

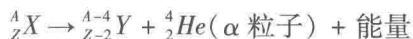
# 第一章 放射性同位素概述

毫无疑问，海洋沉积物包含了古环境、古气候、古海洋等诸多信息，而反演这些信息离不开对沉积物的精确定年。虽然目前有较多的方法可以确定沉积物的年龄，但应用最广泛、方法最简便的仍然是放射性同位素测年。放射性同位素在进入沉积物后，将自发地发生有规律的衰变，依据放射性元素的衰变规律，就可以准确地计算出沉积物的年龄和沉积速率。

## 第一节 放射性同位素的定义及其衰变类型

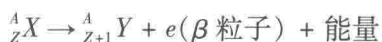
众所周知，元素的原子由原子核和电子构成，而原子核又由质子和中子组成。同一种元素具有相同的质子数，但可以有不同的中子数，这种具有相同的质子数而具有不同的中子数的元素叫同位素。其中有一些同位素的原子核能自发地发射出粒子或射线，释放出一定的能量，同时质子数或中子数发生变化，从而转变成另一种元素的原子核。元素的这种特性叫放射性，这样的过程叫放射性衰变，这些元素叫放射性元素。具有放射性的同位素叫放射性同位素。发生放射性衰变的元素称为母体，由放射性衰变形成的元素称为子体。根据放射性元素释放或吸收的粒子或射线，可将放射性衰变划分为以下几个类型。

(1)  $\alpha$  衰变：放射性元素自发地释放出  $\alpha$  粒子的衰变过程叫  $\alpha$  衰变。 $\alpha$  粒子质量数为 4，由 2 个质子和 2 个中子组成，是原子序数为 2 的高速运动的氦原子。高速运动着的  $\alpha$  粒子流就是  $\alpha$  射线。经过  $\alpha$  衰变形成的放射性元素与其母体相比质量数减 4，原子序数降低 2 位。其衰变过程如下：



例如，铀 - 238 ( ${}^{238}_{92}\text{U}$ ) 经  $\alpha$  衰变后生成钍 - 234 ( ${}^{234}_{90}\text{Th}$ )，镭 - 226 ( ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ ) 经  $\alpha$  衰变后生成氡 - 222 ( ${}^{222}_{86}\text{Rn}$ )

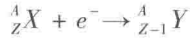
(2)  $\beta$  衰变：放射性元素自发地使核内一个中子转变为质子，释放出  $\beta$  粒子的衰变过程叫  $\beta$  衰变。 $\beta$  粒子的质量与电荷均与电子相同，其实质就是一个高速运动的电子。高速运动着的  $\beta$  粒子流就是  $\beta$  射线。 $\beta$  射线具有比  $\alpha$  射线高得多的穿透能力。经过  $\beta$  衰变形成的放射性元素与其母体相比质量数不变，但原子序数增加 1 位。其衰变过程如下：



例如，铅 - 214 ( ${}^{214}_{82}\text{Pb}$ ) 经  $\beta$  衰变后生成铋 - 214 ( ${}^{214}_{83}\text{Bi}$ )，铋 - 214 ( ${}^{214}_{83}\text{Bi}$ ) 经  $\beta$  衰变后生成钋 - 214 ( ${}^{214}_{84}\text{Po}$ )。

(3) 电子俘获：放射性元素自发地俘获一个核外轨道电子，使核内一个质子变为中子的衰变过程叫电子俘获。经过电子俘获形成的放射性元素与其母体相比质量数不

变, 但原子序数减少 1 位。其衰变过程如下:



例如, 钾-40 ( ${}^{40}_{19}\text{K}$ ) 俘获后生成氩-40 ( ${}^{40}_{18}\text{Ar}$ )。

(4) 同质异能  $\gamma$  跃迁。通常  $\alpha$  衰变或  $\beta$  衰变形成的新原子核处于不稳定的激发态, 但这个时间很短 (约  $10^{-13}\text{s}$ ), 很快跃迁到较低能级或基态, 并释放出  $\gamma$  射线 ( $\gamma$  射线是一种波长很短的电磁波, 具有极强的穿透能力)。这种现象仅发生能级跃迁, 而核的质量数和原子序数都不变, 所以不产生新的元素。但有些原子核的激发态存在时间较长, 可以作为独立的放射性核素, 这种通过  $\gamma$  跃迁形成的子体与母体称为同质异能素。

## 第二节 放射性衰变规律

放射性元素最基本的特征是不断发生同位素衰变, 而衰变的结果是放射性同位素母体的数目不断减少, 但其子体的原子数目将不断增加。由于放射性同位素的衰变不受外界温度、压力或化学条件控制, 其衰变速率的大小完全是每种放射性元素的固有特性, 发生衰变的原子数目仅与时间有关。

如果起始时刻放射性元素母体的数目为  $N_0$ , 经过一段时间  $dt$  后, 已经发生衰变的放射性元素数目  $dN$  与剩余尚未衰变的母体数目  $N$  和  $dt$  的乘积呈正比, 即

$$dN \propto Ndt$$

写成等式:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

对上式进行积分可得

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \text{ 或 } \ln N = \ln N_0 - \lambda t$$

式中:  $\lambda$  为每个放射性元素原子在单位时间内的衰变几率, 又叫衰变常数;  $N_0$  为开始时 ( $t=0$ ) 放射性元素原子个数;  $N$  为经过时间  $t$  后剩余的原子个数。

该式说明放射性同位素总原子数随着时间的减少服从于指数定律。这是放射性衰变基本定律, 也是放射性同位素测年的基本公式。

不同放射性元素的衰变速率相差很大, 衰变常数越大, 元素衰变得越快, 并且衰变速度在整个衰变时间内并不是保持不变的, 而是随着时间的增长而降低, 但每个放射性元素的衰变常数是一定的。

当放射性元素原子数衰变减少到原来的一半 ( $N = \frac{1}{2}N_0$ ) 时所经历的时间 ( $T$ ) 称为半衰期。

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda}$$

每个放射性元素都有固定的半衰期, 如  ${}^{238}\text{U}$  的半衰期为  $4.468 \times 10^9 \text{ a}$ ,  ${}^{232}\text{Th}$  的半衰期为  $1.41 \times 10^{10} \text{ a}$  (141 亿年), 称为长寿命元素; 如  ${}^{210}\text{Po}$  的半衰期为 138.4 d,  ${}^{218}\text{Po}$  的半衰期为 3.0 min,  ${}^{214}\text{Po}$  的半衰期为  $1.64 \times 10^{-4} \text{ s}$ , 常称为短周期元素。一般认为放射性元素经历 10 个半衰期后就已经完全衰变。

放射性同位素不断地衰变，它在单位时间内发生衰变的原子数目称为放射性强度（radioactivity），也可理解为放射性活度。放射性强度的常用单位是居里（curie），表示在 1 s 内发生  $3.7 \times 10^{10}$  次核衰变，符号为 Ci。除居里外，过去常用的单位还有 dps 和 dpm。其中，dps 表示每秒钟放射性元素衰变的次数；dpm 表示每分钟衰变的次数。居里和 dps、dpm 的换算关系如下：

$$\begin{aligned} 1 \text{ Ci} &= 3.7 \times 10^{10} \text{ dps} = 2.22 \times 10^{12} \text{ dpm} \\ 1 \text{ mCi} &= 3.7 \times 10^7 \text{ dps} = 2.22 \times 10^9 \text{ dpm} \\ 1 \mu\text{Ci} &= 3.7 \times 10^4 \text{ dps} = 2.22 \times 10^6 \text{ dpm} \end{aligned}$$

1977 年国际放射防护委员会（ICRP）发表的第 26 号出版物中，根据国际辐射单位与测量委员会（ICRU）的建议，对放射性强度等计算单位采用了国际单位制（SI），我国于 1986 年正式执行。在 SI 中，放射性强度单位用贝柯勒尔（becquerel）表示，简称贝可，为 1 s 内发生一次核衰变，符号为 Bq。  $1 \text{ Bq} = 1 \text{ dps} = 2.703 \times 10^{-11} \text{ Ci}$  该单位在实际应用中减少了换算步骤，方便了使用。

放射性元素的质量  $W$  与放射性活度  $A$  的换算关系如下：

$$W = kMTA$$

式中： $M$  为放射性元素的相对原子量； $T$  为半衰期； $k$  为换算系数，与核素半衰期时间单位有关，其值见表（1-1）。

表 1-1 放射性元素半衰期时间单位的换算系数值

| 半衰期的时间单位      | s                      | mMin                   | h                      | d                      | a                      |
|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $k/\text{Bq}$ | $2.4 \times 10^{-24}$  | $1.44 \times 10^{-22}$ | $8.63 \times 10^{-21}$ | $2.07 \times 10^{-19}$ | $7.56 \times 10^{-17}$ |
| $k/\text{Ci}$ | $8.87 \times 10^{-14}$ | $5.32 \times 10^{-12}$ | $7.66 \times 10^{-9}$  | $7.86 \times 10^{-6}$  |                        |

注：该表引自《辐射场与放射性勘察》。

此外，还常用比活度来表示单位质量的含放射性元素的物质中的放射性活度，其单位为 Bq/kg 或 Bq/g。

第三节 放射性同位素的衰变系列

自然界中已发现 230 多种天然放射性元素，其中绝大多数经一次核衰变后就形成稳定核素，如<sup>40</sup>K、<sup>14</sup>C，但有部分放射性元素衰变后所形成的元素仍然是放射性元素，这样的元素大约有 50 个并形成 3 个互不相干的放射性系列，即铀系列、钍系列和锕（铀）系列。

铀系放射性同位素由 15 种元素组成，其初始放射性母体为<sup>238</sup>U，经过 14 次的连续衰变，包括 8 次 α 衰变和 6 次 β 衰变，最后到稳定元素<sup>206</sup>Pb。其中<sup>233</sup>U 最先发生 α 衰变（图 1-1 中的向下箭头）使原子序数减 2，质量数减 4，生成钍同位素<sup>234</sup>Th；又经 β 衰变（图 1-1 中的右斜箭头），原子系数增加 1 但质量数不变，生成镤同位素<sup>234</sup>Pa；再经 β 衰变生成铀同位素<sup>234</sup>U；<sup>234</sup>U 经 α 衰变生成钍同位素<sup>230</sup>Th；<sup>230</sup>Th 经 α 衰变生成

镭同位素 $^{226}_{88}\text{Ra}$ ; $^{226}_{88}\text{Ra}$ 经 $\alpha$ 衰变生成氡同位素 $^{222}_{86}\text{Rn}$ ; $^{222}_{86}\text{Rn}$ 经 $\alpha$ 衰变生成钋同位素 $^{218}_{84}\text{Po}$ ; $^{218}_{84}\text{Po}$ 经 $\alpha$ 衰变生成铅同位素 $^{214}_{82}\text{Pb}$ ; $^{214}_{82}\text{Pb}$ 先后经过两次 $\beta$ 衰变分别生成铋同位素 $^{214}_{83}\text{Bi}$ 和钋同位素 $^{214}_{84}\text{Po}$ ; $^{214}_{84}\text{Po}$ 经 $\alpha$ 衰变生成铅同位素 $^{210}_{82}\text{Pb}$ ; $^{210}_{82}\text{Pb}$ 再经过两次 $\beta$ 衰变和一次 $\alpha$ 衰变后最终生成稳定的铅同位素 $^{206}_{82}\text{Pb}$ 。该系成员的质量数 $A$ 都是4的整数倍加2, $A=4n+2$ ,所以铀系也称为 $4n+2$ 系。

该系列放射放射性元素的半衰期和衰变常数如图1-1所示,值得注意的是该系中的长周期元素,如 $^{238}_{92}\text{U}$ 半衰期为 $4.5\times10^9\text{a}$ , $^{234}_{92}\text{U}$ 半衰期为 $2.45\times10^5\text{a}$ , $^{230}_{90}\text{Th}$ 的半衰期为 $7.54\times10^4\text{a}$ , $^{226}_{88}\text{Pa}$ 的半衰期为 $1.6\times10^3\text{a}$ , $^{210}_{82}\text{Pb}$ 的半衰期为22.3a,这些元素在海洋沉积物定年中有较多的应用。

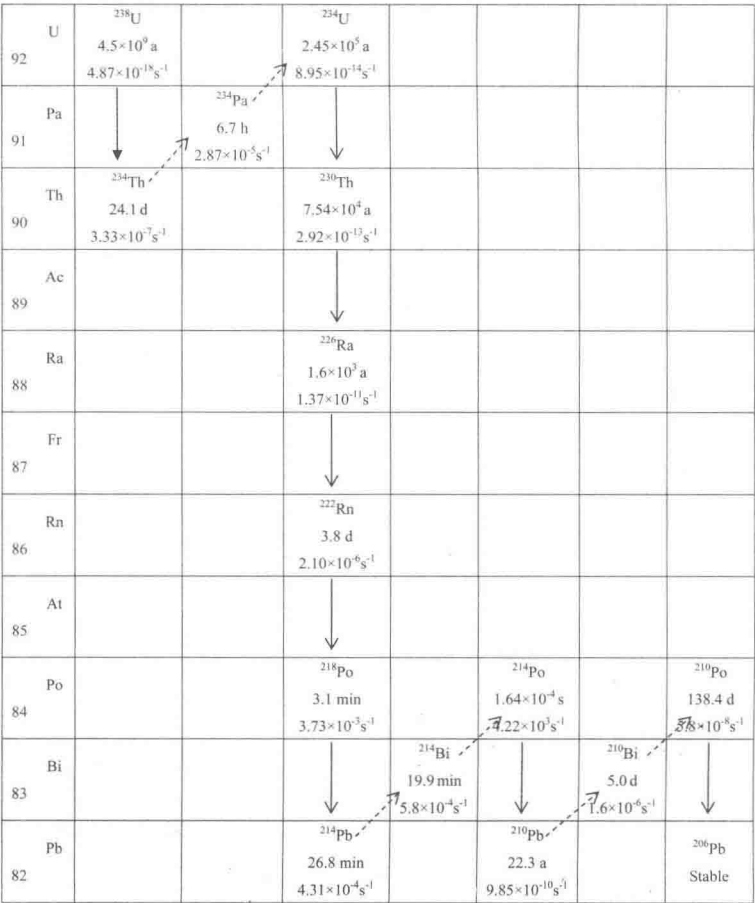


图1-1 铀系放射性元素衰变示意图

钍系放射性元素由12种元素组成,其初始放射性母体为 $^{232}_{90}\text{Th}$ ,从 $^{232}_{90}\text{Th}$ 开始,经过10次的连续衰变,包括6次 $\alpha$ 衰变和4次 $\beta$ 衰变,最后生成稳定同位素 $^{208}_{82}\text{Pb}$ ,如图1-2。该系成员的质量数 $A$ 都是4的整数倍, $A=4n$ ,所以钍系也称为 $4n$ 系。

在一个放射系中,当母体核素的半衰期远远长于子体核素的半衰期时,子体生长

到了一定时期后将达到一个饱和值，此时，子体的原子数和母体的原子数成为一个固定的比，即子体的衰变率和母体的衰变率相等，这时就达到了衰变平衡。要在母体和子体之间建立平衡，需要大致 10 倍于短周期的时间。钍系放射性元素的半衰期和衰变常数见图 1-2，由于母体 $^{232}_{90}\text{Th}$ 的半衰期为  $1.41 \times 10^{10} \text{ a}$ ，而子体半衰期最长的为 $^{228}_{88}\text{Ra}$ ，只有 5.76 a，所以，钍系仅需要几十年就可建立起长期平衡。

|          |                                                                                               |                                                                     |                                                                      |                                                                              |                                                                                           |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Th<br>90 | $^{232}\text{Th}$<br>$1.41 \times 10^{10} \text{ a}$<br>$1.56 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1}$ |                                                                     | $^{228}\text{Th}$<br>1.912 a<br>$1.15 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ |                                                                              |                                                                                           |
| Ac<br>89 | ↓                                                                                             | $^{228}\text{Ac}$<br>6.15 h<br>$3.13 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ | ↓                                                                    |                                                                              |                                                                                           |
| Ra<br>88 |                                                                                               | $^{228}\text{Ra}$<br>5.75 a<br>$3.82 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ |                                                                      | $^{224}\text{Ra}$<br>3.66 d<br>$2.19 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$          |                                                                                           |
| Fr<br>87 |                                                                                               |                                                                     | ↓                                                                    |                                                                              |                                                                                           |
| Rn<br>86 |                                                                                               |                                                                     | $^{220}\text{Rn}$<br>55.6 s<br>$0.012 \text{ s}^{-1}$                |                                                                              |                                                                                           |
| At<br>85 |                                                                                               |                                                                     | ↓                                                                    | $^{216}\text{At}$<br>$3.0 \times 10^{-4} \text{ s}$<br>$2310 \text{ s}^{-1}$ |                                                                                           |
| Po<br>84 |                                                                                               |                                                                     | $^{216}\text{Po}$<br>0.145 s<br>$4.78 \text{ s}^{-1}$                | ↓                                                                            | $^{212}\text{Po}$<br>$2.99 \times 10^{-7} \text{ s}$<br>$2.32 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ |
| Bi<br>83 |                                                                                               |                                                                     | ↓                                                                    | $^{212}\text{Bi}$<br>60.6 min<br>$1.91 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$        | ↓                                                                                         |
| Pb<br>82 |                                                                                               |                                                                     | $^{212}\text{Pb}$<br>10.64 h<br>$1.81 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ |                                                                              | $^{208}\text{Pb}$<br>Stable                                                               |

图 1-2 钍系放射性元素衰变示意图

铀（铀）系放射性元素由 12 种元素组成，其初始母体为 $^{235}_{92}\text{U}$ ，经过 11 次的连续衰变，包括 7 次  $\alpha$  衰变和 4 次  $\beta$  衰变，最后生成稳定同位素 $^{207}_{82}\text{Pb}$ 。由于 $^{235}_{92}\text{U}$  俗称铀，所以该系被称为铀（铀）系，该系成员的质量数  $A$  都是 4 的整数倍 +3， $A = 4n + 3$ ，所以铀系也称为  $4n + 3$  系。该系放射性元素的半衰期和衰变常数如图 1-3 所示。由于其母体 $^{235}_{92}\text{U}$  的半衰期为  $7.038 \times 10^8 \text{ a}$ ，而子体中半衰期最长的是 $^{231}_{91}\text{Pa}$ ，为  $3.28 \times 10^4 \text{ a}$ ，所以，铀系建立起长期平衡，需要几十万年的时间。

|    |    |                                                                                            |                                                                                            |                                                                       |                                                      |
|----|----|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 92 | U  | $^{235}\text{U}$<br>$7.038 \times 10^8 \text{ a}$<br>$3.12 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ |                                                                                            |                                                                       |                                                      |
| 91 | Pa | ↓                                                                                          | $^{231}\text{Pa}$<br>$3.28 \times 10^4 \text{ a}$<br>$6.71 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ |                                                                       |                                                      |
| 90 | Th | ↘                                                                                          | ↓                                                                                          |                                                                       |                                                      |
|    |    | $^{231}\text{Th}$<br>25.5 h<br>$7.54 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$                        |                                                                                            |                                                                       |                                                      |
| 89 | Ac |                                                                                            | $^{227}\text{Ac}$<br>21.77 a<br>$1.01 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$                       |                                                                       |                                                      |
| 88 | Ra |                                                                                            | ↓                                                                                          | $^{223}\text{Ra}$<br>11.43d<br>$7.01 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$   |                                                      |
| 87 | Fr |                                                                                            | ↘                                                                                          | ↓                                                                     |                                                      |
|    |    |                                                                                            | $^{223}\text{Fr}$<br>21.8 min<br>$5.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$                       |                                                                       |                                                      |
| 86 | Rn |                                                                                            |                                                                                            | $^{219}\text{Rn}$<br>3.96 s<br>$0.175 \text{ s}^{-1}$                 |                                                      |
| 85 | At |                                                                                            | ↓                                                                                          |                                                                       |                                                      |
| 84 | Po |                                                                                            | $^{215}\text{Po}$<br>$1.78 \times 10^{-3} \text{ s}$<br>$389 \text{ s}^{-1}$               |                                                                       | $^{211}\text{Po}$<br>0.52 s<br>$1.34 \text{ s}^{-1}$ |
| 83 | Bi |                                                                                            | ↓                                                                                          | $^{211}\text{Bi}$<br>2.14 min<br>$5.40 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | ↓                                                    |
| 82 | Pb |                                                                                            | ↘                                                                                          | $^{211}\text{Pb}$<br>36.1 min<br>$3.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  | $^{207}\text{Pb}$<br>Stable                          |

图 1-3 铀（钍）系放射性元素衰变示意图

## 参考文献

- 李志昌. 2004. 放射性同位素地质学方法与进展. 北京: 中国地质大学出版社: 1-276.  
 兹维列珍. 1985. 放射性同位素地球化学. 北京: 原子能出版社: 1-252.  
 卢学强. 2005. Sedimentation rate change in Ise Bay using  $^{210}\text{Pb}$  method, 博士论文.

## 第二章 放射性同位素法测定沉积速率的原理与方法

沉积速率是指单位时间内所积累的沉积物的量,它是根据不同年代间所积累的沉积物的量来计算的,所以沉积速率测定的实质是确定沉积物的年龄。利用自然界中的放射性同位素测定地质体的年龄已有许多成功的应用,如 Rb - Sr 法、Sm - Nd 法、U - Th - Pb 法、K - Ar 法和 $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$ 法等多种方法,但这些方法的应用都需要一定的前提条件,如放射性同位素的半衰期和地质体的年龄不能相差过大,要能准确测定母体同位素的组成和每个放射性同位素的丰度,放射性母体最终衰变为稳定同位素,特别是对铀系、钍系和镭系 3 个系列的衰变还要求母体和子体达到衰变平衡,而海洋沉积物因年龄较轻而很难满足这些条件。沉积物的年龄通常采用铀系不平衡法测定。所谓“铀系不平衡”是指在铀系、钍系和镭系 3 个衰变系列中,各中间子体因地球化学性质不同,在溶解、沉淀、吸附、解吸等过程中发生同位素分馏,造成某些母、子体放射比不等于 1。利用这些不平衡的中间性母、子体同位素测年,就是铀系不平衡法。铀系不平衡法包括多种方法,如 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 法(不平衡铀法)、 $^{230}\text{Th}$ 法、 $^{231}\text{Pa}$ 法、 $^{226}\text{Ra}$ 法、 $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ 法、 $^{210}\text{Pb}$ 法、 $^{234}\text{Th}$ 法、 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 法等。这些方法都可用于测定沉积物的沉积速率或沉积年龄,本书重点介绍 $^{210}\text{Pb}$ 法和 $^{230}\text{Th}$ 法。

### 第一节 铀系不平衡法测定沉积速率的原理

自然界中铀存在 3 个放射性同位素 $^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$ 和 $^{234}\text{U}$ ,钍存在 6 个放射性同位素 $^{227}\text{Th}$ 、 $^{228}\text{Th}$ 、 $^{230}\text{Th}$ 、 $^{231}\text{Th}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 和 $^{234}\text{Th}$ ,造成沉积物中的铀系不平衡的原因是多方面的,但主要是同位素间化学性质的差异造成的。如铀形成的化合物较容易溶解,并且能形成稳定的络离子,使铀更容易进入海水中,而钍更容易进入矿物晶格,更容易进入沉积物,这就导致沉积物中铀、钍间的不平衡;对 $^{234}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}$ 来说,当 $^{238}\text{U}$ 衰变成 $^{234}\text{U}$ 时, $^{234}\text{U}$ 更容易氧化成 +6 价并形成铀酰离子,而更容易进入海水中,使沉积物中 $^{234}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}$ 存在不平衡;对钍 $^{228}\text{Th}$ 和 $^{232}\text{Th}$ 来说,当 $^{232}\text{Th}$ 衰变为 $^{228}\text{Th}$ 时,其中间子体 $^{228}\text{Ra}$ ( $T_{1/2}=5.76\text{ a}$ )在海水中停留时间较长,并不断地衰变为 $^{228}\text{Th}$ ,而沉积物中的 $^{228}\text{Ra}$ 也易于迁移至周围介质(间隙水和海水),同时, $^{232}\text{Th}$ 容易被悬浮颗粒物吸附沉降到海底进入沉积物,这就造成沉积物中 $^{228}\text{Th}$ 和 $^{232}\text{Th}$ 间的不平衡;另外, $^{230}\text{Th}$ 在海水中的存留时间很短,容易被颗粒物吸附而沉降至海底,使沉积物中 $^{230}\text{Th}$ 过量。铀、钍同位素间的这种不平衡现象构成了沉积物测年的基础。

铀系不平衡测年法可以分为两类:一类是利用 $^{238}\text{U}$ 或 $^{235}\text{U}$ 系列衰变产物的累积,即子体增长速率来计算沉积物的年龄或沉积速率,这一类的代表性方法是 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 法;另一类是利用衰变系列中的中间子体,根据过量子体的衰变来计算沉积物的年龄或沉

积速率,其代表性方法是 $^{210}\text{Pb}$ 法。

## 一、 $^{210}\text{Pb}$ 法

$^{210}\text{Pb}$ 法是测定湖泊、河口和近海沉积速率以及冰川、雪沉积年龄的最常用方法,也是目前铀系不平衡法测年应用最广、最成功的方法。 $^{210}\text{Pb}$ 的半衰期是22.3 a,可测年范围是100 a。

沉积物中 $^{210}\text{Pb}$ 有两个来源:一是来自沉积物中 $^{238}\text{U}$ 系列中 $^{226}\text{Ra}$ 衰变所产生的子体 $^{210}\text{Pb}$ ,这一部分称补偿 $^{210}\text{Pb}$ ;另一来源是大气中 $^{226}\text{Ra}$ 衰变产生的子体 $^{210}\text{Pb}$ 。大气中的 $^{210}\text{Pb}$ 在高空中停留约5~10 d后,以气溶胶的形式随大气降水或降雪沉降进入陆地、湖泊、海洋,并积蓄在沉积物中。沉积物中积蓄的这部分 $^{210}\text{Pb}$ 因不与母体 $^{226}\text{Ra}$ 共存和平衡,通常称之为过剩 $^{210}\text{Pb}$ 。在沉积过程中, $^{210}\text{Pb}$ 在沉积物中的含量一方面因为 $^{226}\text{Ra}$ 的衰变和大气中 $^{210}\text{Pb}$ 的沉降不断积累,另一方面又因为 $^{210}\text{Pb}$ 自身衰变而不断减少。如果沉积物处于稳定的沉积环境,那么, $^{210}\text{Pb}$ 在一个区域中的沉积通量应该是恒定的。因此,沉积物中过剩 $^{210}\text{Pb}$ 的含量将随沉积物深度而成指数衰减。根据沉积物的深度及相应的过剩 $^{210}\text{Pb}$ 放射性强度,就可以计算出沉积物的沉积速率。

过剩 $^{210}\text{Pb}$ 的计算有两种方法。一种方法是分析柱状沉积物中 $^{210}\text{Pb}$ 总放射性活度( $^{210}\text{Pb}_{\text{总量}}$ )的垂直变化,当 $^{210}\text{Pb}_{\text{总量}}$ 不再随深度发生变化时,说明 $^{210}\text{Pb}$ 的衰变达到了平衡,这时的 $^{210}\text{Pb}_{\text{总量}}$ 可视为 $^{210}\text{Pb}$ 的本底浓度( $^{210}\text{Pb}_{\text{本底}}$ ), $^{210}\text{Pb}$ 总放射性活度( $^{210}\text{Pb}_{\text{总量}}$ )与本底浓度之差就是过剩 $^{210}\text{Pb}$ 的放射性活度( $^{210}\text{Pb}_{\text{过剩}}$ ),即:

$$(^{210}\text{Pb}_{\text{过剩}}) = ^{210}\text{Pb}_{\text{总量}} - ^{210}\text{Pb}_{\text{本底}}$$

另一种方法就是根据沉积物中 $^{226}\text{Ra}$ 和补偿 $^{210}\text{Pb}$ 之间的平衡关系来计算过剩 $^{210}\text{Pb}$ ,即:

$$(^{210}\text{Pb}_{\text{过剩}}) = ^{210}\text{Pb}_{\text{总量}} - ^{226}\text{Ra}$$

过剩 $^{210}\text{Pb}$ 的放射性活度( $^{210}\text{Pb}_{\text{过剩}}$ )的对数值与岩心深度呈线性关系,以 $^{210}\text{Pb}$ 各测点的深度为自变量,lg( $^{210}\text{Pb}_{\text{过剩}}$ )为因变量,利用最小二乘法求出回归线,所得斜率 $k$ 代入下式,即可求得沉积物的平均沉积速率( $d$ )

$$d = -\frac{\lambda}{2.303k}$$

式中: $d$ ——沉积速率,cm/a;

$\lambda$ —— $^{210}\text{Pb}$ 的衰变常数(每年0.031);

$k$ ——斜率。

## 二、 $^{230}\text{Th}$ 法

$^{230}\text{Th}$ 法又可分为 $^{230}\text{Th}_{\text{亏损}}/^{234}\text{U}$ 法和 $^{230}\text{Th}_{\text{过剩}}$ 法两种。

### 1. $^{230}\text{Th}_{\text{亏损}}/^{234}\text{U}$ 法

该方法主要应用于纯碳酸盐年龄的测定。它的应用必须满足2个条件:

①碳酸盐形成后必须立即保持封闭,没有再发生铀、钍系列衰变中任何放射性产

物的带入和带出,即碳酸盐形成后不再发生溶解或重结晶;②碳酸盐沉积时不含初始 $^{230}\text{Th}$ ,样品中的 $^{230}\text{Th}$ 是碳酸盐沉积后由 $^{234}\text{U}$ 衰变而来。对现代海洋沉积物的研究表明,当沉积物中 $\text{CaCO}_3$ 的含量大于60%时,沉积物中的Th含量迅速减少,当沉积物中 $\text{CaCO}_3$ 含量达100%时,沉积物中Th含量为零。对于海洋自生的碳酸盐来说,如珊瑚礁、贝壳、有孔虫等属于纯碳酸盐类型,如果所选的样品没有发生溶蚀和重结晶,就可用该方法测定海洋中碳酸盐(珊瑚礁、贝壳、有孔虫等)的年龄,这是因为海洋中纯碳酸盐钍的初始含量为零, $^{230}\text{Th}$ 完全由 $^{234}\text{U}$ 衰变而来。该方法应用较多,可靠的定年时间在5000年至35万年之间。

纯碳酸盐的年龄 $t$ 按下式计算:

$$\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{232}\text{Th}} = \frac{1 - e^{\lambda_0 t}}{{}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}} + \left(1 - \frac{1}{{}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}}\right) \cdot \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_0 - \lambda_1}\right) \cdot [1 - e^{(\lambda_1 - \lambda_0)t}]$$

式中: $\lambda_0$ 为 $^{230}\text{Th}$ 的衰变常数; $\lambda_1$ 为 $^{234}\text{U}$ 的衰变常数; $^{230}\text{Th}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{234}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$ 均为放射性比活度。

## 2. $^{230}\text{Th}$ 过剩法

由于Th更容易被海水颗粒物吸附而进入深海沉积物,造成沉积物中U、Th放射性不平衡,使 $^{230}\text{Th}$ 相对于U衰变形成的部分是过剩的,根据这部分过剩的 $^{230}\text{Th}$ 随时间衰变的规律,可以测定深海沉积速率或沉积物年龄。但根据该方法测年需要满足4个基本假设:①海水中 $^{230}\text{Th}$ 的生产速率为常数;②某一时段的沉积速率稳定;③进入沉积物中的 $^{230}\text{Th}$ 不再发生迁移;④沉积物的沉积程序没有发生倒置。近年来对海水中U、Th同位素的研究表明,海水中 $^{230}\text{Th}$ 的生产速率由海水中U含量决定,而U含量在近40万年来是恒定的,虽然在海洋的不同区域 $^{230}\text{Th}$ 进入沉积物的通量不一定完全相同,但对某一稳定区域, $^{230}\text{Th}$ 的输入通量是稳定的。对第二个条件,虽然某一区域的沉积速率可能会有所波动,但对深海大洋来说波动不大,可以认为是稳定的。另外, $^{230}\text{Th}$ 本身易于被颗粒物吸附,其一旦进入沉积物就很难被释放于海水中,而深海沉积物受扰动比较少,通常保持稳定,在绝大多数区域不会发生倒置。所以该方法完全可用于测定深海大洋的沉积速率。由于 $^{230}\text{Th}$ 的衰变周期为 $7.53 \times 10^4 \text{ a}$ ,可以测定年龄小于 $3.0 \times 10^5 \text{ a}$ 的深海沉积物的年龄和沉积速率。

该方法的计算公式如下:

$$\begin{aligned} {}^{230}\text{Th}_{\text{过剩}} &= {}^{230}\text{Th}_{\text{总量}} - {}^{234}\text{U} \\ S &= \frac{x}{t} \\ \ln({}^{230}\text{Th}_{\text{过剩}})_x &= \ln({}^{230}\text{Th}_{\text{过剩}})_0 - (\lambda_0/S)x \\ k &= \frac{\lambda_0}{S} \end{aligned}$$

式中: $^{230}\text{Th}_{\text{过剩}}$ 是沉积物中过剩的 $^{230}\text{Th}$ 放射性比活度,即沉积物中的总 $^{230}\text{Th}$ 的放射性比活度与 $^{234}\text{U}$ 达到放射性平衡的那部分 $^{230}\text{Th}$ 的放射性比活度之差; $^{230}\text{Th}_{\text{总量}}$ 是沉积物中总的 $^{230}\text{Th}$ 放射性比活度; $^{234}\text{U}$ 是沉积物中 $^{234}\text{U}$ 的放射性比活度,其活度与其达到放射性平

衡的那部分 $^{230}\text{Th}$ 的比活度一致; $x$ 为沉积物的深度; $t$ 为沉积物的年龄; $(^{230}\text{Th}_{\text{过剩}})$ 是深度 $x$ 处沉积物中过剩 $^{230}\text{Th}$ 的放射性比活度; $(^{230}\text{Th}_{\text{过剩}})_0$ 是表层沉积物中过剩 $^{230}\text{Th}$ 的放射性比活度; $\lambda_0$ 是 $^{230}\text{Th}$ 的衰变常数, $S$ 为沉积速率;通过 $\ln(^{230}\text{Th}_{\text{过剩}})_x - x$ 作图,从直线斜率( $k$ )求沉积速率。

## 第二节 沉积物样品的采集与保存

无论哪种铀系不平衡法测定沉积速率都要求沉积物中的放射性同位素不能与外界进行物质交换,沉积层序也不能受到改变或扰动,所以用于沉积速率测定的样品要采集无扰动的柱状沉积物。柱状沉积物的采集有多种方式,其中最具有代表性的有两种:①直接用重力柱状采样器或活塞式柱状采样器采集柱状沉积物样品;②先用箱式采泥器采集箱式样品,然后将直径为10~12 cm的PVC管插入箱式样品中,从而获得柱状沉积物样品。在将样品从采样设备取出过程中要将样品的顶部和底部标注清楚,一定不能将样品的顶部和底部弄颠倒。

将采集的柱状沉积物样品按科研目的要求分割成不同层次的样品,一般按1~2 cm的间隔进行分割样品,将分割获得的各层样品分别装入塑料袋中并标注清楚柱样编号和层次编号,然后在4℃左右冷藏保存。

在进行放射性同位素分析前必须对样品进行预处理,即根据分析方法的要求,分取一定质量的沉积物样品在60℃烘箱中烘干或进行冷冻干燥,然后将样品在玛瑙研钵中磨细。其中进行 $\alpha$ 谱仪分析的样品磨细至160目,而进行 $\gamma$ 谱仪分析的样品要磨细至与标准放射性物质的粒度一致。最后,将磨细的样品装入样品袋中等待分析。

## 第三节 常用放射性同位素的测定方法

放射性元素在衰变过程中不仅会释放出 $\alpha$ 射线、 $\beta$ 射线,部分元素还会释放出 $\gamma$ 射线,通过测定 $\alpha$ 射线、 $\beta$ 射线和 $\gamma$ 射线的强度可以计算出放射性元素的比活度。本节重点介绍 $\alpha$ 谱仪法和 $\gamma$ 谱仪法。

### 一、 $\alpha$ 谱仪法

#### 1. $^{210}\text{Pb}$ 的测定

目前常用的测定沉积物中 $^{210}\text{Pb}$ 的方法有两种:一是把 $^{210}\text{Pb}$ 从沉积物中分离出来,在纯化制源后放置一个月以上,使其子体 $^{210}\text{Bi}$ 与 $^{210}\text{Pb}$ 达到平衡,然后测量 $^{210}\text{Bi}$ 的 $\beta$ 放射性;二是根据沉积物中 $^{210}\text{Pb} - ^{210}\text{Bi} - ^{210}\text{Po}$ 的长期平衡,直接从沉积物中分离出 $^{210}\text{Po}$ ,纯化制源后测量 $^{210}\text{Po}$ 的 $\alpha$ 放射性。沉积物柱样 $^{210}\text{Pb}$ 本底值的确定也有两种方法:一是当 $^{210}\text{Pb}$ 放射性测定值在某一深度以下不再随深度的增加而减小时,把这一深度以下的 $^{210}\text{Pb}$ 测定值作为本底值;二是当采集的沉积物柱状样长度达不到本底层时,通过测定沉积物中 $^{226}\text{Ra}$ 放射性比活度来确定 $^{210}\text{Pb}$ 的本底值。不同测定方法的样品分析流程

如下。

### (1) Pb - Bi 法

Pb - Bi 法也称为电沉积 - PbSO<sub>4</sub> 沉淀 - β 计数法, 其分析流程如下。

称取 5.000 g 左右的沉积物样品于 100 mL 玻璃烧杯中, 加 25 mL 浓 HNO<sub>3</sub>、2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 20 mg 稳定铅载体 (优级纯铅化合物), 在电热杯上加热浸取 2 h, 然后离心分离。再用 20 mL 2 mol/L 热 HNO<sub>3</sub> 洗涤残渣 2 次, 然后离心分离, 将 3 次的上清液合并, 然后在电热板上蒸干。将蒸干物制成 15 mL 4N HNO<sub>3</sub> 溶液, 转入电解槽, 控制 600 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度, 电沉积 2 h。铂阳极片上的 PbO<sub>2</sub> 用含少量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的 0.2N HNO<sub>3</sub> 溶解。调节溶液的 pH 值为 2, 滴加饱和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 沉淀出 PbSO<sub>4</sub>, 离心分离, 沉淀物全部转入测量盘上制源、烘干并准确称出 PbSO<sub>4</sub> 重量, 计算化学产出额。

因 <sup>210</sup>Pb 释放出的只有 0.02MeV 的 β 射线不易测量, 所以只能通过对它的子体 <sup>210</sup>Bi 所释放出来的 β 射线 (其能量为 1.16MeV) 进行测量。方法是将样品源放置 1 个月, 然后用低本底 β 计数器测量 <sup>210</sup>Bi 的放射性比活度, 从而求出 <sup>210</sup>Pb 的量。之所以要放 30 d, 是因为 <sup>210</sup>Bi 的半衰期为 5 d, 放 30 d 后 <sup>210</sup>Pb 及其子体 <sup>210</sup>Bi 基本达到平衡。

### (2) Pb - Po 法

Pb - Po 法也称为 Po 自沉淀 - α 能谱法, 其主要分析流程如下。

称取 5.000 g 左右的沉积物干样, 先用差量法称取约 0.5 ~ 1 g 用 HNO<sub>3</sub> 稀释的示踪剂 <sup>208</sup>Po 于 250 mL 烧杯中, 并在电热板上低温蒸干 (约 30 min)。再根据岩心深度称取沉积物样品 (岩心深度 20 cm 以内称取 1 g, 20 cm 以下称取 2 g), 并将其置于已加入示踪剂并蒸干的烧杯中, 然后加入 6 mol/L HCl 50 mL, 过氧化氢 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 2 mL 和柠檬酸三胺约 0.5 g, 然后在电热板上低温 (约 80℃) 浸取 2 h。将浸取液倒入离心管, 离心 15 min, 上清液转移于容积为 100 mL 烧杯中。再用 6 mol/L HCl 20 mL 洗涤残渣, 并将残渣洗入原烧杯中, 再在电热板上浸取 1 h, 然后将浸取液离心 15 min, 并将两次上清液合并, 再用 10 mL 蒸馏水冲洗残渣并离心 1 次, 合并清液, 弃去残渣。将清液在电热板上低温蒸干 (微干), 然后用 1 mol/L HCl 10 mL 溶解, 再加入 10 mL 蒸馏水, 低温加热溶解, 加入抗坏血酸半匙, 还原 Fe<sup>3+</sup>, 使溶液由深黄色变浅绿色。最后, 放入银片, 置于水浴中 (80℃) 自镀 3 h。取出银片, 用蒸馏水冲洗, 晾干, 用 α 多道能谱仪测定 <sup>210</sup>Po 和 <sup>208</sup>Po 总计数, 并用下式计算 <sup>210</sup>Pb 总放射性活度。

$$^{210}\text{Pb}_{\text{总量}} = \frac{N_{^{210}\text{Po}}}{N_{^{208}\text{Po}}} \times I_{^{210}\text{Po}} \times \frac{W_{^{210}\text{Po}}}{W_s}$$

式中: <sup>210</sup>Pb<sub>总量</sub> —— <sup>210</sup>Pb 总放射性活度 (Bq/g);

N<sub>210Po</sub> —— <sup>210</sup>Po 的总计数;

N<sub>208Po</sub> —— <sup>208</sup>Po 的总计数;

I<sub>210Po</sub> —— <sup>208</sup>Po 浓度, Bq/g;

W<sub>210Po</sub> —— <sup>208</sup>Po 重量, g;

W<sub>s</sub> —— 样品的重量, g。

以上介绍的 <sup>210</sup>Pb 分析方法仅是用 HNO<sub>3</sub> 或 HCl 浸取沉积物中的 <sup>210</sup>Pb, 并未将沉积物全部分解, 这样的方法获得的 <sup>210</sup>Pb 数据对计算沉积速率有无影响? 如果将样品全部

溶解所获得的<sup>210</sup>Pb 数据是否对沉积速率的测定更可靠? 对此, 笔者在北卡罗来纳州立大学进行了部分岩心全溶法<sup>210</sup>Pb 的化学分析和测定。为作对比研究, 利用两种方法测定的部分岩心的沉积速率和通量列于表 2-1。从表 2-1 可以看出, 两种方法测定的沉积速率很吻合, 这说明利用浸取法能够满足近百年来地层年龄和沉积速率的测定要求, 同时缩短了样品化学处理的时间。

表 2-1 4 个岩心沉积速率测定结果比较 单位: cm/a

| 站位   | 浸取法  | 全溶法  |
|------|------|------|
| KC-1 | 0.31 | 0.33 |
| KC-6 | 0.17 | 0.16 |
| KC-8 | 0.69 | 0.64 |
| KC55 | 0.36 | 0.41 |

2. <sup>226</sup>Ra 的测定

沉积物中的<sup>226</sup>Ra 采用阴离子交换 - EDTA 纯化 - 硫酸钡镭沉淀 - α 计数法测定, 其主要流程如下。

称取 5.000 g 左右沉积物干样于 100 mL 玻璃烧杯中, 再加入 6.00 mg 钡和 40 mL 王水, 然后在电热板上加热浸取直至 10 mL 左右, 用 6 mol/L HCl 和洗涤于塑料离心管中, 离心分离, 合并上清液。上清液以 2 mL/min 的流速通过经 6 mol/L HCl 饱和的阴离子交换柱, 然后用 6 mol/L HCl 洗涤, 合并流出液。将流出液加热蒸发至 30 mL 左右, 用 1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 沉淀出 Ba (Ra) SO<sub>4</sub>, 然后离心, 弃去上清液。沉淀。用 EDTA - 氨水混合液溶解, 滴加 1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 至溶液 pH 值为 2.0 ~ 2.5, 然后离心分离, 弃去上清液, 沉淀。再用 EDTA - 氨水混合液溶解, 再滴加 1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 至溶液 pH 值为 4.0 ~ 4.5, 然后离心分离, 弃去上清液, 用蒸馏水洗涤沉淀。最后将沉淀物转移入测量盘中铺匀、烘干、称重、计算化学产额, 再在测量盘中加 1.00 mL 有机玻璃 - 氯仿溶液, 慢慢烘干, 放置 25 ~ 30 d 后, 在低本底 α 测量仪上计数。

3. 铀、钍的测定

第一步: 样品浸取。

(1) 称取样品 5 g 于 100 mL (250 ml) 烧杯中, 加示踪剂<sup>232</sup>U/<sup>228</sup>Th 1 mL (约 10 dpm/mL) (称量 1 g 左右), 加 6N HCl 100 mL。

(2) 电热板上加热约 4 h (不要沸腾), 蒸发至 40 mL。

(3) 稍放置冷却、离心、残渣用 6N HCl (15 mL × 2) 洗涤 2 次, 离心后合并清液。

(4) 蒸发至 40 mL。

(5) 加浓 HCl 至 60 mL, 溶液为 8N HCl。

第二步: 铀、钍分离。

(1) 装填用去离子水浸泡过的 DowexAG1 8 × 100 ~ 200 目阴离子交换树脂于 100 mL 离子交换柱或 25 mL 酸式滴定管中, 下部用玻璃纤维堵塞, 树脂高度约 10 mL (如用

100 mL 体积的树脂交换柱, 填充的树脂低于交换柱下 1~2 cm)。

(2) 用 8N HCl (25 mL×2) 冲洗树脂, 流出液弃掉。

(3) 装填冷却的样品 (60 mL 8 NHCl 溶液) 控制流速为 1 滴/5~6 s。

(4) 用 8HCl 洗柱 3 次 (15 mL×3)。

(5) 储存样品, 冲洗流出液, 贴上 “Th、Ra、Pb” 标签。

(6) 用 40 mL 去离子水洗提交换柱以获得 “U、Fe”, 另取 40 mL 加入 7N HNO<sub>3</sub> 1~2 mL 的去离子水再洗提, 合并洗提液, 并在洗提液的烧杯标上 “U、Fe”。

第三步: 钍提纯 (纯化)。

(1) 把标有 “Th、Ra、Pb” 的溶液加热烘干。

(2) 在烧杯仍温热时加入浓 HNO<sub>3</sub> 50 mL。

(3) 蒸发至 40 mL, 然后加去离子水 50 mL, 最后溶液为 90 mL 7N HNO<sub>3</sub> 溶液。

(4) 用 7N HNO<sub>3</sub> (25 mL×3) 洗柱, (清除柱上的 HCl, 防止 Th 从树脂上过早脱落)。

(5) 装填 “Th、Ra、Pb” 样品溶液 (90 mL 7N HNO<sub>3</sub> 溶液)。

(6) 用 7N HNO<sub>3</sub> (15 mL×3) 洗柱。

(7) 如不分拆 Pb 组分, 弃掉流出液。

(8) 用 6N HCl (30 mL×3) 或 (45 mL×2) 洗提 Th。

第四步: 镀钍样 (镀片)。

(1) 将 6N HCl “Th” 溶液蒸干 (6~8 h)。

(2) 加 7N 硝酸 (约 5 mL), 蒸发至 1 滴 (低温下)。

(3) 沿杯壁用 0.1N HNO<sub>3</sub> 5 mL 冲洗样品于杯底 (低温), 蒸发至 1 mL, (0.1N HNO<sub>3</sub> 5 mL 洗烧杯蒸至 1 mL, 重复 2 次)。

(4) 用 0.1M NaOH 溶液调 pH 值为 1.0 (如调过头, 用 0.1N HNO<sub>3</sub> 调回) (对 U 要求 pH 值为 3.5)。

(5) 加等体积 (量) TTA-二甲苯溶液 (0.4M) 3~4 mL。

(6) 用手摇动 4 min, 离心 5 min, 用吸管将试管上部 TTA 组分吸入一干净的试管中, (再加等量 TTA 摇动, 离心, 合并 TTA 组分)。

(7) 将溶液一滴滴点到加热的钢片上。

(8) 乙炔火燃烧钢片 (钢片红为止)。

(9) 严格操作以上步骤, 回收率可达 90%。

第五步: 铀纯化。

(1) 将 80 mL “U、Fe” 溶液蒸干。

(2) 加 20 mL 7N HNO<sub>3</sub> 于 “U、Fe” 烧杯中, 加热 5 min 溶解沉淀, 室温下放置冷却。

(3) 用 7N HNO<sub>3</sub> (25 mL×3) 洗树脂。

(4) 装填 “U、Fe” 样品液 (20~40 mL HNO<sub>3</sub>, 取决于 Fe 的浓度)。

(5) 用 7N HNO<sub>3</sub> (15 mL×3) 洗柱。

(6) 如不分拆 Fe 组分, 弃掉流出液。

(7) 柱下放一干净烧杯, 用去离子水 (30 mL×3) 提取铀。

第六步：铀镀膜。

- (1) 将 90 mL 铀溶液蒸干。
- (2) 用 7N  $\text{HNO}_3$  5 mL 蒸发至 1 滴。
- (3) 沿杯壁用 0.1N  $\text{HNO}_3$  5 mL 冲洗样品于杯底（低温），蒸发至 1 mL，（重复两次）。
- (4) 用 0.1M NaOH 溶液调 pH 为 3.5（如调过头，用 0.1N  $\text{HNO}_3$  调回）。
- (5) 加等体积（量）TTA - ~ 甲苯溶液（0.4M）3~4 mL。
- (6) 用手摇动 4 min，离心 5 min，用吸管将试管上部 TTA 组分吸入一干净的试管中，（再加等量 TTA 萃取摇动，离心，合并 TTA 组分）。
- (7) 吸 TTA 相镀膜。
- (8) 灼烧。

第七步：铀钍的测定。

将制好的镀膜放入  $\alpha$  谱仪的探测器中即可测定铀、钍的放射性活度。

## 二、 $\gamma$ 谱仪法

$\gamma$  谱仪法是通过测量放射性核素放出伽马射线的能量和计数，分析物质中所含放射性核素的种类及其活度。与  $\alpha$  谱仪法相比，该法有明显的优势：①样品不需要经过化学处理，即可以实现无损测量，并使测量流程大大缩短、劳动强度大大降低；②多种放射性元素可同时测定，提高了测量效率；③大大简化了放射性元素的分析难度，只要经过简单培训，大多数人都可完成放射性元素的测量工作。虽然  $\gamma$  谱仪法的测量精度略逊于  $\alpha$  谱仪法，但其应用还是越来越广。

目前常用的  $\gamma$  谱仪按其使用的探测器分主要有两类，其中以 NaI (TI) 闪烁体为探测器的多道  $\gamma$  能谱仪探测效率高、造价低廉、易于维护，但由于其能量分辨率不高，目前主要用于天然放射性元素（ $^{238}\text{U}$  系、 $^{232}\text{Th}$  系和  $^{40}\text{K}$ ）的分析；而以高纯锗（HPGe）为探测器的多道  $\gamma$  能谱仪因其能量分辨率高，单个核素的  $\gamma$  射线能量峰分离较好，相互间的影响较少，可以测定大多数具有  $\gamma$  辐射的放射性元素，是当前应用最广的  $\gamma$  能谱仪。

$\gamma$  能谱仪的操作比较简单，当前应用的  $\gamma$  能谱仪都有比较完善的软件处理系统，根据软件提示，就可完成放射性元素的测量。应用  $\gamma$  能谱仪测量放射性元素应注意以下几点。

- (1) 所有的  $\gamma$  能谱仪都应当根据仪器本身的要求进行能量刻度和效率刻度。

能量刻度就是利用已知不同能量的  $\gamma$  射线源测出对应能量的峰位，然后作出能量和峰位（道址）之间的关系曲线，根据这种关系曲线，可以测量出未知样品中放射性元素的  $\gamma$  射线能量峰位（道址），进而找出射线能量，确定核素种类。根据能量刻度结果，还可以检验  $\gamma$  谱仪的能量线性范围和线性好坏。刻度之前根据所使用的多道  $\gamma$  能谱仪的道数以及测量的能量范围，通过调节放大器的放大倍数，选定道能量值（n keV/道）。能量刻度一般选用均匀分布的 5~8 个标准  $\gamma$  射线能量峰。NaI 探测器能量分辨率差一些，一般使用单能量源。高纯锗探测器能量分辨率高，可以使用发射多能量的  $^{152}\text{Eu}$   $\gamma$  射线源，也可以使用组合  $\gamma$  射线源。 $\gamma$  能谱仪能量刻度的频率，可根据  $\gamma$

谱仪工作的稳定性。在连续工作的情况下,一般不需要经常做能量刻度。仪器大修之后或放置时间过长,应当做能量刻度检查。

进行效率刻度是为了确定探测效率与 $\gamma$ 射线能量之间的关系。探测效率又分为全谱探测效率和全能(量)峰探测效率。全谱探测效率确定的是谱仪测量的全部范围的 $\gamma$ 射线的探测效率,其在实际中应用较少;应用最多的是全能峰探测效率,是对单个能量峰的探测效率。

(2) 测定样品的形状、粒度、密度等参数应当尽可能与标准样品一致,如不一致应当进行校正。

(3) 在进行样品测定时要使样品中天然放射性衰变链基本达到平衡,即样品在处理好后放置 25 d 以上的时间,使样品中的 $^{226}\text{Ra}$ 与 $^{222}\text{Rn}$ 达到平衡。如果密封放置时间未达到放射性平衡,必须对测量结果进行修正。

(4) 样品测量时间应根据 $\gamma$ 谱仪的本底、探测效率和样品量以及样品中放射性活度的高低等确定。环境样品中放射性活度一般较低,通常需要较长的测量时间。如果测量时间太短,样品净计数统计误差偏大,测量结果的误差就大;但测量时间太长,测量的效率就较低。应综合考虑测量的精度要求来确定测量时间。

### 参考文献

- 李志昌. 2004. 放射性同位素地质学方法与进展. 北京:中国地质大学出版社:1-276.  
兹维列珍. 1985. 放射性同位素地球化学. 北京:原子能出版社:1-252.

### 第三章 渤海的沉积速率和沉积通量

渤海位于  $37^{\circ}07' \sim 41^{\circ}0'N$ ,  $117^{\circ}35' \sim 121^{\circ}10'E$ , 是我国的内海, 东部经渤海海峡与黄海相通, 西部为河北省, 北部为辽宁省、辽东半岛, 南部是山东半岛。渤海南北长约 300 n mile, 东西宽约 160 n mile, 海域面积  $77\,284\text{ km}^2$ , 海岸线为 2 668 km (渤海地质, 1985)。渤海由辽东湾、渤海湾、莱州湾、渤海中央盆地和渤海海峡组成。

辽东湾位于渤海北部, 为河北省的滦河口至辽东半岛老铁山以北海域。输入辽东湾的主要河流有辽河、大凌河、小凌河、六股河和滦河。辽东湾海底地形从湾顶及两岸向湾中倾斜, 辽中洼地水深 39 m。辽东湾的底质沉积有较大的差别, 湾顶河口区沉积物粒级较粗, 辽中洼地沉积物多为粒度较细的粉砂质软泥。

渤海湾位于渤海西部, 以河北省的大清河口和山东半岛北岸现在的黄河口为界, 输入渤海湾的主要河流有蓟运河、海河和马颊河。渤海湾海底地形由西南向东北倾斜, 水深 20 m 左右, 曹妃甸以南的海槽水较深, 水深 30 m 左右。渤海湾受黄河和海河输入泥沙的影响, 形成了以淤泥为主的海岸带。

莱州湾位于渤海南部, 以黄河口和山东半岛龙口连线为界, 1855 年黄河入海口终止了向黄海的输入, 改道输入渤海。经过历史上数次改道, 促进了黄河三角洲的发育和形成。黄河老黄河口第 2 号、第 3 号、第 7 号和第 8 号行水期和入海地点均在莱州湾 (李凤业, 袁巍, 1992)。输入莱州湾的河流还有小清河和胶莱河。莱州湾海底地形平坦, 水深在 18 m 以内。

渤海中央盆地位于渤海中部海域, 与辽东湾、渤海湾、莱州湾和渤海海峡相连接。渤海中央盆地海底地形平坦, 水深在 20 ~ 30 m, 海河、辽河、滦河和黄河等河流输入到渤海大量泥沙, 在渤海环流河沿岸流的作用下, 大量细颗粒物扩散到渤海中部海域, 沉积物多以粉砂质软泥为主。

渤海海峡连接黄海, 是渤海水团和黄海水团进出的通道, 辽东湾沿岸水和渤海南部沿岸水组成的渤海沿岸水团通过渤海海峡南部输入黄海, 黄海水团经海峡北部进入渤海。渤海海峡位于辽东半岛南部老铁山与山东半岛蓬莱北部海域, 海峡南部水深 30 m 左右, 北部最大水深 86 m, 海峡中部是庙岛群岛, 群岛之间的水深和宽度各不相同。渤海海峡海底地形起伏, 海流流速大。

近年来, 在渤海不同区域采集了柱状沉积物样品, 并用  $\alpha$  谱仪测定了其中的  $^{210}\text{Pb}$ , 计算了研究区域的沉积速率。

#### 第一节 渤海辽东湾沉积速率和沉积通量

辽东湾是渤海的三大湾之一, 进入该区的主要河流有辽河、大凌河、滦河和六股河等, 水深一般在 10.2 ~ 35 m 之间, 沉积环境很复杂。1988 年 7 月乘中国科学院海洋

研究所“科学一号”调查船在5个站位采集了沉积物柱状样，采样站位如图3-1所示。

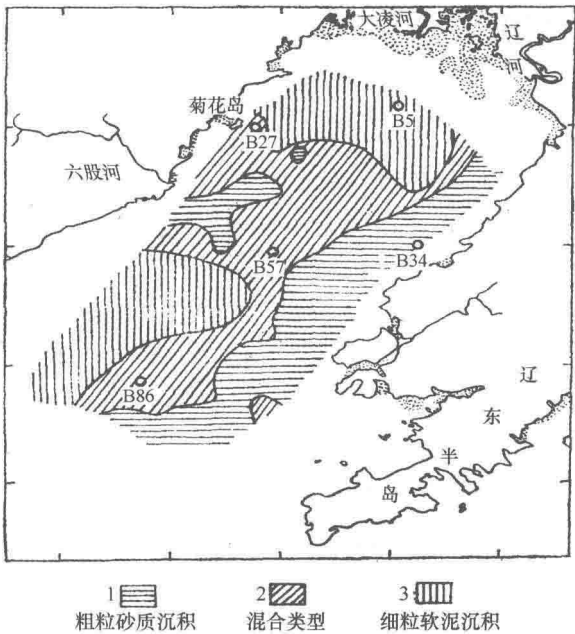


图 3-1 辽东湾采样站位

一、<sup>210</sup>Pb 在岩心中的垂直分布

所采集的5个岩心<sup>210</sup>Pb的放射性强度的测定结果分别列于表3-1~表3-5，其垂直剖面分布见图3-2~图3-6。同时测定了5个岩心样品的含水率与容重（表3-6）。通过对<sup>210</sup>Pb的过剩取对数，利用最小二乘法计算出沉积速率和沉积通量，结果列于表3-6。

表 3-1 B34 站<sup>210</sup>Pb 放射性强度 单位: dpm/g

| 深度 (cm) | <sup>210</sup> Pb 总量 | <sup>210</sup> Pb 过剩 | 深度 (cm) | <sup>210</sup> Pb 总量 | <sup>210</sup> Pb 过剩 |
|---------|----------------------|----------------------|---------|----------------------|----------------------|
| 0~2     | 2.79                 | 1.80                 | 8~10    | 1.51                 | 0.52                 |
| 2~4     | 2.49                 | 1.50                 | 12~14   | 1.24                 | 0.25                 |
| 4~6     | 2.77                 | 1.78                 | 16~18   | 1.08                 | 0.09                 |
| 6~8     | 2.50                 | 1.51                 | 18~20   | 0.99                 |                      |

表 3-2 B5 站<sup>210</sup>Pb 放射性强度 单位: dpm/g

| 深度 (cm) | <sup>210</sup> Pb 总量 | <sup>210</sup> Pb 过剩 | 深度 (cm) | <sup>210</sup> Pb 总量 | <sup>210</sup> Pb 过剩 |
|---------|----------------------|----------------------|---------|----------------------|----------------------|
| 0~2     | 2.46                 | 1.35                 | 12~14   | 1.69                 | 0.58                 |
| 2~4     | 2.38                 | 1.27                 | 16~18   | 1.28                 | 0.17                 |
| 4~6     | 2.21                 | 1.10                 | 22~24   | 1.21                 | 0.10                 |
| 6~8     | 1.95                 | 0.84                 | 28~30   | 1.22                 |                      |
| 8~10    | 1.80                 | 0.69                 | 32~34   | 1.11                 |                      |