

# 海洋沉积物岩心放射性核素的 $\gamma$ 谱测定

刘广山<sup>1</sup>, 陈敏<sup>1</sup>, 黄奕普<sup>1</sup>, 夏小明<sup>2</sup>, 李炎<sup>2</sup>

(1. 厦门大学海洋学系, 福建 厦门 361005;

2. 国家海洋局海底科学重点实验室, 国家海洋局第二海洋研究所, 浙江 杭州 310012)

**摘要:** 用 HPGe  $\gamma$  谱仪测定了海洋沉积物岩心的天然放射性核素  $^{40}\text{K}$ 、 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Th}$ 、 $^{238}\text{U}$  和人工放射性核素  $^{137}\text{Cs}$  进行了不同体积样品的效率刻度, 对所用直径 75 mm、高度 5~45 mm 柱形样品几何条件, 14 种能量的  $\gamma$  射线, 用 2 次多项式拟合效率随样品高度变化的相关系数  $R^2$  好于 0.98, 用内插的不同样品高度的效率值, 进行了 46.5~1460.5 keV 能区 5~45 mm 高度样品的效率刻度, 测量了一些沉积物岩心并就其中的一个柱样中  $^{40}\text{K}$ 、 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Th}$ 、 $^{238}\text{U}$  和  $^{137}\text{Cs}$  的深度分布及其所揭示的海洋学意义进行了分析、讨论

**关键词:** 沉积物岩心; 天然放射性核素;  $^{137}\text{Cs}$ ; 效率刻度

**中图分类号:** P 736.4

**文献标识码:** A

海洋沉积物柱样因其记录着海洋环境变化历史, 由其中的放射性核素含量分布可以推断海洋沉积物沉积速率和海洋环境中发生的历史事件, 所以受到海洋学家的重视。  $\gamma$  谱方法具有对样品不需作复杂的化学分离、方法简便、可同时测量多种核素等优点, 将其用于同位素海洋学研究的样品测量能得到更多有用信息, 并因此在海洋学研究中得到应用<sup>[1-9]</sup>。但是  $\gamma$  谱方法测量象海洋沉积物这样的样品, 需要的样品量比用  $\alpha$  谱、 $\alpha$  计数或  $\beta$  计数方法要大得多, 且由于样品几何条件是影响效率, 即影响测量结果的主要因素, 所以  $\gamma$  谱分析中趋向于使用统一的样品几何条件。在我国通用的较小的一种样品盒体积为  $\varnothing 75\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ , 约需用 100 g 沉积物样品。然而, 利用沉积物岩心进行的海洋学研究中, 由于样品采集困难, 测量项目多, 通常情况下又需将各层段的子样分的很细, 每一个待测样品的量不能完全一致, 而且由于  $\gamma$  谱方法测量沉积样品又要靠利用较多的样品量来提高计数率, 减小计数测量误差, 所以也不能以最小量样品来统一样品几何条件。这就形成不同样品几何条件或不同样品量的测量问题。为解决该问题, 本文对 HPGe  $\gamma$  谱仪进行了不同体积样品的效率刻度, 对我们所用直径 75 mm、高度 5~45 mm 圆柱形样品几何条件, 测量了 46.5~1460.5 keV 14 种能量的  $\gamma$  射线(见表 1)效率随样品高度的变化(见图 1), 用 2 次多项式拟合效率随样品高度变化的相关系数  $R^2$  好于 0.98, 用内

收稿日期: 2000-12-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49976023)

作者简介: 刘广山(1959-), 男, 副研究员

插的不同样品高度的效率值,进行了 46.5~1460.5 keV 能区 5~45 mm 高度样品的效率刻度,得到效率刻度方程.测量了一些沉积物柱样.对其中的一个柱样中<sup>40</sup>K、<sup>137</sup>Cs、<sup>210</sup>Pb、<sup>226</sup>Ra、<sup>228</sup>Ra、<sup>228</sup>Th 和 <sup>238</sup>U 的分布及其所揭示的海洋学信息进行了分析讨论

# 1 效率刻度

## 1.1 $\gamma$ 谱仪

用HPGe探测器 $\gamma$ 谱仪(美国Canberra公司)测量样品.探测器为GX3020型,晶体体积为 $\varnothing 60\text{ mm} \times 54\text{ mm}$ ,可测量 $\gamma$ 射线能量范围为4 keV~10 MeV;在25 cm源距,对<sup>60</sup>Co点源1332 keV $\gamma$ 射线峰分辨率、相对效率和峰康比分别为1.91 keV、37.3%和60:1,对<sup>109</sup>Cd 22 keV和88 keV $\gamma$ 射线峰分辨率分别为0.9 keV和0.91 keV,计数比为22:1.系统使用Canberra747铅室,为圆柱形,外径和高度分别为50.8 cm和63.5 cm,内径和高度分别为27.9 cm和40.6 cm,从外到内结构材料依次为0.95 cm低碳钢,10 cm低本底铅,0.1 cm锡,0.16 cm铜.使用Accuspec多道板与微机组成的计算机多道,ADC变换增益和多道存储容量最大为8192道.用Genie-2000谱分析软件分析谱数据.

## 1.2 效率刻度

用GBW 04124铀矿渣标准物质掺入模拟基质,混匀,制成源物质,模拟基质由SD<sub>2</sub>(71.2%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20.5%)和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(8.3%)分析纯化学试剂混合、磨细,120目过筛制成.制好的源物质、KCl试剂和模拟基质分别装入75 mm直径的聚乙烯塑料样品盒,装样高度分别为5、10、15、20、25、30、35、40、45 mm.用源物质制作的刻度源密度为1.25 g/cm<sup>3</sup>,KCl试剂制作的刻度源密度为1.13 g/cm<sup>3</sup>.

分别收集刻度源 $\gamma$ 谱、模拟基质本底 $\gamma$ 谱和样品容器本底 $\gamma$ 谱,测量实验效率值 $\epsilon$ ,

$$\epsilon = \frac{N_c/T_c - N_{bm}/T_{bm}}{A_c Y} \quad (1)$$

式(1)中, $N_c$ 、 $N_{bm}$ 和 $T_c$ 、 $T_{bm}$ 分别为刻度源和模拟基质本底 $\gamma$ 能谱峰面积和谱数据收集时间; $A_c$ 为刻度源活度, $Y$ 为 $\gamma$ 射线分支比.所用 $\gamma$ 射线能量为46.5、63.2、92.6、241.9、295.2、351.9、609.3、768.4、934.1、1120.3、1238.1、1377.7、1408.0和1460.5 keV.

每个能量的效率随样品高度的变化可用以下方程拟合:

$$\epsilon = ah^2 + bh + c \quad (2)$$

式(2)中 $\epsilon$ 是效率, $h$ 是样品高度,

表1 效率随样品高度变化方程的系数与相关系数

Tab 1 The parameters of relation equations between efficiency and thickness of sample

$\gamma$ 射线能量/keV	A (10 <sup>-6</sup> )	b(10 <sup>-4</sup> )	c	R <sup>2</sup>
46.5	48.2	-45.3	0.142	0.999 0
63.2	44.2	-42.3	0.139	0.986 0
92.6	56.4	-51.9	0.158	0.980 3
241.9	21.6	-20.9	0.083 2	0.994 5
295.2	17.3	-17.2	0.070 6	0.998 0
351.9	14.9	-14.7	0.060 8	0.996 9
609.3	7.26	-7.38	0.033 3	0.996 1
768.4	6.49	-6.49	0.028 8	0.995 0
934.1	3.09	-3.89	0.021 3	0.992 8
1120.3	4.11	-4.27	0.020 3	0.995 7
1238.1	3.79	-3.94	0.018 6	0.996 5
1377.1	4.66	-4.63	0.020 4	0.991 7
1408.0	2.79	-3.11	0.015 8	0.991 7
1460.5	3.16	-3.45	0.016 9	0.994 7

$a$ ,  $b$  和  $c$  是待确定常数, 对所用 14 种能量的相应值列于表 1, 表中  $R^2$  是相关系数

对于 46.5, 63.2, 241.9, 351.9, 609.3 和 1460.5 keV 6 种能量的  $\gamma$  射线的实验效率值  $\epsilon$  随样品高度  $h$  的变化如图 1 所示, 不难看出低能  $\gamma$  射线, 刻度源高度的变化对效率有显著的影响, 随着能量的增加, 高度对效率的影响逐渐减小。

由方程 (2) 计算得到实际样品高度的各个能量  $\gamma$  射线效率值, 运行 Genie 2000  $\gamma$  谱分析程序的效率刻度程序, 进行不同样品高度的效率刻度。在我们所关注的能区, 效率曲线分为高能段和低能段, 分别用双对数多项式进行拟合。

$$\ln(\epsilon) = \sum_{i=0}^n b_i (\ln(E))^i \quad (3)$$

式 (3) 中,  $\epsilon$  是效率,  $E$  是  $\gamma$  射线能量 (keV),  $b_i$  是待确定常数,  $n$  是多项式次数, 低能段  $n = 2$ , 高能段  $n = 5$ ;

在本文条件下交叉点能量 (cross energy point) 选择在 241.5 keV。表 2 列出 5~45 mm 高度范围样品的效率方程的  $b_i$  值。

表 2 效率刻度方程的常数

Tab 2 The parameters of efficiency equations

刻度源 高度/mm	低能段			高能段						
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	
5	- 10.50	3.880	- 0.444	2.947	0.772	- 0.252	0.413	- 0.338	0.111	0.111
8	- 9.930	3.589	- 0.413	2.464	- 1.962	622.1	- 98.19	7.711	- 0.241	0
10	- 9.806	3.522	- 0.407	1.146	- 932.8	301.5	- 44.42	3.859	- 0.122	1
12	- 9.247	3.225	- 0.373	1.393	- 1.133	366.6	- 59.01	4.721	- 0.150	2
14	- 9.040	3.093	- 0.357	1.353	- 1.099	355.1	- 57.09	4.563	- 0.145	3
16	- 8.893	2.988	- 0.345	1.210	- 988.0	320.6	- 51.74	41.50	- 0.132	3
18	- 8.724	2.872	- 0.331	1.903	- 1.540	496.0	- 79.54	6.348	- 0.201	7
20	- 8.555	2.756	- 0.317	185.5	- 180.5	66.82	- 11.98	1.044	- 0.035	59
22	- 8.370	2.632	- 0.302	271.9	- 246.3	86.79	- 15.01	1.273	- 0.042	46
25	- 8.181	2.487	- 0.285	- 687.4	504.4	- 147.5	21.43	- 1.553	0.044	9
28	- 7.847	2.275	- 0.259	- 217.2	139.2	- 34.40	3.982	- 0.209	8	68
30	- 7.927	2.262	- 0.255	533.2	- 447.8	148.6	- 24.46	1.993	- 0.064	34
35	- 9.258	2.768	- 0.306	- 147.5	62.34	- 3.399	- 1.950	0.337	- 0.016	03
40	- 6.095	1.307	- 0.147	1.346	- 1.098	355.9	- 57.42	4.607	- 0.147	1
45	- 7.283	1.798	- 0.200	1.798	- 1.455	468.7	- 75.15	5.997	- 0.190	5

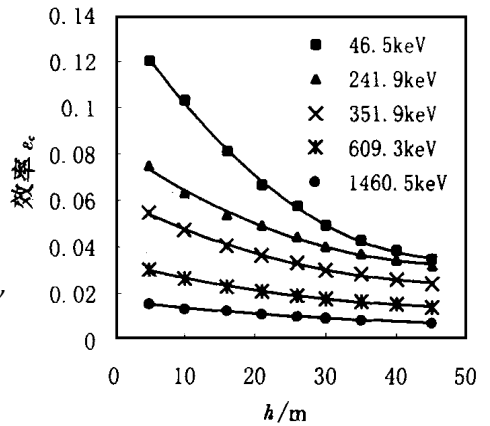


图 1 效率随样品高度的变化

Fig 1 The variations of efficiency with thickness of sample

## 2 海洋沉积物岩心的测定

### 2.1 样品测量

上层沉积物样品中可探测到的放射性核素为成系天然放射性核素,  $^{40}\text{K}$  和  $^{137}\text{Cs}$  测量  $^{40}\text{K}$

用 1 460 5 keV (分支比 10.67%)  $\gamma$  射线; 测量  $^{210}\text{Pb}$  用 46 5 keV (4.0%)  $\gamma$  射线; 测量  $^{226}\text{Ra}$  用  $^{214}\text{Pb}$  的 351.9 keV (37.09%) 和  $^{214}\text{Bi}$  的 609.3 keV (46.1%)、1 120.3 keV (15.0%)  $\gamma$  射线; 测量  $^{228}\text{Ra}$  用  $^{228}\text{Ac}$  的 338.7 keV (11.9%)、911.2 keV (27%) 和 968.8 keV (16.3%)  $\gamma$  射线; 测量  $^{228}\text{Th}$  用  $^{212}\text{Pb}$  的 238.6 keV (43.6%) 和  $^{208}\text{Tl}$  的 583.1 keV (30.96%)  $\gamma$  射线; 测量  $^{238}\text{U}$  用  $^{234}\text{Th}$  的 63.2 keV (分支比 3.826%)  $\gamma$  射线; 测量  $^{137}\text{Cs}$  用 661.6 keV (85%)  $\gamma$  射线。样品中核素比活度  $A$  由下式计算,

$$A = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{N_i}{t} - n_{b_i} \right] \frac{1}{\epsilon} \frac{1}{Y_i} \quad (4)$$

式中  $t$  为样品谱数据收集时间,  $\epsilon$  为由方程 (3) 计算得到的特定样品高度和所对应特定能量  $\gamma$  射线的效率值,  $Y_i$  为第  $i$  条  $\gamma$  射线的分支比,  $N_i$  为第  $i$  条  $\gamma$  射线的峰面积,  $N_i/t$  为样品中第  $i$  条  $\gamma$  射线的计数率,  $n_{b_i}$  是本底峰计数率,  $n$  是计算某核素所用  $\gamma$  射线数, 对  $^{226}\text{Ra}$  和  $^{228}\text{Ra}$ ,  $n=3$ ;  $^{228}\text{Th}$ ,  $n=2$ ;  $^{238}\text{U}$ 、 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{40}\text{K}$  和  $^{137}\text{Cs}$ ,  $n=1$ 。

图 2 给出一个沉积物岩心的  $^{40}\text{K}$ 、 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Th}$ 、 $^{238}\text{U}$  和  $^{137}\text{Cs}$  的深度分布。该岩心 1999 年 7 月采自珠江口, 长 60 cm, 按每 2 cm 间距分割成 30 个子样, 晾干后磨细、混匀, 然后用  $\varnothing 75 \times 50 \text{ mm}$  的聚乙烯塑料盒封装, 实际测得样品重量在 63.8~156.7 g 之间, 高度在 12~30 mm 之间。将装好的样品气密封 20 d 后直接放置在探测器端帽上方收集谱数据, 谱数据收集过程中观察感兴趣  $\gamma$  射线峰面积, 要求其相对误差小于 5%, 谱数据收集最长时间限制在 86 400 s 以内。

## 2.2 核素分布所给出的海洋学信息

1) 从图 2 可以看出, 在 5 cm 以深,  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  接近指数分布, 由此计算得沉积速率为 1.1 cm/a; 而  $^{137}\text{Cs}$  分布在 39 cm 处呈现最大值, 若按 1963 年为全球放射性散落物最大的沉降年份计<sup>[10]</sup>, 可以计算出沉积速率为 1.1 cm/a, 两种核素的计算结果完全一致。

2) 从  $^{228}\text{Ra}$  及其与其平衡的  $^{228}\text{Th}$  的沉度分布中, 发现 33 cm 深度处它们的比活度发生突变, 与此同时从  $^{238}\text{U}$  的深度分布中也发现在 33 cm 处  $^{238}\text{U}$  比活度最低。根据以上给出的沉积速率推算, 33 cm 处距今约 30 年, 表明 1970 年前后采样点的海洋环境发生了重大变化, 导致沉积物来源和组成的显著变化。

3) 整个柱的  $^{40}\text{K}$  含量随深度呈几乎察觉不出来的缓慢减小趋势, 从  $^{210}\text{Pb}$  和  $^{137}\text{Cs}$  测定的沉积速率所能给出的沉积物柱的时段推断,  $^{40}\text{K}$  这种减小绝不是由于衰变造成的, 而是说采样海区颗粒物中的  $^{40}\text{K}$  在随时间缓慢增加。

4)  $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{226}\text{Ra}$  和  $^{228}\text{Ra}$  3 种核素在表层 4 cm 以上均出现明显的低活度区; 已有文献给出海洋沉积物中  $^{210}\text{Pb}$  具有这种分布<sup>[11-13]</sup>, 但都未对其成因作出解释, 可以预言这种分布可以用来解释某种海洋学过程。

## 3 结 语

1)  $\gamma$  谱方法测定沉积物中的放射性核素, 不必进行样品的化学分离, 所以不必用示踪剂测定回收率, 其优点不言而喻。  $\gamma$  谱方法测量环境样品中的放射性核素需要进行样品测量条件的效率刻度, 当样品量不一致, 且由于计数要求以不能以最少样品量统一样品测几何条件时, 进行不同样品量的效率刻度是必要的。

2)  $\gamma$  谱方法可以同时测定沉积物中的多种核素, 根据多种核的含量与分布, 可以得到更

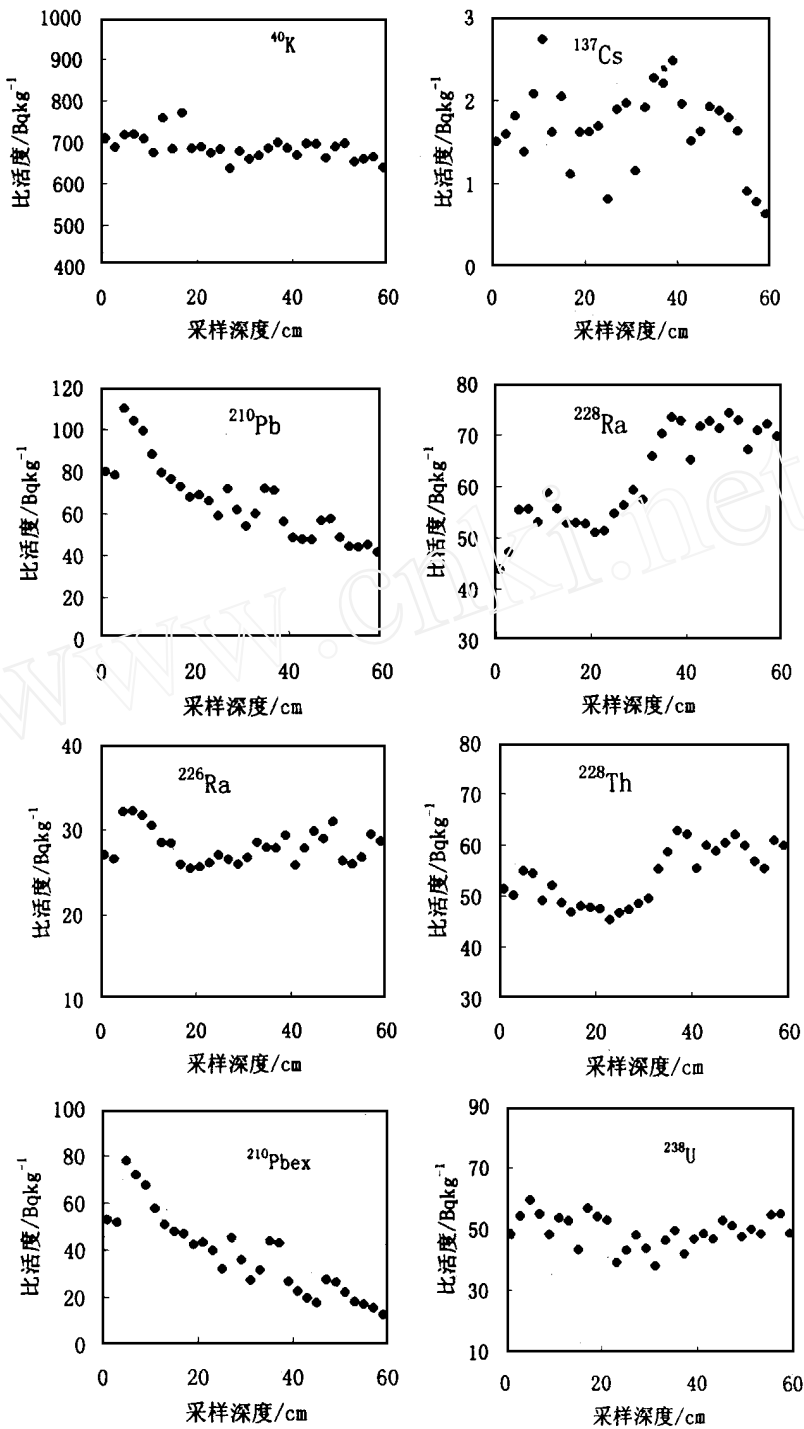


图 2 沉积物岩心放射性核素的深度分布

Fig. 2 The distributions of radionuclides in sediment core

丰富的海洋学信息,各种核素提供的信息的相互印证使所得到的结论具有更高的可信度

### 参考文献:

- [1] 李培泉,刘志和,卢光山,等. 冲绳海槽沉积物中U, Ra, Th,  $^{40}\text{K}$  的地球化学研究[J]. 海洋与湖沼, 1984, 15(5): 457- 467.
- [2] 李培泉,刘志和,卢光山,等. 渤海近岸地区表层沉积物中U, Ra, Th,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  的 Ge(Li)  $\gamma$  谱仪测定及地球化学研究[J]. 海洋与湖沼, 1983, 14(4): 333- 340
- [3] Schmidt S, Reys J L. Radium as internal tracer of mediterranean outflow water[J]. J. Geophys Res , 1996, 101(C2): 3 589- 3 596
- [4] Yokoyama Y, Nguyen H V. 黄奕普,施文远,邹汉阳,等译. 同位素海洋化学[M]. 北京: 海洋出版社, 1990 165- 183
- [5] 刘广山,周彩芸. 中国青年学者论环境(下册)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996 800- 804
- [6] 杨孝桐,翁德通,张金包,等. 中国近海放射性水平[M]. 北京: 海洋出版社, 1987. 113- 124
- [7] 蔡福龙,陈英,许丕安,等. 若干南极环境样品的放射性[J]. 台湾海峡, 1992, 11(1): 79- 83
- [8] Reys J L, Schmidt S, Latrouite D, et al. Age Determination of crustacean carapaces using  $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$  measurements by ultra low level gamma spectrometry[J]. Appl Radiat Isot , 1996, 47(9- 10): 1 049 - 1 053
- [9] 刘广山,黄奕普. 沉积物中 $^{238}\text{U}$  等 9 种放射性核素的  $\gamma$  谱同时测定[J]. 台湾海峡, 1998, 17(4): 359- 363
- [10] Olsen C R, Simpson H J, Trier R M. Plutonium, radiocesium and radiocobalt in sediments of the Hudson River Estuary[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1981, 55: 337- 346
- [11] Carpenter R, Peterson M L, Bennett T, et al. Mixing and cycling of uranium, thorium and  $^{210}\text{Pb}$  in Puget Sound sediments[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, 48: 1 949- 1 963
- [12] Koide M, Bruland K W, Goldberg E D. Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37(5): 1 171- 1 187.
- [13] Fuller C C, Von Geen A, Baskaran M, et al. Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and  $^{239,240}\text{Pu}$ [J]. Marine Chemistry, 1999, 64: 7- 27.

## Measurement of Radionuclides in Sediments Core by HPGe $\gamma$ Spectroscopy

LIU Guang-shan<sup>1</sup>, CHEN Min<sup>1</sup>, HUNG Yipu<sup>1</sup>, XIA Xiaoming<sup>2</sup>, LI Yan<sup>2</sup>

(1. Dept. of Oceanog., Xiamen Univ., Xiamen 361005, China; 2. Key Lab. of Submarine Geoscience Second Inst. of Oceanog., State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China)

**Abstract:** Natural radionuclides  $^{40}\text{K}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  and artificial  $^{137}\text{Cs}$  in sediments core were determined with HPGe  $\gamma$  spectroscopy. The efficiency of diameter 75mm and high 5~ 45 mm was measured for 14 energy  $\gamma$ -rays. The efficiency versus thickness of sample are fitted using quadratic equation and the correlation coefficients  $R^2$  are better 0.98. The efficiency calibration was done for sample geometry of 5~ 45 mm high by efficiency values that was derived by interpolating. Several sediment cores were measured and the depth profiles of  $^{40}\text{K}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  and  $^{137}\text{Cs}$  of one of them were discussed.

**Key words:** sediment core; natural radionuclide;  $^{137}\text{Cs}$ ; efficiency calibration