

青岛市 ^7Be , ^{210}Pb 和 ^{210}Po 大气沉降通量的测定

易 勇¹, 白 洁², 刘广山¹, 杨伟锋¹, 易齐涛², 黄奕普¹, 陈洪涛³

(1. 厦门大学 海洋与环境学院, 福建 厦门 361005; 2. 中国海洋大学 海洋生态环境实验室, 山东 青岛 266003; 3. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266003)

摘要: 运用本实验室建立的大气沉降中 ^7Be , ^{210}Pb 的 γ 谱分析方法和 ^{210}Po 的 α 谱分析方法, 测定了青岛大气沉降通量。结果表明, 青岛市 2002 年 4~11 月大气沉降的 ^7Be 和 ^{210}Pb 通量平均为 1.67 和 0.32 Bq/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$); 2004 年 5~9 月 ^7Be , ^{210}Pb 和 ^{210}Po 通量平均值为 2.15, 0.51 和 0.083 Bq/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$)。

关键词: 大气沉降; ^7Be ; ^{210}Pb ; ^{210}Po ; 青岛

中图分类号: P734 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2005)12-0020-05

^7Be 的半衰期为 54.3 d, 是宇宙射线轰击平流层和上对流层大气中的氮和氧发生散裂反应产生的。 ^{210}Pb 的半衰期为 22.3 a, 大气中的 ^{210}Pb 是由地球表面的土壤和水体逸出的 ^{222}Rn 衰变产生的, ^{210}Po 半衰期为 138 d, 大气中的 ^{210}Po 是由 ^{210}Pb 经 ^{210}Bi 衰变产生的。大气中的 ^7Be , ^{210}Pb 和 ^{210}Po 3 种核素通过干、湿沉降于陆地地表和进入海洋。

^7Be , ^{210}Pb 和 ^{210}Po 均是颗粒活性核素, 可用来研究海洋颗粒物的清除和输运。由于 3 种核素来自大气, 所以可以用来研究上层海洋与大气的交换。

国外对 ^7Be 和 ^{210}Pb 大气沉降通量进行了较多的研究^[1~9], 国内有关这方面的报道还很少, 钱江初等^[10] 利用土壤中 ^{210}Pb 的分布计算了东海附近大气 ^{210}Pb 的沉降通量。贾成霞等^[11] 研究了厦门地区 ^7Be 和 ^{210}Pb 的大气沉降通量。至今对于 ^{210}Po 的报道大都是关于大气中的 ^{210}Po 的浓度。

作者用 HPGe γ 谱方法测定大气沉降中的 ^7Be 和 ^{210}Pb , 用低本底 α 谱测定 ^{210}Po ; 推演了从谱数据收集时样品中的核素活度计算采样时样品中的核素活度和大气沉降通量的计算公式。测定了青岛市区大气沉降的 ^7Be , ^{210}Pb 和 ^{210}Po 通量, 意欲为利用这些核素进行海洋学研究提供参数。

1 方法

1.1 仪器设备

(1) γ 谱仪: 美国 Ortec 公司生产, 探测器为 GMX45P-S 型。对 ^{60}Co 点源 1332 keV γ 射线峰分辨

率、相对效率和峰康比分别为 2.0 keV, 45% 和 60:1。系统使用 NLC411 型铅室, 10~1934 keV 能区积分本底计数率为 2.64 s^{-1} 。用 Mastro-32 谱分析软件对谱数据进行分析。(2) 低本底 α 谱仪: 美国 Ortec 公司生产, 为 OrtecTM PC 集成 α 谱学系统。 ^{241}Am 点源距离大于探测器直径时分辨率好于 20 keV, 源探测器距离小于 10 mm 时效率大于 25%, 积分本底计数率小于 1 h^{-1} 。(3) 电动调速搅拌器: 上海司乐仪器有限公司生产的 85-2 型恒温磁力搅拌器。(4) 电动离心机: 上海安亭科学仪器厂生产的 TDL-40B 型台式离心机。

1.2 化学试剂

(1) ^{209}Po 标准溶液: 为 4 mol/dm^3 的 HNO_3 溶液, ^{209}Po 的比活度为 0.15 Bq/ dm^3 。(2) 三氯化铁溶液: Fe^{3+} 质量浓度为 25 mg/dm^3 。由 12.1 g 分析纯 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 mol/dm^3 的盐酸, 100 dm^3 定容。(3) 盐酸羟胺: 20%, 称取 20 g 分析纯盐酸羟胺溶于水中, 100 dm^3 定容。(4) 柠檬酸钠: 20%, 称取 20 g 分析纯柠檬酸钠溶于水中, 100 dm^3 定容。(5) NaOH

收稿日期: 2005-03-08; 修回日期: 2005-04-15

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (40036010); 中国海洋大学海洋生态环境重点实验室开放基金资助项目

作者简介: 易勇 (1979-), 男, 湖北荆州人, 硕士研究生, 研究方向: 同位素海洋学, E-mail: codfish11@163.net; 刘广山, 通讯作者, 电话: 13599521120, E-mail: lgshan@public.xm.fj.cn

溶液:浓度为 16.7 mol/dm^3 。由 166.7 g 分析纯 NaOH 溶于水, 250 dm^3 定容。(6) HCl (1:1): 250 dm^3 分析纯浓盐酸加到 250 dm^3 水中, 500 dm^3 定容。(7) 浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 分析纯。(8) 抗坏血酸: 分析纯。(9) 去离子水。

1.3 样品的采集

本文研究青岛 ^7Be , ^{210}Pb 和 ^{210}Po 的大气沉降通量。样品用塑料箱收集, 采样箱放置在中国海洋大学环境工程学院楼顶 ($36^\circ 03' 45.5'' \text{N}$, $120^\circ 19' 55.8'' \text{E}$)。样品采集周期——持续时间为 1 个月。

在每个采样周期结束时, 如果采样箱中有水, 将水样转移到干净的塑料桶中, 然后用 0.2 mol/dm^3 稀盐酸清洗箱壁及底部残渣, 最后用蒸馏水清洗, 并将洗液一并转移到桶内。如果采样箱中只有干沉降, 则依次用 0.2 mol/dm^3 的稀盐酸和蒸馏水清洗箱壁及底部, 将洗液全部转移到桶中, 用稀盐酸调节 pH 小于 2, 按每升样品 20 mg Fe^{3+} 的量加入 FeCl_3 溶液, 搅拌均匀, 放置过夜。缓慢加入浓氨水, 调节 pH 约为 8.5, 快速搅拌 3 min, 慢搅 15 min, 放置 12 h 以上。虹吸弃去上层清液, 将沉淀转入塑料瓶封装运回厦门实验室。在实验室向样品中加入 ^{209}Po 示踪剂, 先用 γ 谱仪测量样品。然后将样品转入离心管中, 2000 r/min 离心 10 min, 弃去上层清液。沉淀作为测量 ^{210}Po 的 α 谱的样品待进一步处理。

1.4 ^7Be 和 ^{210}Pb 的 γ 谱测量

用 HPGe γ 谱仪测量 ^7Be 和 ^{210}Pb 。测量时将样品放在直径 75 mm, 高度 50 mm 的圆塑料样品盒中, 直接放置在探测器端帽上收集谱数据。 ^7Be 和 ^{210}Pb 衰变各放出 1 条 γ 射线, 能量和分支比分别为 477.6 (10.34%) 和 46.5 (4.0%)。谱数据收集过程中观察感兴趣 γ 射线峰面积, 要求峰面积误差在 10% 以下。按文献[12]方法进行样品测量条件的效率刻度和活度计算。 γ 谱仪的谱分析软件能自动分析得到样品中的核素活度。

1.5 ^{210}Po 的 α 谱测定

将上述 γ 谱测量过的样品转移到聚四氟乙烯烧杯中, 滴加 1:1 的浓盐酸和浓硝酸 (约 10 dm^3), 用电热板加热, 使沉淀全部溶解。样品冷却后用浓氨水调 pH 小于 2, 加抗坏血酸至溶液颜色变清。然后加入 20% 的盐酸羟胺和 2 dm^3 , 20% 的柠檬酸钠 2 dm^3 。用氨水或浓盐酸将溶液的 pH 值调至 2.5, 然后稀释

到 50 dm^3 , 并将其转移到电沉积槽。取银片放入磁搅拌转子, 放入样品溶液, 电磁搅拌作用下自镀 180 min。之后用超纯水洗涤银片, 晾干, 用 α 能谱仪测定 ^{210}Po 。

1.6 采样结束时样品中的 ^{210}Po 的活度

由于样品处理过程的延迟, 青岛的样品要运回厦门测量, 或是由于仪器紧张使得样品收集结束后不能立即测量。谱数据收集时测定得到的样品中的核素活度已经过衰变校正。 ^7Be 和 ^{210}Pb 的校正较简单, ^{210}Po 是 ^{210}Pb 的衰变子体, ^{210}Po 的衰变校正必须考虑 ^{210}Pb 的影响。 ^{210}Pb 经 ^{210}Bi 衰变至 ^{210}Po , ^{210}Bi 半衰期 5 d, 每个样品采样时间远比 ^{210}Bi 的半衰期长得多, 可以认为 ^{210}Bi 与 ^{210}Pb 是衰变平衡的, ^{210}Po 与 ^{210}Pb 构成两级衰变。设采样结束时的样品中 ^{210}Pb 和 ^{210}Po 的活度为 A_1 和 A_2 , 根据衰变动力学方程可以得到采样结束后样品中 ^{210}Po 的活度与样品谱峰面积之间的关系为:

$$A_2 = A_3 \frac{N_2}{N_3} e^{\lambda_2(t_2+t_3)} - \frac{\lambda_2 A_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-(\lambda_1 - \lambda_2)t_2} - 1) \quad (1)$$

式(1)中, A_3 是实验中加入的 ^{209}Po 示踪剂活度, N_2 是样品谱中的 ^{210}Po 净峰面积, N_3 是 ^{209}Po 的净峰面积, t_2 是采样结束到 ^{210}Po 自沉积制源时的时间间隔, t_3 是从自沉积制源到谱数据收集时间间隔, λ_1 , λ_2 分别是 ^{210}Pb 和 ^{210}Po 的衰变常数。

1.7 沉降通量计算方法

γ 谱方法测量样品中的 ^7Be 和 ^{210}Pb , 按文献[11]方法计算沉降通量。对于 ^{210}Po , 利用级连衰变关系可以得到沉积通量 I_2 计算公式为:

$$I_2 = \frac{\lambda_2}{S(1 - e^{-\lambda_2 t_1})} \cdot \left[A_2 - \frac{SI_1}{\lambda_1} (1 - e^{-\lambda_1 t_1}) - \frac{\lambda_2 SI_1}{\lambda_1(\lambda_2 - \lambda_1)} (e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_1 t_1}) \right] \quad (2)$$

式(2)中, t_1 是采样持续时间, S 是采样箱口面积 (m^2)。

2 青岛 ^7Be , ^{210}Pb 和 ^{210}Po 的大气沉降通量

于 2002 年 9~11 月, 2004 年 5~9 月在青岛采集了大气沉降样品。2002 年采集的大气沉降样品只测定了 ^7Be 和 ^{210}Pb , 2004 年采集的样品测定了 ^7Be , ^{210}Pb 和 ^{210}Po 。表 1 是 3 种核素沉降通量的测定结果。

表 1 青岛 ⁷Be, ²¹⁰Pb 和 ²¹⁰Po 的大气沉降通量

Tab. 1 Atmospheric depositional fluxes of ⁷Be, ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in Qingdao

采样日期 (年-月-日)	沉降通量[Bq/(m ² · d)]			⁷ Be/ ²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po/ ²¹⁰ Pb
	⁷ Be	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po		
2002-04-25~ 2002-07-01	1. 54±0. 21	0. 27±0. 03		5. 68	
2002-07-01~ 2002-08-03	2. 97 ±0. 41	0. 37 ±0. 05		8. 08	
2002-08-03~ 2002-09-02	1. 58 ±0. 23	0. 43 ±0. 06		3. 70	
2002-09-02~ 2002-09-30	1. 23 ±0. 17	0. 28 ±0. 04		4. 46	
2002-09-30~ 2002-11-04	1. 02 ±0. 15	0. 25 ±0. 03		4. 08	
范围值	1. 02~ 2. 97	0. 25~ 0. 43		3. 70~ 8. 08	
平均值	1. 67	0. 32		5. 20	
2004-05-01~ 2004-05-31	2. 16±0. 06	0. 68±0. 08	0. 027 ±0. 013	3. 16	0. 040
2004-06-01~ 2004-06-30	2. 20±0. 06	0. 33±0. 08	0. 187±0. 054	6. 62	0. 567
2004-07-01~ 2004-07-31	2. 25±0. 07	0. 49±0. 03	0. 109±0. 010	4. 59	0. 222
2004-08-01~ 2004-08-31	2. 60±0. 07	0. 63±0. 05	0. 036±0. 006	4. 09	0. 057
2004-09-01~ 2004-09-30	1. 54±0. 06	0. 41±0. 09	0. 056±0. 013	3. 73	0. 136
范围值	1. 54~ 2. 60	0. 33~ 0. 68	0. 027~ 0. 187	3. 16~ 6. 62	0. 057~ 0. 567
平均值	2. 15	0. 51	0. 083	4. 44	0. 204

结果给出青岛地区 2002 年 4~ 11 月间⁷Be 的沉降通量为 1. 02~ 2. 97 Bq/(m² · d), 平均为 1. 67 Bq/(m² · d); ²¹⁰Pb 的沉降通量为 0. 25~ 0. 43 Bq/(m² · d), 平均为 0. 32 Bq/(m² · d); ⁷Be 和²¹⁰Pb 通量的比值为 3. 70~ 8. 08, 平均为 5. 20。2004 年 5~ 9 月,⁷Be 的沉降通量为 1. 54~ 2. 60 Bq/(m² · d), 平均为 2. 15 Bq/(m² · d); ²¹⁰Pb 的沉降通量为 0. 33~ 0. 68 Bq/(m² · d), 平均为 0. 51 Bq/(m² · d); ²¹⁰Po 沉降通量为 0. 027~ 0. 187 Bq/(m² · d), 平均为 0. 083 Bq/(m² · d); ⁷Be 和²¹⁰Pb 通量的比值为 3. 16~ 6. 62, 平均为 4. 44。²¹⁰Po 和²¹⁰Pb 通量的比值为 0. 057~

0. 567, 平均为 0. 204。

表 2 列出一些地区⁷Be 和²¹⁰Pb 的大气沉降通量, 原文以其它单位表示的已换算为 Bq/(m² · d)。表中最后一行是表中所列数据的算术平均值。从表中可以看出, 青岛地区⁷Be 的大气沉降通量平均值低于 Yong 和 Silker 给出的全球平均值^[1], 更低于表中数据的算术平均值。²¹⁰Pb 的平均通量高于 Rama 给出的全球平均值, 但与表中数据的算术平均值非常接近。还未见到有关²¹⁰Po 沉降通量的报道, 大部分文献研究的是大气中²¹⁰Po 的浓度, 所以表中仅列出作者测定的青岛²¹⁰Po 大气沉降通量。

表 2 一些地区 ⁷Be, ²¹⁰Pb 和 ²¹⁰Po 的大气沉降通量

Tab. 2 Atmospheric depositional fluxes of ⁷Be, ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in some areas

研究地区	采样站位	采样时间 (年 月)	沉降通量[Bq/(m ² · d)]			参考文献
			⁷ Be	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	
全球平均值			2. 8			[1]
				0. 18		[13]
College station	30°35' N	1990	5. 6	0. 36		[14]
		1991	6. 9	0. 62		
New Haven, CT	41°13' N	1977-03~ 1978-02	10. 4	0. 55		[3]
Bermuda	33°33' N	1977-09~ 1978-08	7. 8	0. 32		[3]
Norfolk, VA	36°35' N 76°38' W	1983	5. 5	0. 36		[15]
		1984	5. 9	0. 39		
Galveston, TX	29°38' N	1990	5. 5	0. 31		[14]
		1991	10. 6	0. 78		

表 2 续表

研究地区	采样站位		采样时间 (年 月)	沉降通量[Bq/(m ² • d)]			参考文献
				⁷ Be	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	
Groningen, Netherlands	53°11' N	6°35' E	1987~ 1994		0. 19		[16]
Stillpond, Maryland	39°31' N	76°31' W	1995-09~ 1996-08	5. 5	0. 36		[17]
赤道太平洋和大西洋	10°S	10°E		2. 3			[1]
Lake Constance			1993-03~ 1993-12	6. 2	0. 3		[18]
Zurich Lake, Switzerland			1984~ 1987	7. 3	0. 38		[19]
Oak Ridge, TN	35°38' N	84°17' W	1982-09~ 1984-10	5. 6	0. 48		[15]
中国东海沿岸	29°05' N	121°34' E			0. 94		[10]
Morehead City, NC	34°37' N	76°33' W		7. 1			[20]
厦门地区	24°26' N	118°33' E	2001-08~ 2003-02	1. 73	0. 51		[11]
青岛地区			2002-04~ 2002-11	1. 67	0. 32		本文
青岛地区			2004-05~ 2004-11	2. 15	0. 51	0. 083	本文
范围值				1. 67~ 10. 6	0. 18~ 0. 94		
平均值				5. 59	0. 44		

3 结语

测定了青岛大气沉降的⁷Be, ²¹⁰Pb 和²¹⁰Po 通量, 结果得出青岛 2002 年 4~ 11 月大气沉降的⁷Be 和²¹⁰Pb 通量平均为 1. 67 和 0. 32 Bq/(m²• d); 2004 年 5~ 9 月⁷Be, ²¹⁰Pb 和²¹⁰Po 通量平均值为 2. 15, 0. 51 和 0. 083 Bq/(m²• d)。

参考文献:

[1] Yong J A, Silker W B. Aerosol deposition velocities on the Pacific and Atlantic oceans calculated from ⁷Be measurements[J]. **Earth and Planetary Science Letters**, 1980, 50: 92-104.

[2] Silker W B. Beryllium-7 and fission products in the GE- OSECS water column and applications of their oceanic distribution[J]. **Earth and Planetary Science Letters**, 1972, 16: 131-137.

[3] Turekian K K, Benninger L K, Dion E P. ⁷Be and ²¹⁰Pb total deposition fluxes at New Haven, Connecticut and at Bermuda[J]. **Journal of Geophysical Research**, 1983, **88**(C9): 5 411-5 415.

[4] Moore H E, Poet S E, Martell E A. Vertical profiles of ²²²Rn and its long-lived daughters over the eastern Pacific [J]. **Environmental Science & Technology**, 1977, 11: 1 207-1 210.

[5] Turekian K K, Nozaki Y, Benninger L K. Geochemistry of atmospheric radon and radon products[J]. **Annual Review of Earth and Planetary Science**, 1977, 5: 227-255.

[6] Carpenter R, Bennett J T, Peterson M L. ²¹⁰Pb activities in and fluxes to sediments of the Washington continental slope and shelf[J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1981, 45: 1 155-1 172.

[7] Poet S E, Moore H E, Martell E A. ²¹⁰Pb, ²¹⁰Bi, and ²¹⁰Po in the atmosphere: Accurate measurement and

application to aerosol residence time determination [J]. **Journal of Geophysical Research**, 1972, 77: 6 515-6 527.

[8] Balkanski Y J, Jacob D J, Gardner G M, *et al.* Transport and residence times of troposphere aerosols inferred from a global three-dimensional simulation of ²¹⁰Pb[J]. **Journal of Geophysical Research**, 1993, 98: 20 573-20 586.

[9] Hussain N, Church T M, Veron A J, *et al.* Radon daughter disequilibria and lead systematics in the western North Atlantic[J]. **Journal of Geophysical Research**, 1998, 103: 16 059-16 071.

[10] 钱江初, 王星福, 徐征宇. 东海附近大气中²¹⁰Pb 沉降通量[J]. **东海海洋**, 1986, **4**(1): 27-33.

[11] 贾成霞, 刘广山, 杨伟锋, 等. 厦门地区⁷Be 和²¹⁰Pb 的大气沉降通量[J]. **厦门大学学报(自然科学版)**, 2003, **42**(3): 352-357.

[12] 刘广山, 陈敏, 黄奕普, 等. 沉积物岩心放射性核素的 γ 谱测定[J]. **厦门大学学报(自然科学版)**, 2001, **40**(3): 669-674.

[13] Rama K M, Goldberg E D. Lead-210 in natural waters[J]. **Science**, 1961, 134: 98-99.

[14] Baskaran M, Coleman C H, Santachi P H. Atmospheric depositional fluxes of ⁷Be and ²¹⁰Pb in Galveston and College Station, Texas[J]. **Journal of Geophysical Research**, 1993, 98: 20 555-20 571.

[15] Olsen C R, Larsen I L, Lowry P D, *et al.* Atmospheric fluxes and marsh-soil inventories of ⁷Be and ²¹⁰Pb[J]. **Journal of Geophysical Research**, 1985, 90: 10 487-10 495.

[16] Beks J P, Eisma D, Plicht J. A record of atmospheric ²¹⁰Pb deposition in the Netherlands[J]. **The Science of the Total Environment**, 1998, 222: 35-44.

[17] Kim G, Hussain N, Scudlark J R, *et al.* Factors influencing the atmospheric depositional fluxes of sta-

- ble Pb, ^{210}Pb and ^7Be into Chesapeake Bay[J]. **Journal of Atmospheric Chemistry**, 2000, 36: 65-79.
- [18] Vogler S, Jung M, Mangini A. Scavenging of ^{234}Th and ^7Be in Lake Constance[J]. **Limnology and Oceanography**, 1996, 41: 1 384-1 393.
- [19] Schuler C, Wieland E, Santschi P H, *et al.* A multi-tracer study of radionuclides in Lake Zurich, Switzerland
1. Comparison of atmospheric and sedimentary fluxes of ^7Be , ^{10}Be , ^{210}Pb , ^{210}Po and ^{137}Cs [J]. **Journal of Geophysical Research**, 1991, 96: 17 051-17 065.
- [20] Canuel E A, Martens C S, Benninger L K. Seasonal variations in ^7Be activity in the sediments of Cape Lookout Bight, North Carolina[J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1990, 54: 237-245.

Measurements of atmospheric deposition fluxes of ^7Be , ^{210}Pb and ^{210}Po

YI Yong¹, BAI Jie², LIU Guang-shan¹, YANG Wei-feng¹, YI Qi-tao², HUANG Yi-pu¹, CHEN Hong-tao³

(1. College of Oceanography and Environmental Science Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Laboratory of Marine Ecosystem, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Received: Mar., 8, 2005

Key words: atmospheric deposition; ^7Be ; ^{210}Pb ; ^{210}Po ; Qingdao

Abstract: The measurement methods of atmospheric deposition fluxes of ^7Be , ^{210}Pb and ^{210}Po have been developed, ^7Be and ^{210}Pb are measured by γ spectroscopy, and ^{210}Po is determined using α spectroscopy. The formulas from the activities of measuring time to deposition spectroscopy have been deduced. The formulas from the activities of measuring time to deposition fluxes have been deduced, too. The atmospheric deposition fluxes of ^7Be , ^{210}Pb and ^{210}Po at Qingdao have been studies. The result shows that the average fluxes of ^7Be , ^{210}Pb are 1.67 and 0.32 Bq/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$) respectively during April to November 2002 and average fluxes of ^7Be , ^{210}Pb and ^{210}Po are 2.15, 0.51 and 0.083 Bq/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$) during May to September 2004.

(本文编辑: 刘珊珊)