11 — 2.35)× 10¹¹ atoms·L⁻¹), 主要来源于孟买 Bhabha 原子 研究中心小型核后处理厂的排放(Doshi et al, 1994)。

东亚地区日本 Tokaimura 核后处理厂周围 的 1979 年 9 月—1981 年 3 月降雨中¹²⁹I 浓度为 0.11×10⁻³ Bq·L⁻¹(7.98×10¹⁰ atoms·L⁻¹),远高于 西安降雨中¹²⁹I 浓度,该处理厂 1982 年起¹²⁹I 排 放量显著下降,是由于反应堆安装了一个去除碘 的过滤装置(Muramatsu and Ohmomo, 1986)。 日本 Akita、Tsukuba、Ishigaki 三个采样点 1963— 2005 年降雨中¹²⁹I/¹²⁷I 比值为(0.23—10.7)×10⁻⁸ (Toyama et al, 2013)。日本东京 1963—2005 年 降雨中¹²⁹I/¹²⁷I 比值为(0.08—23.4)×10⁻⁸(Toyama et al, 2012, 2013)。

从以上分析可以看出,造成不同区域降雨中¹²⁹I如此之大差异的主要原因是受核燃料后处理厂的液体及气体排放影响程度的不同,例如位于西欧沿海的英国 Sellafield 和法国 La Hague 核燃料后处理厂附近区域的降雨¹²⁹I浓度处于最高水平。而我国及周边没有正在运行的大型核燃料后处理厂,例如日本 Tokaimura 核后处理厂的核燃料后处理厂,例如日本 Tokaimura 核后处理厂的核燃料后处理量较小, 且乏燃料在溶解中生成的气态¹²⁹I大部分被专用设备去除(Shinohara, 2004),六所村核燃料后处理厂推迟投运,计划于 2018 年运行(赵宏, 2015), 这是我国降雨中¹²⁹I浓度相对欧洲偏低的主要原因。

核事故向大气中排放的¹²⁹I能够引起降雨中 ¹²⁹ I 浓度的升高(表3), 显著高于西安降雨中的 ¹²⁹I水平。2011年3月日本福岛事故发生前,2010 年11月5日-2011年3月2日福岛地区降雨中 129 I 浓度为(1.0—2.8)×10⁸ atoms·L⁻¹, 2011 年 3 月3日—9月2日福岛地区降雨中¹²⁹I浓度升高至 (1.07-75.84)×10¹⁰ atoms·L⁻¹。事故发生半年 后,降雨¹²⁹I浓度逐渐下降,2011年9月3日-9 月1日福岛地区降雨中¹²⁹I浓度又降至(0.9-5.1) ×10⁹ atoms · L⁻¹ (Xu et al, 2013)。中国原子 能科学研究院 2011 年 3 月、2011 年 4 月在北京收 集的气溶胶样品,发现¹²⁹I浓度升高,推测其中升 高的¹²⁹I来自于福岛核事故的释放(谢林波等, 2014; Dong et al, 2015), 虽然大气中¹²⁹I浓度和 降雨¹²⁹I浓度单位不同,难以直接比较,但是由于 降雨是大气中碘向地面沉降的主要方式,所以可 以推测同一时期的降雨¹²⁹I浓度会升高。1986年 4月前苏联切尔诺贝利事故发生后, 1986年5月 6日在德国慕尼黑收集的降雨中¹²⁹I浓度高达 2.6× 10¹⁰ atoms · L⁻¹, 1986 年 5 月 在 希 腊 Heraklaion 收 集的降雨中¹²⁹I浓度为 4.4×10⁹ atoms · L⁻¹, 1986 年 5月3—4日在以色列 Jerusalem 收集的降雨中¹²⁹I 浓度为 1.34×10^9 atoms·L⁻¹ (Paul et al, 1987), 与事故发生前的雨水样品相比较, 切尔诺贝利事 故释放的1291在大范围大气中传输扩散。美国密 苏里大学开展降雨和牛奶中放射性碘的分析,在 1977年9月17日中国核试验后, 9月24日—11 月1日的降雨中检测到了¹³¹I,认为是来自于中国 的核试验(Oliver et al, 1982)。1993年4月6日

第4期

二 宁,等:西安地区 2008 年降雨¹²⁹I 水平与特征分析

335

俄罗斯西伯利亚托木斯克核燃料后处理厂爆炸事故(TOMSK-7 Accident)后,日本茨城1993年4月12—13日的降雨¹²⁹I浓度低于仪器的检测限,而1986年切尔诺贝利事故后,日本茨城检出了放射性核素(Muramatsu et al, 1994),说明这次事

故对日本的影响较小。以上这些研究表明放射性 碘随时间的变化具有示踪与评估核活动影响的意 义。对降水中¹²⁹I出现高值的时间段进行后向轨迹 分析为数据解释提供了更有说服力的证据(Keogh et al, 2010)。

表 3 核事故后降雨中 ¹²⁹ I浓度 Tab.3 Concentrations of ¹²⁹ I of rain samples in various locations after nuclear accidents							
地点 Location	时间 Date	¹²⁹ I 浓度 ¹²⁹ I Concentration/(atoms·L ⁻¹)	参考文献 Reference				
日本福岛 Fukushima, Japan	2011-03-03-2011-09-02	$(1.07 - 75.84) \times 10^{10}$	Xu et al, 2013				
日本福岛 Fukushima, Japan	2011-09-03-2012-09-01	$(0.9 - 5.1) \times 10^9$	Xu et al, 2013				
德国慕尼黑 Munich, Germany	1986-05-06	2.6×10^{10}	Paul et al, 1987				
希腊伊拉克利翁 Heraklaion, Greece	1986年5月 May 1986	4.4×10^{9}	Paul et al, 1987				
以色列耶路撒冷 Jerusalem, Israel	1986-05-03 — 1986-05-04	1.34×10^{9}	Paul et al, 1987				
日本茨城 Ibaraki, Japan	1993-04-12-1993-04-13	$\leq 2.88 \times 10^9$	Muramatsu et al, 1994				

2.4 西安降雨¹²⁹I水平的示踪意义

海洋是地表中碘的最大储存库,并且是陆地上 碘的主要来源(Fuge and Johnson, 1986),由于 环境中碘浓度数据的不足以及碘复杂的地球化学 行为,对全球碘循环的认识还不够充分(Muramatsu et al, 2004)。¹²⁹I 作为碘元素唯一的长寿命放射 性同位素,具有与碘一致的化学性质,可作为环 境中碘的地球化学研究中的示踪剂。由于碘是亲 生物元素,易与有机质结合,¹²⁹I可作为一种新的 环境示踪剂研究水圈和岩石圈的生物地球化学和 水动力过程(Santschi and Schwehr, 2004)。由于 核活动以来人工成因的¹²⁹I在地表圈层中的混合并 不均匀,¹²⁹I/¹²⁷I 信息可作为不同区域不同来源碘 的特征信息。前文分析指出,湿沉降是碘沉降到 地面的主要方式,那么西安地区的地表水、土壤 中的碘的来源是否主要来自降水,还是径流输入? 降雨¹²⁹I分析可为研究碘的地球化学循环提供新的 思路。

西安地区降雨、河水及我国沿海海水、海藻的 ¹²⁷I浓度、¹²⁹I/¹²⁷I比值结果总结于图 3,西安地区 降雨的¹²⁷I浓度和渭河及支流的¹²⁷I浓度相近,但 是比发源于秦岭的河水高1个量级, 而从¹²⁹I/¹²⁷I 比值看,降雨和发源于秦岭的河水的¹²⁹I/¹²⁷I比值 接近,却明显高出渭河及支流的河水,这一差异 提示了碘的来源的差异。发源于秦岭的河水中的 碘可能主要来源于降水,而渭河及支流的河水中 可能还携带了黄土高原流域的其他来源的碘。而 且发源于秦岭的河水中的¹²⁷I浓度偏低,可以解释 为秦岭的地表土壤对碘的去除,前人研究也认为 与降雨到地面后碘被土壤去除有关 (Santschi and Schwehr, 2004)。而渭河及支流的河水中¹²⁷I相 对较高,可能是因为河水中携带了黄土高原流域 其他来源的碘。要深入分析这一问题,还需要对 雨水、河水中不同形态的碘及¹²⁹I(碘化物、碘酸 盐、有机碘)进行分析。相比仅分析稳定碘的浓度, ¹²⁹I的分析可以为研究区域碘的来源、估计降雨与 地表水之间碘的传输提供新的思路和同位素特征 信息。

从图 3 数据可以看出,西安地区降雨的¹²⁷I浓 度低于海水,由于降雨中的碘来自大气,它的浓 度与大气中的碘浓度、降雨量等因素相关,仅比 较¹²⁷I浓度不能反映两者来源上的联系。从¹²⁹I/¹²⁷I 比值看,西安降雨总体上高于我国海水和以海水 中碘为主要来源的海藻,这一特征比值提示了降 雨和海水中的碘存在差异。要深入分析降雨中的 碘的来源,还需要开展大气中不同形态碘的¹²⁹I的分析,结合本课题组正在开展的我国其他区域地 表水、土壤¹²⁹I的分析,以及雨水、地表水中不同 形态碘的¹²⁹I的分析,进行综合研究。



(1)本工作; (2)Zhang et al, 2011; Zhou et al, 2013; (3)、(4)Zhang et al, 2011; (5)海水(青岛、杭州、深圳),
1999、2007、2010—2011,李柏等, 2005; Zhou et al, 2013; Zhang et al, 2014; (6)海藻(威海、青岛、厦门、湛江),
1996—1998, Hou et al, 2000; (7)海藻(深圳), 2011—2012, Zhang et al, 2014。

(1) This work; (2) Zhang et al, 2011; Zhou et al, 2013; (3), (4) Zhang et al, 2011; (5) Seawater (Qingdao, Hangzhou, Shenzhen),
1999, 2007, 2010—2011, Li et al, 2005; Zhou et al, 2013; Zhang et al, 2014; (6) Seaweed (Weihai, Qingdao, Xiamen, Zhanjiang),
1996—1998, Hou et al, 2000; (7) Seaweed (Shenzhen), 2011—2012, Zhang et al, 2014.

图 3 西安降水、河水与沿海海水、海藻中¹²⁷I浓度、¹²⁹I/¹²⁷I比值比较 Fig.3 Comparison of concentrations of ¹²⁷I and ¹²⁹I/¹²⁷I ratios of precipitation samples, river water samples, marine samples collected from different areas in China

3 结论

(1)2008年4—10月收集的西安雨水中的
¹²⁷I浓度为0.45—14.10μg·L⁻¹,¹²⁹I浓度为(1.18—48.91)×10⁷ atoms·L⁻¹,春季(4—5月)¹²⁹I、¹²⁷I浓度出现一个峰值,可能是由于春季降雨量少, 大气中的¹²⁷I、¹²⁹I能够积累较长时间,浓度较高。

(2)西安地区 2008 年降雨¹²⁹I 的浓度及水平, 与国际上已报道的不同地区雨水的¹²⁹I 浓度和水平 比较,处于较低水平,主要是由于我国及周边没 有正在运行的大型核燃料后处理厂。

(3)西安降雨¹²⁹I/¹²⁷I 比值总体上高于我国沿 海海水和以海水中碘为主要来源的海藻,这一特 征比值提示了降雨和海水中的碘的来源存在差异。 要深入分析降雨中的碘的来源,还需要开展西安 及其他区域地表水、土壤¹²⁹I 的分析,以及雨水、 地表水中不同形态碘的¹²⁹I的分析,进行综合研究。

(4)本工作目前只是西安降雨¹²⁹I分析的初 步探索,考虑干沉降量在这一地区也较大,未来 考虑同时对干、湿沉降的¹²⁹I开展观测分析。

致谢:感谢西安加速器质谱中心李琳琅老师、赵 稳年老师、黄春海老师的大力帮助,以及其他老 师和同学在实验室中提供的帮助。感谢西安交通 大学贺朝会老师在长期合作中给予的帮助。

参考文献

范煜坤 . 2013. 我国表土中 ¹²⁹I 的空间分布及 ¹²⁹I 年代方法 学初探 [D]. 北京:中国科学院大学 . [Fan Y K. 2013. Spatial distribution of ¹²⁹I in Chinese surface soil and preliminary study on the ¹²⁹I chronology [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences.]

末 宁,等:西安地区 2008 年降雨 ¹²⁹I 水平与特征分析

- 卒 柏,章佩群,陈春英,等.2005.加速器质谱法测定环境 和生物样品中的¹²⁹I [J]. 分析化学,33(7):904–908. [Li B, Zhang P Q, Chen C Y, et al. 2005. Determination of ¹²⁹I levels in Chinese biological and environmental specimens by accelerator mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 33(7): 904–908.]
- 赵 宏. 2015. 日本六所村后处理厂再次推迟投运 [J]. *国外* 核新闻, 12: 23. [Zhao H. 2015. Commission of Rokkasho reprocessing plant is delayed again [J]. *Foreign Nuclear News*, 12: 23.]
- 谢林波,李 奇,王世联,等. 2014. 大气颗粒物中¹²⁹I的加 速器质谱测量 [J]. *原子能科学技术*,48(9):1675–1680. [Xie L B, Li Q, Wang S L, et al. 2014. Measurement of ¹²⁹I concentration in air particle samples by AMS [J]. *Atomic Energy Science and Technology* [J]. 48(9):1675–1680.]
- Aldahan A, Alfimov V, Possnert G. 2007.¹²⁹I anthropogenic budget: Major sources and sinks [J]. *Applied Geochemistry*, 22(3): 606–618.
- Aldahan A, Persson S, Possnert G, et al. 2009. Distribution of ¹²⁷I and ¹²⁹I in precipitation at high European latitudes [J]. *Geophysical Research Letters*, 36, L11805. DOI: 10.1029/2009GL037363.
- Brauer F P, Strebin R S. 1982. Environmental concentration and migration of ¹²⁹I [M]// International Atomic Energy Agency. Environmental Migration of Long-Lived Radionuclides. Vienna: IAEA Publications: 465–480.
- Buraglio N, Aldahan A, Possnert G, et al. 2001. ¹²⁹I from the nuclear reprocessing facilities traced in precipitation and runoff in Northern Europe [J]. *Environmental Science & Technology*, 35(8): 1579–1586.
- Dang H J, Hou X L, Roos P, et al. 2013. Release of iodine from organic matter in natural water by K₂S₂O₈ oxidation for ¹²⁹I determination [J]. *Analytical Methods*, 5(2): 449–456.
- Dong K J, Jiang S, He M, et al. 2015. The measurement of ¹²⁹I in ferromanganese crusts and aerosol samples with AMS at CIAE [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 353: 16–20.
- Doshi G R, Joshi S N, Pillai K C. 1994. Determination of ¹²⁹I in water and air samples near a reprocessing plant by neutron activation analysis [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 73: 121–129.
- Englund E, Aldahan A, Hou X L, et al. 2010. Iodine (¹²⁹I and ¹²⁷I) in aerosols from northern Europe [J]. *Nuclear*

Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 268(7/8): 1139–1141.

- Fehn U, Holdren G R, Elmore D, et al. 1986. Determination of natural and anthropogenic ¹²⁹I in marine sediments [J]. *Geophysical Research Letters*, 13: 137–139.
- Fehn U, Moran J E, Snyder G T, et al. 2007. The initial ¹²⁹I/I ratio and the presence of "old" iodine in continental margins [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 259: 496–502.
- Fritz B G, Patton G W. 2006. Monitoring iodine-129 in air and milk samples collected near the Hanford Site: an investigation of historical iodine monitoring data [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 86(1): 64–77.
- Fuge R, Johnson C C. 1986. The geochemistry of iodine— a review [J]. Environmental Geochemistry and Health, 8(2): 31-54.
- Fuge R, Johnson C C. 2015. Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review [J]. *Applied Geochemistry*, 63: 282–302.
- Gilfedder B S, Lai S C, Petri M, et al. 2008. Iodine speciation in rain, snow and aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(20): 6069–6084.
- Gilfedder B S, Petri M, Biester H. 2007. Iodine speciation in rain and snow: Implications for the atmospheric iodine sink [J]. *Journal of Geophysical Research*, 112(D7). DOI: 10.1029/2006JD007356.
- Gómez-Guzmán J M, Enamorado-Báez S M, Pinto-Gómez A R, et al. 2012. Anthropogenic ¹²⁹I concentration and ¹²⁹I/¹²⁷I ratio in rainwater from Seville (Spain) in the period 2005—2008 as affected by airborne releases from Sellafield and La Hague facilities [J]. *Atmospheric Environment*, 56: 26–32.
- He P, Aldahan A, Possnert G, et al. 2013. A summary of global ¹²⁹I in marine waters [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 294: 537–541.
- He P, Hou X L, Aldahan A, et al. 2014. Radioactive ¹²⁹I in surface water of the Celtic Sea [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 299(1): 249–253.
- Hou X L, Aldahan A, Nielsen S P, et al. 2007. Speciation of ¹²⁹I and ¹²⁷I in seawater and implications for sources and

transport pathways in the North Sea [J]. Environmental Science & Technology, 41(17): 5993-5999.

- Hou X L, Aldahan A, Nielsen S P, et al. 2009b. Time Series of ¹²⁹I and ¹²⁷I Speciation in Precipitation from Denmark [J]. Environmental Science & Technology, 43(17): 6522-6528.
- Hou X L, Dahlgaard H, Nielsen S P, et al. 2000. Iodine-129 in human thyroids and seaweed in China [J]. Science of the Total Environment, 246(2/3): 285-291.
- Hou X L, Hansen V, Aldahan A, et al. 2009a. A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples [J]. Analytica Chimica Acta, 632(2): 181-196.
- Keogh S M, Aldahan A, Possnert G, et al. 2010. Anthropogenic ¹²⁹I in precipitation and surface waters in Ireland [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 268(7/8): 1232-1235.
- Krupp G, Aumann D C. 1999. Iodine-129 in rainfall over Germany [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 46(3): 287-299.
- Lehto J, Räty T, Hou X L, et al. 2012. Speciation of ¹²⁹I in sea, lake and rain waters [J]. Science of the Total Environment, 419:60-67.
- Liu Q, Hou X L, Zhou W J, et al. 2015. Accelerator mass spectrometry analysis of ultra-low-level ¹²⁹I in carrierfree AgI-AgCl sputter targets [J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 26(5): 725-733.
- Michel R, Daraoui A, Gorny M, et al. 2012. Iodine-129 and iodine-127 in European seawaters and in precipitation from Northern Germany [J]. Science of the Total Environment, 419: 151-169.
- Moran J E, Oktay S, Santschi P H, et al. 1999. Atmospheric dispersal of ¹²⁹iodine from nuclear fuel reprocessing facilities [J]. Environmental Science & Technology, 33(15): 2536-2542.
- Muramatsu Y, Ohmomo Y. 1986. Iodine-129 and iodine-127 in environmental samples collected from Tokaimura/Ibaraki, Japan [J]. Science of the Total Environment, 48(1/2): 33 - 43.
- Muramatsu Y, Tagami K, Uchida S. 1994. Levels of artificial radionuclides and uranium in rain water collected from Ibaraki (Japan) following The TOMSK-7 accident in

Russia [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 188(4): 305-311.

- Muramatsu Y, Yoshida S. 1995. Volatilization of methyl iodide from the soil-plant system [J]. Atmospheric Environment, 29(1): 21-25.
- Muramatsu Y, Yoshida S, Fehn U, et al. 2004. Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 74(1/2/3): 221-232.
- Oliver L L, Ballad R V, Manuel O K. 1982. Iodine-129 in Missouri rain and milk [J]. Journal of Radioanalytical Chemistry, 68(1/2): 233-244.
- Paul M, Fink D, Hollos G, et al. 1987. Measurement of ¹²⁹I concentrations in the environment after the Chernobyl reactor accident [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 29(1/2): 341-345.
- Reithmeier H, Lazarev V, Kubo F, et al. 2005. ¹²⁹I in precipitation using a new TOF system for AMS measurements [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 239(3): 273-280.
- Santschi P H, Schwehr K A. 2004. ¹²⁹I/¹²⁷I as a new environmental tracer or geochronometer for biogeochemical or hydrodynamic processes in the hydrosphere and geosphere: the central role of organoiodine [J]. Science of the Total Environment, 321: 257-271.
- Schnabel C, López-Gutiérrez J M, Szidat S, et al. 2001. On the origin of ¹²⁹I in rain water near Zürich [J]. Radiochimica Acta, 89(11/12): 815-822.
- Shinohara K. 2004. Measurement and behavior of ¹⁴C and ¹²⁹I in the environment [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 260: 265-271.
- Toyama C, Muramatsu Y, Igarashi Y, et al. 2013. Atmospheric fallout of ¹²⁹I in Japan before the Fukushima accident: regional and global contributions (1963-2005) [J]. Environmental Science & Technology, 47: 8383-8390.
- Toyama C, Muramatsu Y, Uchida Y, et al. 2012. Variations of ¹²⁹I in the atmospheric fallout of Tokyo, Japan: 1963-2003 [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 113: 116-122.

- Whitehead D C. 1973. Studies on iodine in British soils [J]. Journal of Soil Science, 24(2): 260–270.
- Xu S, Freeman S P H T, Hou X L, et al. 2013. Iodine isotopes in precipitation: temporal responses to ¹²⁹I emissions from the Fukushima nuclear accident [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(19): 10851–10859.
- Zhang L Y. 2015. Speciation analysis and environmental tracer studies of ¹²⁹I [D]. Copenhagen: Technical University of Denmark.
- Zhang L Y, Zhou W J, Hou X L, et al. 2011. Level and source of ¹²⁹I of environmental samples in Xi'an region, China [J]. Science of the Total Environment, 409(19): 3780-3788.
- Zhang R B, Zhang H, Hou X L, et al. 2014. ¹²⁹I assessment reveals the impact of Fukushima incident on Dapeng Peninsula, Shenzhen, China [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 301(1): 57–63.

- Zhou W J, Chen N, Hou X L, et al. 2013. Analysis and environmental application of ¹²⁹I at the Xi'an Accelerator Mass Spectrometry Center [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 294: 147–151.
- Zhou W J, Hou X L, Chen N, et al. 2010. Preliminary study of radioisotope ¹²⁹I application in China using XI'an accelerator mass spectrometer [J]. *INCS News*, 7(1): 9–23.
- Zhou W J, Lu X F, Wu Z K, et al. 2007. New results on Xi'an-AMS and sample preparation systems at Xi'an-AMS center [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 262(1): 135–142.
- Zhou W J, Zhao X L, Lu X F, et al. 2006. The 3 MV multielement AMS in Xi'an, China: unique features and preliminary tests [J]. *Radiocarbon*, 48(2): 285–293.

