

# 东太平洋多金属结核中放射性核素的 不破坏 $\gamma$ 谱分析

刘广山<sup>1</sup>, 黄奕普<sup>1</sup>, 蔡毅华<sup>1</sup>, 陈 敏<sup>1</sup>

(1. 厦门大学 海洋系, 亚热带海洋研究所, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 用 HPGe  $\gamma$  谱仪不破坏地直接测定了采自东太平洋的 20 个多金属结核样品, 样品中可探测到的核素有  $^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{227}\text{Ac}$  (或  $^{231}\text{Pa}$ ) 和  $^{40}\text{K}$ . 对样品顶侧和底侧分别面对探测器的计数率和计数率比进行了分析, 获得了其所蕴含的多金属结核生长、运动、放射性核素来源及其与环境关系的信息. 提出了判断多金属结核顶、底侧的新方法. 并根据顶、底侧  $^{230}\text{Th}$  计数率比推测多金属结核不同的滚动时间.

**关键词:** 东太平洋; 多金属结核; 放射性核素;  $\gamma$ -能谱分析

中图分类号: P736

文献标识码: A

文章编号: 0253-4193(2001)04-0048-11

## 1 引言

自然环境中存在的天然放射性核素, 由于其特定的核性质(半衰期、衰变类型、发出的射线能量与强度等)、化学性质和地球化学行为千差万别, 成为研究各种地球物理与地球化学过程理想的示踪剂. 人们通过测量环境样品中的放射性核素含量确定其存在形式和时空变化规律, 进而揭示自然环境的历史及其演化. 大洋多金属结核是极为重要的海底矿产资源, 它们在生长过程中富集了海洋中存在的放射性核素, 人们通过测量多金属结核及其所处环境的放射性核素含量和分布研究其形成机制、生长速率及其环境影响<sup>[1~10]</sup>. 可用  $\alpha$  能谱、 $\beta$  计数和  $\gamma$  能谱法测量结核中的放射性核素. 与  $\alpha$  能谱和  $\beta$  计数方法相比较,  $\gamma$  能谱法具有无需繁杂、冗长的化学分离过程的优点. 尤其是锗探测器  $\gamma$  谱仪, 能量分辨率高, 可同时测量多种核素, 最突出的特点是在样品未经任何预处理(即不破坏)的条件下, 鉴别样品中实际含有的放射性核素, 并估计样品中的放射性水平. 因此, 对于可用  $\gamma$  能谱方法测量的核素而言, 人们首先选择  $\gamma$  能谱法对样品进行放射性测量. 此外, 由于  $\gamma$  能谱法可利用的样品量大, 这对于需要靠增加样品

收稿日期: 2000-07-03; 修订日期: 2000-10-16.

基金项目: 中国大洋矿产资源研究开发协会“九五”国家专项资助项目(DY95-02-15).

作者简介: 刘广山(1959-), 男, 山西省灵丘县人, 副研究员, 硕士, 从事同位素海洋学研究.

量提高计数,以减小测量误差的低放射性水平样品的测量而言,无疑是非常有利的.环境样品大多属于低放射性水平的,所以, $\gamma$ 能谱方法得到广泛应用.

在海洋与陆地环境样品中,通过测定核素自身衰变发出的或其子体衰变发出的 $\gamma$ 射线,用 $\gamma$ 谱方法可以测量的天然放射性核素有 $^{238}\text{U}$ , $^{235}\text{U}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{210}\text{Pb}$ , $^{228}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Th}$ 和 $^{40}\text{K}$ 等.一些多金属结核,其中的 $^{230}\text{Th}$ , $^{227}\text{Ac}$ 和 $^{231}\text{Pa}$ 含量比其他核素高出1~2个量级,其自身或子体 $\gamma$ 射线强度相对增大,所以也可用 $\gamma$ 能谱法测定.但是,并非每个多金属结核均如此,而且不同多金属结核之间核素含量水平可能相差较大,所以用 $\gamma$ 谱方法进行定性测量就显得非常有意义.Yokoyama等<sup>[11]</sup>曾报道用 $\gamma$ 能谱法不破坏地测定锰结核,并据此估算出生长速率,该报道的“不破坏”实际上还是进行了锰结核的分层取样,只是未对样品作化学分离直接进行 $\gamma$ 能谱分析而已.本文的“不破坏”与此不同,是严格意义上的“不破坏”,即对整个结核直接进行 $\gamma$ 能谱分析,而不是分层取样后再进行 $\gamma$ 能谱分析.

本文不破坏地测定了采自东太平洋的20个多金属结核的 $\gamma$ 能谱,对其中的放射性核素进行了定性分析,探测到的核素有 $^{238}\text{U}$ , $^{230}\text{Th}$ , $^{226}\text{Ra}$ , $^{210}\text{Pb}$ , $^{228}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Th}$ , $^{235}\text{U}$ , $^{227}\text{Ac}$ (或 $^{231}\text{Pa}$ )和 $^{40}\text{K}$ .对样品顶侧和底侧分别面对探测器的计数率和计数率比进行了分析,讨论了其所蕴含的多金属结核生长、运动、放射性核素来源及其与环境关系的信息.

## 2 样品的测定

### 2.1 $\gamma$ 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60 mm×54 mm,可测量 $\gamma$ 射线能量范围为4 keV~10 MeV;在25 cm源距,对 $^{60}\text{Co}$ 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60.6:1,对 $^{109}\text{Cd}$ 22 keV和88 keV $\gamma$ 射线峰分辨率分别为0.90 keV和0.91 keV,计数比为22:1.系统使用Canberra747铅室,为园柱形,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;由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.

本文测量样品时调整谱仪使可测 $\gamma$ 射线的能量范围为10~1635 keV.

### 2.2 样品测量

样品采集自东太平洋,由国家海洋局第二海洋研究所提供,其简单描述见表1,样品经自来水轻轻冲洗室温晾干后上机测量.

将样品顶侧(较光滑的一面)和底侧分别面对探测器放置于探测器端帽上方收集谱数据,谱数据收集过程中观测感兴趣 $\gamma$ 射线峰面积,要求其相对误差小于5%,谱数据收集时间控制在259200 s以内.

## 3 $\gamma$ -能谱分析结果

### 3.1 样品谱峰识别

用 $^{241}\text{Am}$ , $^{133}\text{Ba}$ , $^{137}\text{Cs}$ , $^{60}\text{Co}$ 的59.6,(79.6+81.0),276.4,302.9,356.0,383.9,661.7,1173.2,1332.5 keV 9种能量的 $\gamma$ 射线进行能量刻度,能量( $E$ )和半高宽( $F$ )刻度方

程分别为:

表 1 多金属结核样品描述

样品 编号	站号	时间、海区 与取样方式	站位与水深	大致尺寸 (cm × cm × cm)	外观
97~ 1	01	1997 年 7 月 21 日; 东区, 环境小区; 箱 式取样器取样	8° 28' N, 145° 27' W; 水深: 5 293 m	9 × 9 × 4	圆饼状, 顶侧较光滑, 有裂痕, 底侧粗糙
97~ 2	06	1997 年 7 月 24 日; 东区, 环境小区; 箱 式取样器取样	8° 25' N, 145° 30' W; 水深: 5 246 m	9 × 9 × 4	半球状, 顶侧光滑, 但有裂痕, 底侧粗糙
97~ 3		1997 年 7 月 28 日; 东区, 拖网取样	8° 22. 201' N, 145° 31. 392' W; ~ 8° 21. 787' N, 145° 31. 496' W; 水深: 5 200 m	9 × 6 × 5	椭球状, 顶、底两侧光滑程度类 似
90~ 4	117	1990 年; 拖网取样	14° 25. 67' W, 12° 45. 67' N ~ 14° 29. 05' W, 12° 45. 92' N; 水深: 4 905 m,	8 × 8 × 3	圆饼状, 顶侧光滑, 底侧粗糙
5A	09	1997 年 7 月 22 日; 东区, 环境小区; 箱 式取样器取样	8° 24' N, 145° 31' W; 水深: 5 165 m	9. 5 × 5. 5 × 6	椭球状, 顶、底两侧较粗糙
5B				8 × 6 × 5	椭球状, 顶、底两侧较粗糙
94~ 6A	1797	1994 年; 东区 DG 加密区; 拖网取样	8° 14. 78' N, 142° 8. 74' W ~ 8° 16. 05' N, 142° 2. 76' W; 水深: 5 160 ~ 5 094 m,	8 × 6 × 5	圆饼状, 顶、底两侧较粗糙
94~ 6B				7 × 7 × 4. 5	圆饼状, 顶、底两侧较粗糙
97~ 7A	T <sub>0</sub>	1997 年 6 月 17 日; 西区; 拖网取样	9° 19. 79' N, 154° 21. 07' W ~ 9° 19. 77' N, 154° 21. 34' W; 水深: 5 200 m	5. 5 × 4. 5 × 3	圆饼状, 顶、底侧粗糙程度类 似, 较难分辨
97~ 7B				5 × 5 × 3	圆饼状, 顶、底侧粗糙程度类 似, 较难分辨
97~ 7C				7 × 5 × 5	椭球状, 顶、底侧粗糙程度类 似, 较难分辨
97~ 7D				6 × 4 × 3	椭球状, 有一球形突出, 顶、底 侧粗糙程度类似, 较难分辨
94~ 8A	2367	1994 年 10 月 1 日; 西区; 自返式抓斗 取样	10° N, 153° 52' W; 水深: 5 070 m	5 × 4 × 2. 5	有断裂面, 断裂面凹进
94~ 8B				4 × 4 × 2. 5	断裂面突起
94~ 8C				6. 5 × 4 × 2	扁形
97~ 9A	T <sub>4</sub>	1997 年 6 月 13 日; 西区; 拖网取样	9° 17. 95' N, 154° 27. 99' W ~ 9° 17. 76' N, 154° 28. 49' W; 水深: 5 100 m	4. 5 × 4. 5 × 2. 5	圆饼状, 顶、底侧粗糙程度类 似, 较难分辨
97~ 9B				5 × 4 × 2. 5	略呈三角形饼状, 顶、底侧粗糙 程度类似, 较难分辨
97~ 9C				4. 5 × 4 × 3	圆饼状, 顶、底侧粗糙程度类 似, 较难分辨
97~ 9D				4 × 3. 5 × 2. 5	圆饼状, 有一球形突起, 顶、底 侧粗糙程度类似, 较难分辨
97~ 9E				5. 5 × 4. 5 × 3. 5	椭球形, 有一球形突起, 顶、底 侧粗糙程度类似, 较难分辨

$$E = 2.646 + 0.1998C - 1.418 \times 10^{-8}C^2, \quad (1)$$

$$F = 0.8864 + 0.02281E^{1/2}, \quad (2)$$

式中,  $C$  为道址。

全部样品中可探测到的放射性核素为成系天然放射性核素和 $^{40}\text{K}$ 。较强的  $\gamma$  射线峰是 $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Tl}$ 和 $^{40}\text{K}$ 衰变发出的。 $^{234}\text{Th}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Tl}$  6 种核素半衰期很短, 这几种核素的  $\gamma$  射线较强说明样品中它们的母体 $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ 有较高的含量; 另外, 由谱图和谱数据还可明显看到 $^{230}\text{Th}$ ,  $^{227}\text{Th}$ 和 $^{223}\text{Ra}$ 的  $\gamma$  射线峰,  $^{227}\text{Th}$ 和 $^{223}\text{Ra}$ 的  $\gamma$  射线峰的强弱代表样品中 $^{227}\text{Ac}$ (或 $^{231}\text{Pa}$ )含量的多少。

### 3.2 本底峰计数

样品谱峰净计数计算中, 必须扣除样品容器本底峰计数的贡献。由于探测器环境介质材料和探测器结构材料中总是含有微量放射性, 所以即使是极低本底的  $\gamma$  谱测量系统, 本底谱中总可看到天然放射性核素的  $\gamma$  射线峰存在<sup>[12]</sup>, 它是低水平  $\gamma$  放射性测量中误差的主要来源, 而且, 由于本底峰计数率低, 计数统计误差大, 在样品放射性核素产生的计数不是远高于本底谱的情况下, 本底峰计数准确与否对测量结果起决定性作用。为了得到准确的本底测量数据, 我们进行了 10 次本底谱测量, 每次谱数据收集时间为 10 d。表 2 给出各个本底峰计数率范围、计数率平均值及其标准差。

表 2 本底峰计数率统计分析结果

核素	能量/keV	计数率范围 $/ \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$	计数率平均值 $/ \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$	标准差 $/ \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$
$^{210}\text{Pb}$	46.5	4.77~ 5.56	5.08	0.22
$^{238}\text{U}$	63.3	12.5~ 13.2	12.7	0.20
$^{238}\text{U}$	92.6	22.2~ 23.6	23.1	0.39
$^{235}\text{U}$	143.4	1.84~ 2.66	2.16	0.25
$^{235}\text{U}$	163.4	0.689~ 1.37	1.06	0.25
$^{235}\text{U}$	185.7	10.4~ 11.5	10.9	0.29
$^{235}\text{U}$	205.0	0.589~ 1.05	0.817	0.14
$^{228}\text{Th}$ - $^{212}\text{Pb}$	238.6	6.61~ 7.73	7.18	0.31
$^{226}\text{Ra}$ - $^{214}\text{Pb}$	241.9	1.19~ 2.07	1.59	0.30
$^{226}\text{Ra}$ - $^{214}\text{Pb}$	295.2	2.01~ 4.17	2.90	0.65
$^{226}\text{Ra}$ - $^{214}\text{Pb}$	351.9	3.67~ 6.60	4.95	0.96
湮灭辐射	511	19.7~ 21.3	20.5	0.58
$^{228}\text{Th}$ - $^{208}\text{Tl}$	583.1	1.68~ 2.42	2.00	0.23
$^{226}\text{Ra}$ - $^{214}\text{Bi}$	609.3	2.93~ 4.86	3.84	0.69
$^{228}\text{Th}$ - $^{212}\text{Bi}$	727.2	0.338~ 0.509	0.402	0.07
$^{228}\text{Ra}$ - $^{228}\text{Ac}$	911.2	0.388~ 0.995	0.689	0.19
$^{238}\text{U}$ - $^{234\text{m}}\text{Pa}$	1 001.0	0.664~ 1.18	0.913	0.18
$^{226}\text{Ra}$ - $^{214}\text{Bi}$	1 120.3	0.660~ 1.15	0.966	0.16
$^{40}\text{K}$	1 460.5	9.78~ 10.5	10.0	0.22
双逃逸峰	1 592.5	0.398~ 0.723	0.562	0.10

### 3.3 样品峰计数率

样品谱中, 观察到并可准确计算峰面积的  $\gamma$  射线峰为: 铀系中 $^{210}\text{Pb}$ 衰变发出的 46.5 keV

(分支比 4.0%)  $\gamma$  射线,  $^{238}\text{U}$  子体  $^{234}\text{Th}$  的 63.3 keV (3.826%) 和 92.6 keV (5.41%)  $\gamma$  射线,  $^{230}\text{Th}$  的 67.7 keV (0.38%)  $\gamma$  射线,  $^{226}\text{Ra}$  子体  $^{214}\text{Pb}$  的 241.9 keV (7.5%), 295.2 keV (19.1%), 351.9 keV (37.09%) 和  $^{214}\text{Bi}$  的 609.3 keV (46.1%), 1 120.3 keV (15.0%)  $\gamma$  射线; 钍系中  $^{228}\text{Ra}$  子体  $^{228}\text{Ac}$  的 338.7 keV (11.9%), 911.2 keV (27%) 和 968.8 keV (16.3%)  $\gamma$  射线,  $^{228}\text{Th}$  子体  $^{212}\text{Pb}$  的 238.6 keV (43.6%) 和  $^{208}\text{Tl}$  的 583.1 keV (30.96%)  $\gamma$  射线;  $^{40}\text{K}$  的 1 460.5 keV (分支比 10.67%)  $\gamma$  射线。

计算机解谱给出峰面积  $N_s$ , 样品净计数率  $n$  为

$$n = (N_s / T_s) - n_b \quad (3)$$

式中,  $T_s$  是样品谱计数时间,  $n_b$  本底峰计数率平均值。表 3 列出 20 个多金属结核样品顶、底侧上述各种能量的  $\gamma$  射线峰净计数率  $n_{\text{top}}$ 、 $n_{\text{bot}}$  及顶、底侧计数率之比  $R$ :

$$R = n_{\text{top}} / n_{\text{bot}} \quad (4)$$

$^{235}\text{U}$  和  $^{227}\text{Ac}$  (或  $^{231}\text{Pa}$ ) 子体  $^{227}\text{Th}$  和  $^{223}\text{Ra}$  的  $\gamma$  射线峰大都存在干扰, 需要对每个峰分别讨论, 将另文发表。

## 4 结果讨论

要计算样品中放射性核素的活度必须进行样品测量条件的效率刻度。效率是  $\gamma$  射线能量、样品条件的函数。样品条件包括几何条件、介质条件及样品中核素的分布。由于这几方面条件所限, 不破坏地测量多金属结核, 很难进行样品测量条件的效率刻度, 故难以测得样品中核素的准确含量值。但是, 除 97-7A 号样品底侧未探测到  $^{230}\text{Th}$  67.7 keV  $\gamma$  射线外, 由表 3 中我们可以看出样品  $\gamma$  射线峰计数率均明显高于本底峰计数率, 这就保证样品净计数率是准确可靠的, 因而从样品谱的计数率和计数率比可得到一些有意义的结论。

### 4.1 核素计数率和结核大小的关系

$\gamma$  射线穿透能力强, 样品谱峰计数是整个结核样品面对探测器一定厚度样品的贡献。不同能量的  $\gamma$  射线在样品介质中的衰减不同, 能量越低, 衰减越快<sup>[13]</sup>, 所以样品谱中,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  的低能  $\gamma$  射线峰计数主要来自样品表层的贡献; 其他核素的  $\gamma$  射线能量较高, 深层样品对计数亦有贡献。但是, 根据表 1 给出的样品的大小, 结合表 3 中的计数率可见, 就总体趋势而言, 所有核素, 无论顶侧还是底侧, 样品体积越大, 计数率越高。我们对 20 个多金属结核 46.5, 351.9 keV  $\gamma$  射线底侧和 63.3, 67.7, 238.6, 338.9, 1 460.5 keV  $\gamma$  射线顶侧计数率 ( $n$ ) 与样品大致体积 ( $v$ ) 的关系进行了线性回归分析, 表 4 列出回归方程和线性相关系数, 由表 4 中结果可以得出结论, 核素  $\gamma$  峰计数率与结核体积之间线性相关性良好, 说明放射性核素随结核的生长而逐渐积累。

### 4.2 $^{40}\text{K}$ 之 $R$ 值

在所有表 3 所列核素中,  $^{40}\text{K}$  之  $R$  值呈现一个显著的特征。各个结核的  $R$  值彼此接近, 在 0.869~1.24 范围内, 平均为  $0.979 \pm 0.090$ , 在统计误差范围内与 1 相等, 这可能与  $^{40}\text{K}$  半衰期为  $1.28 \times 10^9$  a, 比多金属结核翻转时间长的多, 加上测量  $^{40}\text{K}$  的  $\gamma$  射线能量较高, 根据文献<sup>[13]</sup> 给出的多金属结核的  $\gamma$  射线质量衰减系数可以计算得  $^{40}\text{K}$  1 460 keV  $\gamma$  射线在多金属结核中的半吸收厚度达 7 cm, 所以无论是顶侧还是底侧面对探测器, 整个样品对计数均有贡献, 这就使得计数率值不再纯粹代表顶侧或底侧核素的含量水平。

表3 多金属结核样品中 $\gamma$ 射线谱峰计数率( $\times 10^{-3}$ s)

核素	能量/keV	样品 编号	97- 1	97- 2	97- 3	90- 4	5A	5B	94- 6A	94- 6B	97- 7A	97- 7B	97- 7C	97- 7D
$^{210}\text{Pb}$	46	$n_{\text{top}}$	154	181	62.7	175	132	90.2	78.4	104	52.1	53.2	47.8	42.1
		$n_{\text{bot}}$	184	254	122	119	201	208	150	248	76.6	103	111	74.8
		R	0.837	0.713	0.514	1.47	0.657	0.434	0.523	0.419	0.679	0.517	0.431	0.563
$^{238}\text{U} - ^{234}\text{Th}$	63.3	$n_{\text{top}}$	24.3	23.6	11.5	10.8	13.6	11.7	9.1	12.6	9.26	8.91	7.41	8.35
		$n_{\text{bot}}$	17.7	10.2	16.9	8.24	14.7	11.6	8.17	15.5	7.38	8.22	11.2	8.64
		R	1.37	2.32	0.681	1.31	0.923	1	1.11	0.814	1.26	1.08	0.662	0.966
	92.6	$n_{\text{top}}$	37.6	46.5	22.1	31.3	32.3	16.3	23.2	21.9	17.8	17.1	22.6	16.2
		$n_{\text{bot}}$	27.2	24.8	26.9	19.2	26.8	24.9	17.4	27.4	19.5	17.3	26.3	16.6
		R	1.38	1.87	0.819	1.64	1.21	0.654	1.33	0.797	0.916	0.988	0.862	0.976
$^{230}\text{Th}$	67.7	$n_{\text{top}}$	37.3	41.8	19.4	17.7	26.1	20.3	18.1	27.5	11.2	12.9	10.7	8.93
		$n_{\text{bot}}$	8.01	15.2	33.5	19.1	20.2	22.2	13.1	20.5	n. d	5.73	11.3	9.87
		R	4.66	2.74	0.579	0.931	1.29	0.916	1.37	1.34		2.25	0.946	0.905
$^{228}\text{Th} - ^{212}\text{Pb}$	238.6	$n_{\text{top}}$	287	276	148	182	187	161	88.5	168	69.9	70.3	92.8	64.8
		$n_{\text{bot}}$	181	197	182	139	186	159	84.5	159	54.3	55.6	104	68.5
		R	1.59	1.4	0.813	1.31	1	1.01	1.05	1.06	1.29	1.26	0.894	0.946
$^{228}\text{Th} - ^{208}\text{Tl}$	583.1	$n_{\text{top}}$	86.5	89.5	45.8	48.9	55.1	47.3	28.7	45.6	18.2	18.7	28.5	17.1
		$n_{\text{bot}}$	53.7	65.1	53.8	41.1	54.1	45.8	22.8	44.9	19.6	16.6	28.9	17.4
		R	1.61	1.37	0.851	1.19	1.02	1.03	1.26	1.02	0.921	1.13	0.985	0.929
$^{226}\text{Ra} - ^{214}\text{Pb}$	241.9	$n_{\text{top}}$	106	135	74.1	132	101	77.3	57.6	104	29.9	43.3	50.2	37.6
		$n_{\text{bot}}$	183	262	99.1	116	134	128	85.2	138	33.1	59.2	8.37	41.4
		R	0.58	0.516	0.747	1.14	0.75	0.604	0.677	0.769	0.902	0.731	0.598	0.908
	295.2	$n_{\text{top}}$	191	251	143	261	196	152	112	202	49.8	85.3	92.5	69.1
		$n_{\text{bot}}$	373	542	191	234	262	248	174	284	72.3	121	167	75.2
		R	0.511	0.461	0.75	1.12	0.747	0.613	0.644	0.711	0.689	0.705	0.553	0.919
351.9	$n_{\text{top}}$	359	472	266	456	351	276	201	367	96.1	152	16.8	123	
	$n_{\text{bot}}$	648	922	342	410	467	439	298	496	123	204	29.3	136	
	R	0.554	0.512	0.778	1.11	0.752	0.628	0.674	0.74	0.782	0.745	0.575	0.904	
$^{226}\text{Ra} - ^{214}\text{Bi}$	609.3	$n_{\text{top}}$	261	351	184	321	251	197	138	361	63.8	104	118	83.7
		$n_{\text{bot}}$	454	669	239	286	333	304	206	344	83.5	138	197	92.1
		R	0.575	0.523	0.769	1.12	0.753	0.648	0.671	0.756	0.764	0.754	0.598	0.909
	1 120.3	$n_{\text{top}}$	56.1	79.9	41.1	66.7	53.7	39.4	27.8	53.8	12.7	20.4	23.3	17.2
		$n_{\text{bot}}$	92.4	135	49.7	58.6	68.3	64.2	40.8	69.3	17.1	28.3	38.5	17.3
		R	0.607	0.59	0.828	1.14	0.787	0.613	0.682	0.777	0.743	0.721	0.607	0.994
$^{228}\text{Ra} - ^{228}\text{Ac}$	338.7	$n_{\text{top}}$	60.1	62.1	37.2	38.6	40.7	32.5	20.5	36.5	12.8	16.9	22.9	14.5
		$n_{\text{bot}}$	36.7	51.4	34.5	28.2	41.1	32.5	16.1	32.8	13.5	12.8	24.8	14.1
		R	1.64	1.21	1.08	1.37	0.991	1	1.27	1.11	0.953	1.32	0.925	1.03
	911.2	$n_{\text{top}}$	56.1	60.8	33.9	38.1	39.4	35.7	20.6	36.4	14.7	12.8	23.4	13.7
		$n_{\text{bot}}$	42.6	47.9	34.1	29.5	41.7	34.5	19.6	33.2	12.5	13.1	22.6	13.1
		R	1.32	1.27	0.995	1.29	0.944	1.04	1.06	1.09	1.17	0.977	1.04	1.05
968.8	$n_{\text{top}}$	36.7	34.8	20.1	21.6	22.8	19.5	13.9	19.2	8.92	8.86	13.9	5.75	
	$n_{\text{bot}}$	25.7	28.5	21.5	16.6	24.9	20.6	12.1	21.1	7.75	7.89	14.3	7.27	
	R	1.43	1.22	0.938	1.3	0.918	0.949	1.14	0.906	1.15	1.12	0.971	1.04	
$^{40}\text{K}$	1 460.5	$n_{\text{top}}$	60.8	66.2	44.7	60.4	41.9	43.3	24.1	36.1	21.8	21.4	29.6	19.3
		$n_{\text{bot}}$	67.3	73	44.6	61.2	46.1	42.1	25.4	40.1	21.6	21.6	33.8	17.6
		R	0.903	0.907	1	0.986	0.908	1.03	0.951	0.899	1.01	0.991	0.874	1.1

续表 3

核素	能量/keV	样品 编号	94- 8A	94- 8B	94- 8C	97- 9A	97- 9B	97- 9C	97- 9D	97- 9E	最小值	最大值	平均值	标准差
$^{210}\text{Pb}$	46	$n_{\text{top}}$	68.2	42.6	81.3	34.8	29.1	42.2	46.2	45.1	29.1	181	78.1	47.2
		$n_{\text{bot}}$	54.8	53.9	82.9	72.5	81.1	79.8	58.2	64.1	53.9	254	120	65.0
		R	1.24	0.791	0.981	0.48	0.359	0.529	0.794	0.703	0.359	1.47	0.68	0.28
$^{238}\text{U} - ^{234}\text{Th}$	63.3	$n_{\text{top}}$	9.27	7.51	11.1	6.36	6.92	6.81	2.88	7.37	2.88	24.3	10.5	5.2
		$n_{\text{bot}}$	7.77	6.05	8.81	6.15	10.3	6.92	2.34	6.46	2.34	17.7	9.7	4.0
		R	1.19	1.24	1.25	1.03	0.672	0.984	1.23	1.14	0.662	2.32	1.11	0.36
	92.6	$n_{\text{top}}$	18.8	15.7	16.1	14.1	15.9	13.6	8.16	16	8.16	46.5	21.2	9.2
		$n_{\text{bot}}$	19.8	14.9	9.52	15.3	16.6	11.2	8.61	18.2	8.61	27.4	19.4	6.0
		R	0.948	1.06	1.69	0.921	0.958	1.21	0.948	0.88	0.654	1.87	1.10	0.33
$^{230}\text{Th}$	67.7	$n_{\text{top}}$	14.7	10.6	17.1	6.69	4.27	8.63	5.71	12.9	4.27	41.8	16.6	10.1
		$n_{\text{bot}}$	3.05	3.53	5.81	6.31	10.8	6.88	1.87	6.87	1.87	33.5	11.8	8.2
		R	4.82	3.02	2.93	1.06	0.395	1.25	3.05	1.88	0.395	4.82	1.9	1.3
$^{228}\text{Th} - ^{212}\text{Pb}$	238.6	$n_{\text{top}}$	70.8	54.2	81.2	54.6	53.4	52.5	39.1	68.1	39.1	287	113.5	74.3
		$n_{\text{bot}}$	64.4	51.3	78.8	54.4	59.6	56.2	32.7	68.8	32.7	197	101.8	55.7
		R	1.1	1.06	1.03	1	0.896	0.934	1.2	0.988	0.813	1.59	1.09	0.19
$^{228}\text{Th} - ^{208}\text{Tl}$	583.1	$n_{\text{top}}$	18.3	14.6	21.5	14.9	13.8	14.3	9.97	19.1	9.97	89.5	32.8	23.5
		$n_{\text{bot}}$	20.2	13.6	22.6	13.5	15.1	16.2	9.81	20.5	9.81	65.1	29.8	17.2
		R	0.901	1.07	0.949	1.1	0.914	0.883	1.02	0.932	0.851	1.61	1.05	0.19
$^{226}\text{Ra} - ^{214}\text{Pb}$	241.9	$n_{\text{top}}$	25.1	21.2	29.2	32.2	32.5	37.3	37.2	32.5	21.2	135	59.8	36.9
		$n_{\text{bot}}$	31.6	26.3	43.7	47.1	71.8	45.1	39.9	39.6	8.37	262	81.6	63.0
		R	0.796	0.807	0.667	0.683	0.778	0.827	0.932	0.821	0.516	1.14	0.76	0.14
	295.2	$n_{\text{top}}$	40.7	38.4	56.1	59.8	62.5	76.5	73.8	59.3	38.4	261	114	71
		$n_{\text{bot}}$	55.4	49.9	81.2	90.5	75.8	88.6	85.1	73.2	49.9	542	167	127
		R	0.735	0.771	0.691	0.661	0.825	0.863	0.867	0.81	0.461	1.12	0.73	0.15
351.9	$n_{\text{top}}$	78.5	70.3	106	103	106	134	127	111	16.8	472	199	137	
	$n_{\text{bot}}$	95.9	86.5	141	156	135	153	142	131	29.3	922	278	226	
	R	0.819	0.813	0.755	0.664	0.785	0.876	0.894	0.854	0.512	1.11	0.76	0.14	
$^{226}\text{Ra} - ^{214}\text{Bi}$	609.3	$n_{\text{top}}$	50.4	46.5	69.8	74.7	77.2	89.6	87.5	73.9	46.5	361	150	104
		$n_{\text{bot}}$	63.1	57.5	91.9	101	87.7	104	96.3	89.1	57.5	669	202	158
		R	0.799	0.808	0.76	0.739	0.88	0.862	0.909	0.83	0.523	1.12	0.77	0.13
	1 120.3	$n_{\text{top}}$	10.2	9.63	13.5	14.1	16.2	18.2	17.5	15.8	9.63	79.9	30.4	21.1
		$n_{\text{bot}}$	12.7	11.2	17.8	20.1	16.9	19.7	17.9	19.9	11.2	135	40.8	32.4
		R	0.814	0.861	0.759	0.708	0.959	0.924	0.978	0.793	0.59	1.14	0.79	0.15
$^{228}\text{Ra} - ^{228}\text{Ac}$	338.7	$n_{\text{top}}$	16.6	12.7	17.3	10.6	11.2	11.3	7.57	15.1	7.57	62.1	24.9	16.2
		$n_{\text{bot}}$	13.3	10.6	17.1	12.4	12.1	12.4	6.55	12.9	6.55	51.4	21.8	12.5
		R	1.17	1.19	1.01	0.859	0.926	0.911	1.16	1.17	0.859	1.64	1.11	0.19
	911.2	$n_{\text{top}}$	12.3	11.7	17.7	10.9	10.2	11.6	7.03	15.1	7.03	60.8	24.1	15.8
		$n_{\text{bot}}$	13.1	9.61	15.5	10.5	11.1	11.1	7.63	14.1	7.63	47.9	21.9	12.8
		R	0.939	1.22	1.14	1.04	0.919	1.05	0.921	1.07	0.919	1.32	1.08	0.12
968.8	$n_{\text{top}}$	8.31	6.71	9.72	6.01	6.54	6.21	5.57	9.22	5.57	36.7	14.2	9.4	
	$n_{\text{bot}}$	7.31	7.06	10.3	6.43	5.32	7.47	3.89	8.45	3.89	28.5	13.2	7.8	
	R	1.14	0.951	0.947	0.935	1.23	0.831	1.43	1.09	0.831	1.43	1.08	0.17	
$^{40}\text{K}$	1 460.5	$n_{\text{top}}$	17.5	14.3	20.6	18.3	18.3	19.1	13.1	22.4	13.1	66.2	30.7	16.6
		$n_{\text{bot}}$	19.1	14.1	23.8	18.8	19.1	17.6	10.6	23.5	10.6	73	32.1	18.4
		R	0.911	1.02	0.869	0.975	0.958	1.09	1.24	0.952	0.869	1.24	0.979	0.090

表 4 计数率和样品体积的关系

核素	$\gamma$ 射线能量/keV	回归方程	相关系数
$^{210}\text{Pb}$	46.5	$n = 0.525 2 v + 43.024^*$	0.87
$^{238}\text{U}$	63.3	$n = 0.037 8 v + 4.938 3$	0.78
$^{230}\text{Th}$	67.7	$n = 0.079 4 v + 5.002 7$	0.85
$^{228}\text{Th}$	238.6	$n = 0.616 5 v + 23.176$	0.90
$^{228}\text{Ra}$	338.7	$n = 0.136 8 v + 4.852 6$	0.91
$^{226}\text{Ra}$	351.9	$n = 1.766 8 v + 19.002^*$	0.84
$^{40}\text{K}$	1 460.5	$n = 0.133 7 v + 11.080$	0.87

\* 利用结核底侧  $\gamma$  射线峰计数率, 其余均为顶侧峰计数率。

#### 4.3 $^{226}\text{Ra}$ 的 $R$ 值—结核顶、底侧判据之一

准确地区分结核的顶、底侧有助于阐明结核的成因、其中的核素来源、其在海底的运动状态乃至海底的环境。例如欲估算结核的滚动(翻转)时间, 首先应当准确区分结核的顶底侧。通常人们通过肉眼观察直观地判定光滑的一面为结核的顶侧, 粗糙的一面为底侧。然而, 有些结核顶侧与底侧光滑程度类似, 用肉眼难以确定顶侧与底侧, 相关的研究也就难以进行下去。在我们所测量的 20 个结核样品中, 有 19 个结核  $^{226}\text{Ra}$  和 18 个结核  $^{210}\text{Pb}$  的顶侧、底侧计数率比值  $R$  小于 1。这有力地佐证了 Ku 等<sup>[3]</sup> 关于  $^{226}\text{Ra}$  主要由沉积物间隙水中进入多金属结核的结论。也表明结核生长过程中  $^{230}\text{Th}$  的衰变不是  $^{226}\text{Ra}$  的主要来源,  $^{230}\text{Th}$  与  $^{226}\text{Ra}$  这对放射性母、子体有着截然不同的进入结核的途径。

$^{210}\text{Pb}$   $\gamma$  射线能量仅 46.5 keV, 是表 3 所列各核素能量最低的, 不破坏  $\gamma$  谱分析仅能测得结核表面极薄一层样品的  $^{210}\text{Pb}$ , 鉴于其半衰期仅 22.26 a, 而  $^{226}\text{Ra}$  的半衰期 1 600 a, 比起数量级为每百万年毫米量级的结核生长速率来, 我们有理由认为不破坏  $\gamma$  谱分析测得的  $^{210}\text{Pb}$  主要是由  $^{226}\text{Ra}$  衰变提供的, 由 20 个结核中有 18 个  $R$  小于 1, 与  $^{226}\text{Ra}$  一致, 表明上述  $^{210}\text{Pb}$  来源的分析是符合实际的。

为此, 我们提出以多金属结核中  $^{226}\text{Ra}$  ( $^{210}\text{Pb}$ ) 的计数率比  $R$  值作为区分结核顶、底侧的判据,  $^{226}\text{Ra}$  ( $^{210}\text{Pb}$ ) 计数率高的作为底侧, 计数率低的为顶侧。这是判断结核顶、底侧的全新方法, 该法快速、简便、准确, 避免肉眼观察的主观误差, 为涉及结核顶、底侧的相关研究奠定了良好的基础。

#### 4.4 由 $^{230}\text{Th}$ 的计数率比( $R$ ) 推测多金属结核的滚动情况

图 1 给出所测全部样品在 60~70 keV 能区的  $\gamma$  能谱, 图中样品编号后的顶或底表示样品顶侧或底侧面对探测器收集的能谱。

综合分析图 1 和表 3, 可以发现, 不同结核其顶侧和底侧  $^{230}\text{Th}$  67.7 keV  $\gamma$  射线峰计数率相差很大, 大致可分为表 5 所列的 3 种情况。

表 5 各结核  $^{230}\text{Th}$  的  $R$  值

$R > 1$ (1.88~ $\geq 4.82$ )	结核	97-1	97-2	97-7A	97-7B	94-8A	94-8B	94-8C	97-9D	97-9E
	$R$ 值	4.66	2.74		2.25	4.82	3.02	2.93	3.05	1.88
$R \approx 1$ (0.905~1.37)	结核	90-4	5A	5B	94-6A	94-6B	97-7C	97-7D	97-9A	97-9C
	$R$ 值	0.931	1.29	0.916	1.37	1.34	0.946	0.905	1.06	1.25
$R < 1$ (0.395~0.579)	结核	97-3	97-9B							
	$R$ 值	0.579	0.395							



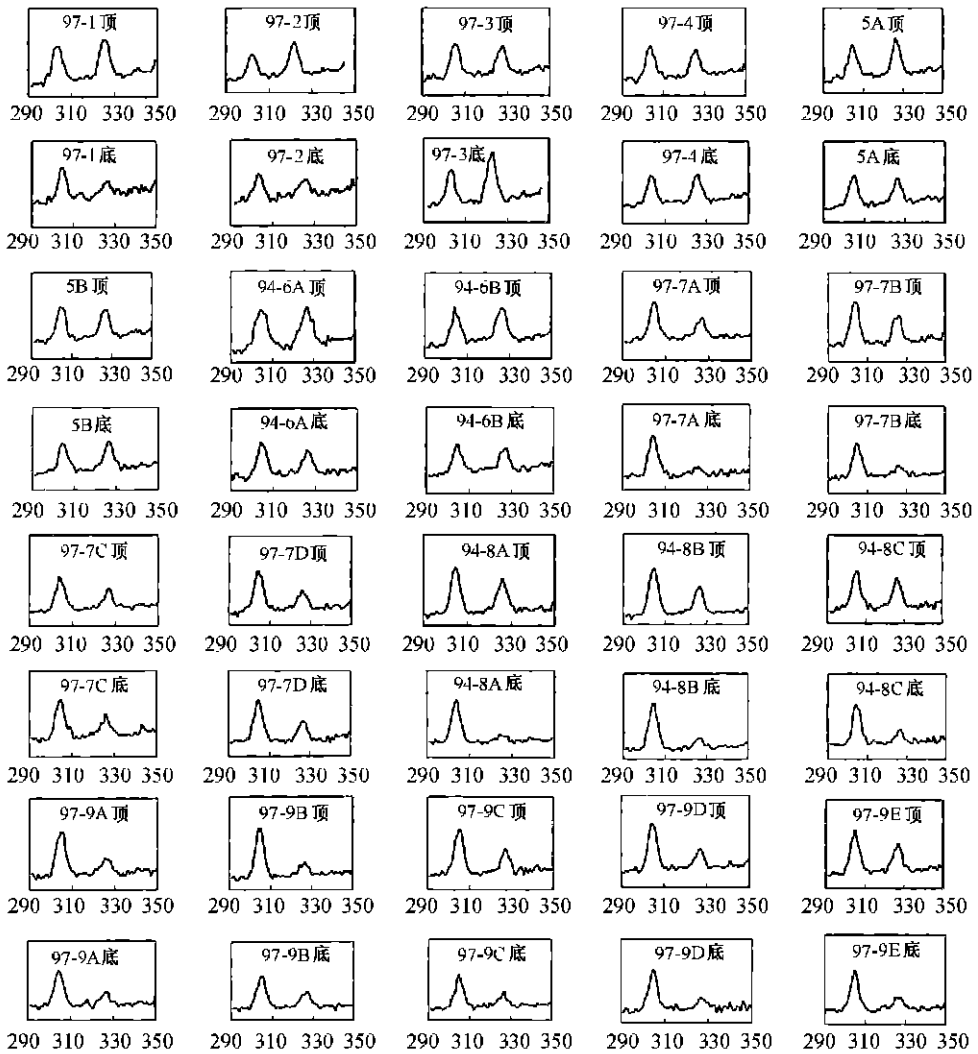


图1 各样品 60~70 keV 能区的  $\gamma$  谱

横坐标为道址, 峰高正比于样品中的核素含量. 左边一个峰的能量为 63.3 keV, 是由 $^{238}\text{U}$ 子体 $^{234}\text{Th}$ 衰变发出的; 右边一个峰的能量为 67.7 keV, 是由 $^{230}\text{Th}$ 衰变发出的

在多金属结核生长速率的研究中, 人们提出多金属结核中的 $^{230}\text{Th}$ 和 $^{231}\text{Pa}$ 主要来自于上覆海水<sup>[3]</sup>, 即与海水接触的顶侧富集 $^{230}\text{Th}$ 和 $^{231}\text{Pa}$ . 在此基础上, 发展了基于 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ 和 $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ 的多金属结核滚动或翻转(turnover)时间测定法, 并实测了一些海域多金属结核的滚动时间<sup>[1,3,6]</sup>, 以阐释多金属结核为何能稳定地处于沉积物—海水界面而不被“沉积物雨”所掩埋. 鉴于 $^{230}\text{Th}$ 与多金属结核滚动的这种联系, 由不破坏 $\gamma$ 谱分析所得出的 $^{230}\text{Th}$ 的 $R$ 值同样能够提供结核滚动的相关信息. 当 $R$ 大于1时, 结核顶侧的 $^{230}\text{Th}$ 计数率比底侧大的多, 意味着结核的滚动时间颇长, 即该结核底侧离开它最后接触海水以来已经历了比 $^{230}\text{Th}$ 半衰期( $7.52 \times 10^4$  a)长得多的时间, 因而底侧的 $^{230}\text{Th}$ 大部分衰变掉了, 与此同时, 顶侧的 $^{230}\text{Th}$ 不断积累, 底

消顶长, 导致顶、底侧计数率的悬殊差别;  $R$  约等于 1, 意味着结核的滚动时间与  $^{230}\text{Th}$  半衰期相近, 更确切地说, 该结核的顶侧最后与沉积物接触以来所经历的时间约与  $^{230}\text{Th}$  的半衰期相当, 因而伴随着底侧  $^{230}\text{Th}$  相当部分的衰变, 顶侧的  $^{230}\text{Th}$  也有相当数量的积累;  $R$  小于 1, 表明该结核滚动时间甚短, 亦即采样时其顶侧与海水接触时间还很短, 因而顶侧积累的  $^{230}\text{Th}$  还不多, 而底侧原先处于与海水接触的状态, 由于它从顶侧翻转为底侧的时间还不长(小于  $^{230}\text{Th}$  半衰期), 其中的  $^{230}\text{Th}$  大多未衰变, 导致  $R$  小于 1.

## 5 结语

对 20 个东太平洋多金属结核样品进行不破坏  $\gamma$  能谱分析, 获得以下主要结果:

- (1) 每个结核中均可探测到  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{227}\text{Ac}$ (或  $^{231}\text{Pa}$ ),  $^{40}\text{K}$ . 未探测到人类活动输入到海洋的人工放射性核素.
- (2) 多金属结核中各核素的计数率与结核大致体积成正比.
- (3) 提出一种基于  $^{226}\text{Ra}$ ( $^{210}\text{Pb}$ ) 的计数率比  $R$  判断结核顶、底侧的新方法,  $^{226}\text{Ra}$ ( $^{210}\text{Pb}$ ) 计数率高的为底侧, 低的为顶侧, 该法快速、简便、准确.
- (4) 根据结核中  $^{230}\text{Th}$  计数率比  $R$  的大小, 分析了结核的滚动情况,  $R$  大于 1, 其滚动时间比  $^{230}\text{Th}$  半衰期长得多;  $R$  约等于 1 其滚动时间与  $^{230}\text{Th}$  半衰期相当;  $R$  小于 1 其滚动时间短于  $^{230}\text{Th}$  的半衰期.

衷心感谢国家海洋局第二海洋研究所陈建林研究员对本研究的鼎力支持和帮助.

## 参考文献:

- [1] 黄奕普, 罗尚德, 施文远, 等. 深海锰结核的放射化学研究[J]. 海洋学报, 1987, 9(1): 36~ 44.
- [2] 夏 明, 张承蕙. 我国南海海盆一块锰壳层的生长速率及某些地球化学特征[J]. 沉积学报, 1983, 1(2): 131~ 142.
- [3] KU T L, BROCKER W S. Radiochemical studies on manganese nodules of deep-sea origin[J]. Deep-Sea Res, 1969, 16: 625~ 637.
- [4] HUH C A, KU T L. Radiochemical observations on manganese nodules from three sedimentary environments in the North Pacific[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1984, 48: 951~ 963.
- [5] KRISHMASWAMI S, MANGINI A, THOMAS J H, et al.  $^{10}\text{Be}$  and Th isotopes in manganese nodules and adjacent sediments: nodule growth, histories and nuclide behavior[J]. Earth Planet Sci Lett, 1982, 59: 217~ 234.
- [6] KRISHMASWAMI S, COCHRAN J K. Uranium and thorium series nuclides in oriented ferromanganese nodules: growth rates, turnover times, and nuclides behavior[J]. Earth Planet Sci Lett, 1978, 40: 45~ 62.
- [7] PIPER D Z, WILLIAMSON M E. Regional and depth variations in the elemental and mineralogical composition of ferromanganese nodules from the pelagic environment of Pacific Ocean[J]. Mar Geol, 1977, 23: 285~ 303.
- [8] 罗尚德, 王 蕾, 黄奕普. 深海锰结核中元素的扩散及深度分布特征研究[J]. 海洋学报, 1989, 11(1): 42~ 48.
- [9] EBBING J H J, Van der Borg K, De JONG A F M, et al. Continuous surface dwelling of manganese nodules on a hill on the Madeira Abyssal Plain during abrupt sedimentation changes[J]. Marine Geology, 1991, 98: 73~ 82.
- [10] 约翰 L 梅罗. 海洋矿物资源[M]. 马超英, 孙 英, 黄文盛等译. 北京: 地质出版社, 1980.
- [11] YOKOYAMA Y, NGUYEN H V. 应用高分辨  $\gamma$  能谱法直接和不破坏试样地测量沉积物、锰结核和珊瑚的年龄[A]. 戈德堡, 堀部纯男, 猿桥胜子. 同位素海洋化学[M]. 黄奕普, 施文远, 邹汉阳等译. 北京: 海洋出版社, 1990. 165~ 183.
- [12] 苏 琼, 钟志兆, 高亚民. 低本底反康普顿高纯锗  $\gamma$  谱仪[J]. 核电子学与探测技术, 1988, 8(5): 257.
- [13] 刘广山, 黄奕普. 海洋沉积物  $\gamma$  射线质量衰减系数[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1999, 38(3): 441~ 447.

# Non-destructive $\gamma$ spectrum analysis of polymetallic nodules from the eastern Pacific

LIU Guang-shan<sup>1</sup>, HUANG Yipu<sup>1</sup>, CAI Yihua<sup>1</sup>, CHEN Min<sup>1</sup>

(1. Department of Oceanography, Institute of Subtropical Oceanography, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Non-destructive  $\gamma$  spectrum analyses of 20 polymetallic nodules from the eastern Pacific are carried out. Numerous nuclides, such as  $^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{227}\text{Ac}$  (or  $^{231}\text{Pa}$ ) and  $^{40}\text{K}$  are detected. The count rates of the nuclide when top or bottom side of nodules facing detector are measured and the ratio  $R$  of the count rates of nuclides in the top and the bottom sides are obtained. From counts and ratios, some useful information relating to the growth and movement of the nodules, the source of nuclide and relationship between those and environment can be gotten. A new method for clear distinction between the top and bottom sides of the nodule based on the  $R$  value of  $^{226}\text{Ra}$  or  $^{210}\text{Pb}$  is developed. In addition, one can infer the turnover of nodules according to the  $R$  value of  $^{230}\text{Th}$ .

**Key words:** the eastern Pacific; polymetallic nodule; radionuclide;  $\gamma$ -spectrometry