

周从艳, 姜涛, 胡亦潘, 等. 海洋沉积物光释光测年中环境剂量率测量方法对比分析[J]. 海洋学报, 2023, 45(4): 121–132, doi:10.12284/hyxb2023041

Zhou Congyan, Jiang Tao, Hu Yipan, et al. Comparisons of environmental dose rate measurements for optically stimulated luminescence dating on marine sediments[J]. Haiyang Xuebao, 2023, 45(4): 121–132, doi:10.12284/hyxb2023041

海洋沉积物光释光测年中环境剂量率 测量方法对比分析

周从艳¹, 姜涛^{1*}, 胡亦潘¹, 陈康林¹, 陈泓君², 李亚琳¹, 梁晨¹, 贺泷¹

(1. 海洋地质资源湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广东 广州 510073)

摘要: 光释光测年作为一种沉积物绝对测年方法已在第四纪地质研究中得到了广泛应用, 提高光释光测年精度和准确度一直是学术界关注的热点, 长期以来人们对等效剂量测量程序和计算方法的研究十分丰富, 而对环境剂量率的研究则相对较少。本文以琼西南海域 ZBW 钻孔岩心样品为例, 利用电感耦合等离子质谱/发射光谱法 (ICP-MS/OES)、中子活化分析 (NAA)、 γ 谱仪法对海洋沉积物环境剂量率进行了对比测量。结果表明, 在部分层段 3 种方法测量的结果存在差异, 其原因为: (1) ICP-MS/OES 前处理过程中重矿物中的 U 不完全溶解; (2) ICP-MS/OES 测量结果为 U、Th、K 元素含量, 包含了部分非放射性核素含量; (3) NAA 测量用的样品量小, 存在偶然性误差, 样品中非放射性物质的稀释作用影响测量结果; (4) 样品中存在铀系不平衡现象, 结合研究区沉积环境和高纯锗 γ 谱仪测量结果进行对比分析表明, 铀系不平衡主要来源于自生铀吸收, 对环境剂量率的影响约为 11%。

关键词: 光释光; 海洋沉积物; 环境剂量率; 高纯锗 γ 谱仪; 铀系不平衡

中图分类号: P736.4⁺1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2023)04-0121-12

1 引言

自 1985 年 Huntley 等^[1]提出光释光测年技术以来, 光释光测年在仪器设备和测量技术方面都取得了较大的进展, 现已广泛应用于第四纪地质与环境、构造等领域^[2-4]。光释光测年包括两个方面, 一是测量样品在埋藏期间储存的环境辐射剂量总量, 即等效剂量 D_e ; 二是测量样品所处理藏环境的剂量率 D ^[5]。当前的光释光测年研究多聚焦于探索等效剂量测量技术的效率和提高其测量精度^[6-14], 而对环境剂量率的研究则相对较少, 但环境剂量率显然也是影响释光年代准确性的关键因素之一。环境剂量率指埋藏的矿物颗粒在一定时间内接受的本身及周围沉积物中的

环境辐射量^[2], 即阿尔法粒子 (α)、贝塔粒子 (β)、伽马射线 (γ) 和宇宙射线辐射, 前 3 种辐射主要来源于环境中的天然放射性核素 U、Th、K。目前实验室测定环境剂量率一般是通过间接测量样品中放射性核素含量, 再对其他影响因素 (粒径、含水率) 进行校正后计算^[15-16]。

环境剂量率的测量误差主要来自两方面: 一是不同的放射性核素转换因子^[16-17]和剂量率衰减因子^[18-19], 但这些参数差异所导致的环境剂量率的变化甚微; 二是不同的测量方法, 常用的方法有 γ 谱仪法、电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS)、中子活化分析 (NAA)、原子光谱法、X 射线荧光 (XRF)、厚源 α/β 计数等^[16, 20]。2000–2009 年间, 环境剂量率测量方法主要为 γ 谱仪

收稿日期: 2022-10-11; 修订日期: 2022-11-07。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (41976073)。

作者简介: 周从艳 (1998—), 女, 湖北省襄阳市人, 研究方向为海洋沉积物释光年代学。E-mail: 1792385510@qq.com

* 通信作者: 姜涛 (1979—), 男, 教授, 主要从事海洋地质与资源等方面的研究。E-mail: taojiang@cug.edu.cn

法、NAA 以及厚源 α/β 计数器法。2010 年以来,化学测试法电感耦合等离子质谱/发射光谱法(ICP-MS/OES)的使用逐渐增多,厚源 α/β 计数器的使用由于标定复杂而逐渐减少。现今, γ 谱仪是使用最广泛的一种放射性核素分析方法,其次是 NAA 和 ICP-MS/OES(图 1)。由于样品沉积环境以及仪器测试原理和过程的不同,利用不同方法测量环境剂量率可能会产生差异,如 Chen 等^[21]利用 ICP-MS、XRF 和高分辨率 γ 谱仪进行对比测量表明,与 γ 谱仪法相比,化学测试法 ICP-MS/OES 有低估的趋势。Murray 等^[22]利用 γ 谱仪法、NAA、ICP-MS、XRF、厚源 α 计数器等方法进行了对比测量,表明样品溶解过程中氟化物的沉淀会导致 NAA 和 ICP-MS 对 Th 含量的严重低估。Jankowski 等^[23]使用 5 种独立的环境剂量率测量方法进行对比表明重矿物中 U 的不完全溶解会影响 ICP-MS/OES 的结果。这些研究多以应用为主,利用不同方法进行对比测量并讨论其在不同环境中适用性的研究则相对较少。

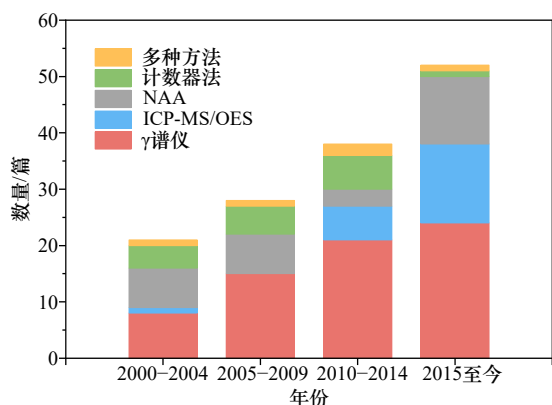


图 1 2000 年以来国内外海洋沉积物环境剂量率测量方法统计

Fig. 1 Statistics of environmental dose rate measurements for marine sediments in the world since 2000

在海洋环境中,沉积过程较为复杂,放射性核素含量会受周围特殊环境的影响^[24],如硅藻层放射性 Th 和 K 的浓度异常^[25]、年轻沉积物表层的过量 ^{210}Pb 随深度的衰减^[26-29]、碳酸盐含量对 U/Th 比值的影响^[30-31]以及非放射性物质的稀释作用^[32]等,因此计算环境剂量率时需结合沉积环境进行具体分析。且由于铀系放射性核素特殊的水化学性质,海洋沉积物普遍存在铀系不平衡现象,如氡逸散现象^[33-34]、 ^{230}Th 和 ^{231}Pa 过剩^[35-36]、自生铀吸收现象^[37-38]等,这些放射性核素的过量和损失都会对环境剂量率产生不可忽视的影响,所以在计算过程中需要对样品放射性平衡状态进行评估并加以校正^[39-44]。除了测量方法外,海洋沉

积物特殊的化学性质也是影响环境剂量率准确测定的重要因素,也正是由于海洋沉积的复杂性,使得针对其环境剂量率的相关研究相较于陆地更为匮乏。因此,本次研究以 ZBW 钻孔海洋沉积物为例,利用 ICP-MS/OES、NAA、 γ 谱仪法对比测量了放射性元素 U、Th、K 含量以计算环境剂量率,进一步分析测量结果差异性并利用高纯锗 γ 谱仪对样品中铀系不平衡进行校正,以期从环境剂量率测量方面提高光释光测年精度。

2 实验方法

2.1 实验材料

本次研究的岩心材料来源于 2015 年 10 月由广州海洋地质调查局在海南岛西南海域实施的 ZBW 钻孔^[45]。ZBW 钻孔在水深 100 m 处连续取心 100.75 m(图 2),所钻遇的沉积物以黏土质粉砂为主(平均粒径为 3~200 μm)。从钻孔顶部距离海底 11 m 开始取样,取样间隔为 50 cm,共采集光释光样品 23 个,将样品表面约 2 cm 的易曝光部分取出用于测量环境剂量率。

2.2 环境剂量率测量方法及原理

2.2.1 NAA

NAA 利用中子辐照轰击待测样品,使样品中核素衰变生成放射性核素,根据衰变过程释放的特征 γ 射线的能量和强度对核素进行定量分析^[46-49]。K、U、Th 元素的活化生成核素为 ^{42}K 、 ^{239}Np 、 ^{233}Pa ,半衰期为 12.36 h、2.36 d、27.0 d,分别属于短、中、长寿命放射性核素,可在不同的衰变时间后(如 65 h、5 d、21 d)进行无干扰测定。沉积物样品的 NAA 分析在中国原子能科学研究院进行。

2.2.2 ICP-MS/OES

ICP-MS 的测试过程和原理为:将待测样品溶解后,使试样进入离子源,产生正离子并聚焦,质量分析器根据质荷比(m/e)大小对离子进行分离、筛选、计数,最终测得 U、Th 元素的含量^[50]。ICP-OES 是将样品蒸发转化为气态原子,激发产生光辐射,进而分光形成光谱,通过检测谱线的波长和强度测得 K 元素的含量^[51]。沉积物样品的 ICP-MS/OES 分析在中国核工业三所进行,仪器型号为 NexION300D 等离子体质谱仪。

2.2.3 γ 谱仪法

γ 谱仪测量原理为:不同的放射性核素经过 γ 跃迁后产生的 γ 射线能量不同,利用 γ 射线测量仪器将一定能量范围内(30~3 000 keV)的 γ 射线以记数率的形式分布在对应的分析道中,根据记数率大小计算

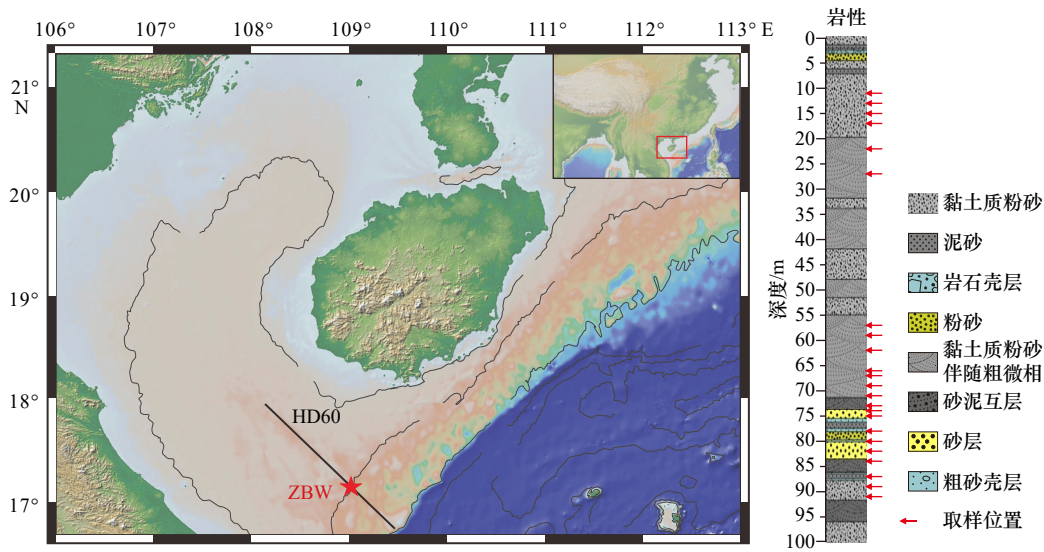


图2 ZBW 钻孔位置及光释光样品取样位置图

Fig. 2 Locations of Borehole ZBW and optically stimulated luminescence samples

放射性核素的活度或含量。本研究利用超低本底高纯锗 γ 谱仪测量 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{40}K 等放射性核素含量。高纯锗 γ 谱仪由探测器、铅屏蔽室、电子学系统、数据处理系统组成。探测器用来获得 γ 射线与晶体作用后产生的信号, 放置在铅屏蔽室内形成超低本底测量环境; 电子学系统对探测器输出的信号进行处理; 数据处理系统接收多道分析器的谱数据并处理分析, 然后计算出放射性核素比活度^[52]。高纯锗 γ 谱仪除了能测量 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{40}K 含量, 还可以测量一系列子核素的含量, 监测沉积物样品是否处于铀系平衡状态。样品的 γ 谱仪测试在中国地质大学(武汉)海洋地质资源湖北省重点实验室完成, 仪器型号为 ORTEC GWL-120-15-LB-AWT 井型高纯锗 γ 谱仪, 能量探测范围 10 keV~10 MeV, 能量分辨率峰 $1.332\text{ MeV} \leq 2.3\text{ keV}$, 铅室本底在正常放射性环境下 $50\text{ keV} \sim 2\text{ MeV}$ 范围内小于 1.5 cps, 测试依据为 GB/T 30738-2014《海洋沉积物中放射性核素的测定 γ 能谱法》、GB/T 11713-2015《高纯锗 γ 能谱分析通用方法》。

2.3 测试流程

2.3.1 γ 谱仪的标定

γ 能谱中全能峰的道址和 γ 射线能量成正比是定性分析的基础, 全能峰的净峰面积和对应能量 γ 射线与探测器发生相互作用的射线数目成正比是定量分析的基础, 利用 ^{60}Co 和 ^{152}Eu 标准点源进行能量刻度, 利用土壤离心管效率校准源进行效率刻度, 并完成仪器本底值的校正。根据高纯锗探测器 γ 射线的核素库数据, 本着尽量选择待测放射性核素和子核素分支比较大的特征能量射线以及待测放射性核素能量较

高的射线的原则, 进行了待测样品特征 γ 射线能量选择^[53-54]。用于测量待测核素的特征 γ 射线能量及其分支比如表 1 所示。

表 1 核素的特征 γ 射线能量和分支比Table 1 Characteristic γ -ray energies and branching ratios of radionuclides

特征 γ 射线能量和分支比			
测量核素		能量/keV	分支比/%
^{238}U	^{234}Th	63.3	4.8
		92.6	2.8
^{232}Th	^{228}Ac	338.3	11.3
		911.2	26.6
		969.0	16.2
^{40}K	^{40}K	1460.8	10.6

2.3.2 样品前处理及含水率测量

取 50~80 g 样品于烧杯中, 考虑到海底沉积物所处的真实沉积环境, 需测定样品的饱和含水率。样品的饱和含水率可以通过注射器法^[55]测得: 向预先称得重量的注射器中加入样品和过量的水, 并施加压力来去除多余的水分, 当注射器柱塞明显无法推进, 并且不再有多余的水排出时, 将注射器和湿样品称重获得湿重, 然后放于烘箱 40°C 条件下烘干获得干重, 根据湿重和干重计算样品饱和含水率(含水率=含水量/样品干重 $\times 100\%$)。

2.3.3 γ 能谱测量

干样置于球磨机碎样 10 min 至 200 目粉末状; 取

约 9.1 g 样品装入圆柱形聚乙烯样品管中(与标准管源的形状和体积相同),密封放置 1 个月以重新建立 ^{238}U 衰变系中由于 ^{222}Rn 逸散而受到扰动的平衡。测量时将样品管放置在高纯锗探测器顶端上收集谱数据。运行前检查探头是否有冷凝水,并确认高压为 2 300 V,测量时间为 172 800 s。测试结束后,利用中文谱分析软件(Gamma-Vision)进行谱数据平滑、寻峰及边界道确定、本底扣除及全能峰净面积求取等,进而求出放射性核素 U、Th、K 的比活度。为方便后续与另外两组数据进行对比分析,利用以下公式将比活度转化为质量浓度($\times 10^{-6}$):

$$A = \frac{dN}{dt} = N \cdot \lambda = N \cdot \frac{\ln 2}{T}, \quad (1)$$

$$N = \frac{m}{M} \cdot N_A, \quad (2)$$

$$a = \frac{A}{m_0} = \frac{1}{m_0} \cdot \frac{m}{M} \cdot N_A \cdot \frac{\ln 2}{T}, \quad (3)$$

$$a = \frac{10^{-6}}{M} \cdot N_A \cdot \frac{\ln 2}{T}, \quad (4)$$

式中, a 为比活度,单位为 Bq/g; M 为核素的相对原子质量; N_A 为阿伏伽德罗常数; T 为核素半衰期,单位为 s。

2.3.4 环境剂量率及误差计算

利用 DRAC 软件分别计算出 3 组实验样品的环境剂量率^[56],计算公式为

$$D = aD_\alpha + bD_\beta + D_\gamma + D_c, \quad (5)$$

式中, D_α 、 D_β 、 D_γ 、 D_c 分别为环境中 α 、 β 、 γ 辐射和宇宙射线提供给样品的剂量率; a 、 b 分别为 α 和 β 辐射对环境剂量率的贡献率,本研究采用的是细颗粒(4~11 μm)石英样品, $a=0.04$, $b=1$ ^[16]。具体计算过程为使用测得的放射性核素浓度和剂量率转换系数计算出 α 、 β 、 γ 剂量率^[57],在计算中忽略了铷同位素以及石英晶粒内部的放射性贡献;根据粒径范围和 α 、 β 衰减系数对 α 和 β 剂量率进行校正^[17,58];细颗粒石英利用 a 值校正 α 剂量率,然后根据饱和含水率对计算出的干剂量率进行校正,衰减系数采用 1.49(α)、1.25(β)和 1.14(γ)^[59-60]。由于沉积物岩心位于水深为 100 m 的区域,海水几乎吸收了所有宇宙射线,根据 Prescott 和 Hutton^[61]提出的方法计算出宇宙剂量率为 0。最后对校正后的 α 、 β 、 γ 剂量率求和可得样品环境剂量率。误差计算公式为

$$\left(\frac{\delta_x}{C_x}\right)^2 = \left(\frac{\delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta_2}{C_2}\right)^2, \quad (6)$$

$$\delta_x = C_x \times \sqrt{\left(\frac{\delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta_2}{C_2}\right)^2}, \quad (7)$$

式中, δ_x 为绝对误差; C_x 为含量/剂量率值; δ_x/C_x 为绝对误差。

3 环境剂量率测量结果

23 个沉积物样品的 NAA、ICP-MS/OES 和 γ 能谱分析的 U、Th、K 含量以及环境剂量率结果见表 2。

从 3 种方法测量的 U、Th、K 含量和环境剂量率结果对比可以看出(图 3,图 4),U 含量:高纯锗 γ 谱仪的测量结果大于 ICP-MS 和 NAA;Th 含量:中上部样品 ICP-MS 的测量结果相对偏大,高纯锗 γ 谱仪和 NAA 结果相差不大;K 含量:顶部和底部样品 3 种测量方法相差较小,中部样品 ICP-MS 的测量结果大于高纯锗 γ 谱仪和 NAA。从 U、Th、K 含量随深度变化曲线(图 3)可以看出,NAA 测量结果分布较为均匀(U 含量约为 $2.1 \times 10^{-6} \sim 2.7 \times 10^{-6}$,Th 含量约为 $11 \times 10^{-6} \sim 14 \times 10^{-6}$,K 含量约为 2%~2.6%),高纯锗 γ 谱仪和 ICP-MS、OES 测量结果大小分布较为离散(U 含量约为 $2.5 \times 10^{-6} \sim 5.9 \times 10^{-6}$,Th 含量约为 $7.9 \times 10^{-6} \sim 21.6 \times 10^{-6}$,K 含量约为 1.5%~2.8%)。虽然两种方法测量结果大小有差异,但含量随深度的变化曲线形态较为相似,尤其是在深部变化幅度较大的区间内,两者的环境剂量率结果相关系数约为 0.9。

环境剂量率结果(图 4)显示,NAA 与高纯锗 γ 谱仪的测量结果偏差约为 0.1%~16.4%,平均偏差为 7.2%;高纯锗 γ 谱仪与 ICP-MS/OES 的测量结果偏差约为 0.2%~16.8%,平均偏差为 8.2%;NAA 与 ICP-MS/OES 的测量结果偏差约为 3.9%~37.9%,平均偏差为 16.4%。除 89 m 深度处的样品含水率为 53.3%外,样品含水率总体为 30%~40%,整体上变化不大。

4 讨论

4.1 测量结果差异及原因

海洋中沉积环境复杂,3 种测量方法的原理和测试过程不同,这些因素共同导致了测量结果的差异。根据放射性核素浓度随深度的变化趋势,可大致分为 3 个部分:(1)深度范围在 11~27 m 层段,该层段沉积物岩性主要为泥质粉砂岩。3 种方法测试结果显示,U 含量: γ 谱仪大于 NAA 和 ICP-MS,NAA 和 ICP-MS 在误差范围相差不大;Th 含量:ICP-MS>NAA> γ 谱仪;K 含量:3 种方法相差不大。环境剂量率结果显示 3 种方法的偏差在可接受的误差范围内。(2)深度范围在 57~73 m 层段,沉积物岩性以泥质粉砂岩为主。3 种方法测试结果显示,U 含量: γ 谱仪>ICP-MS>NAA;Th 含量:ICP-MS>NAA 和 γ 谱仪,NAA 和 γ 谱仪相差不大;K 含量:ICP-OES> γ 谱仪>NAA,平均误差为 7.8%。环境剂量率结果也显示出 ICP-MS> γ 谱

表 2 实验样品的 U、Th、K 含量以及环境剂量率结果对比
 Table 2 Comparison of U, Th and K contents and environmental dose rates of experimental samples

样品号	深度/m	NAA						ICP-MS/OES						高纯锗γ谱仪											
		U含量/ 10 ⁻⁶	误差/ 10 ⁻⁶	Th含量/ 10 ⁻⁶	误差/ 10 ⁻⁶	K含量/ %	D/ (Gy·ka ⁻¹)	U含量/ 10 ⁻⁶	误差/ 10 ⁻⁶	Th含量/ 10 ⁻⁶	误差/ 10 ⁻⁶	K含量/ %	D/ (Gy·ka ⁻¹)	U含量/ 10 ⁻⁶	误差/ 10 ⁻⁶	Th含量/ 10 ⁻⁶	误差/ 10 ⁻⁶	K含量/ %	D/ (Gy·ka ⁻¹)						
ZBW-12	11	2.47	0.10	13.4	0.36	2.4	0.07	3.38	0.15	2.76	0.14	14.9	0.75	2.37	0.07	3.53	0.16	3.47	0.53	9.81	0.57	2.12	0.04	3.16	0.16
ZBW-14	13	2.3	0.09	12	0.34	2.31	0.06	3.18	0.14	2.68	0.13	14.9	0.75	2.3	0.07	3.48	0.16	3.52	0.34	10.18	0.34	2.17	0.03	3.25	0.15
ZBW-17	15	2.49	0.10	12.5	0.35	2.14	0.06	3.14	0.14	2.59	0.13	14.7	0.74	2.24	0.07	3.40	0.16	3.57	0.49	10.88	0.50	2.12	0.04	3.28	0.17
ZBW-18	17	2.49	0.10	13.3	0.36	2.32	0.06	3.38	0.15	2.57	0.13	15.1	0.76	2.43	0.07	3.61	0.17	3.05	0.42	11.03	0.47	2.24	0.04	3.29	0.16
ZBW-24	22	2.66	0.10	13	0.35	2.34	0.07	3.41	0.15	2.89	0.14	15.4	0.77	2.46	0.07	3.73	0.17	3.93	0.55	11.37	0.42	2.25	0.04	3.54	0.18
ZBW-29	27	2.63	0.10	12.6	0.35	2.22	0.06	3.04	0.14	2.75	0.14	15.1	0.76	2.31	0.07	3.30	0.15	3.26	0.33	10.61	0.51	2.10	0.04	2.96	0.14
ZBW-60	57	2.56	0.10	12.3	0.35	2.11	0.06	3.07	0.14	2.77	0.14	16.6	0.83	2.35	0.07	3.61	0.17	4.43	0.51	10.83	0.45	2.13	0.04	3.44	0.19
ZBW-62	59	2.54	0.10	11.8	0.34	2.21	0.06	2.96	0.13	2.89	0.14	17.3	0.87	2.56	0.08	3.66	0.17	3.63	0.46	12.45	0.41	2.29	0.04	3.32	0.16
ZBW-65	62	2.64	0.10	12.5	0.35	2.09	0.06	2.99	0.14	2.73	0.14	17.2	0.86	2.62	0.08	3.72	0.17	4.07	0.29	12.43	0.65	2.43	0.04	3.58	0.17
ZBW-69	66	2.48	0.10	13.6	0.36	2.59	0.07	3.53	0.15	3.03	0.15	17.7	0.89	2.67	0.08	4.02	0.19	3.76	0.47	11.20	0.66	2.39	0.04	3.53	0.17
ZBW-70	67	2.36	0.10	12.8	0.35	2.11	0.06	2.94	0.13	3.08	0.15	18.1	0.91	2.71	0.08	3.90	0.18	3.43	0.59	12.50	0.53	2.27	0.04	3.29	0.17
ZBW-72	69	2.41	0.10	12.9	0.35	2.18	0.06	2.96	0.13	3.09	0.15	17.9	0.90	2.71	0.08	3.83	0.18	3.50	0.45	11.59	0.78	2.39	0.04	3.28	0.16
ZBW-74	71	2.27	0.09	11.7	0.33	2.12	0.06	2.83	0.13	3.07	0.15	18	0.90	2.77	0.08	3.90	0.18	3.50	0.44	12.02	0.59	2.42	0.04	3.35	0.16
ZBW-76	73	2.42	0.10	12.4	0.35	2.05	0.06	2.78	0.13	3.15	0.16	17.6	0.88	2.56	0.08	3.64	0.17	3.67	0.60	12.62	0.58	2.33	0.04	3.28	0.17
ZBW-77	74	2.27	0.10	11.1	0.34	2.03	0.06	2.78	0.12	2.49	0.12	11.1	0.56	1.78	0.05	2.65	0.13	3.78	0.41	9.61	0.55	1.75	0.04	2.83	0.15
ZBW-78	75	2.25	0.09	12.4	0.35	2.25	0.06	3.1	0.14	3.92	0.20	8.36	0.42	1.55	0.05	2.70	0.15	5.13	0.46	7.87	0.46	1.52	0.03	2.94	0.19
ZBW-81	78	2.23	0.10	13	0.35	2.04	0.06	2.85	0.13	2.96	0.15	16.5	0.83	1.98	0.06	3.21	0.17	4.22	0.48	12.34	0.46	1.97	0.04	3.22	0.18
ZBW-84	80	2.53	0.10	12.2	0.36	2.27	0.06	3.06	0.13	2.7	0.14	12.6	0.63	1.65	0.05	2.68	0.14	4.28	0.52	10.21	0.59	1.68	0.04	2.91	0.17
ZBW-86	82	2.21	0.10	12.3	0.35	2.27	0.06	2.94	0.13	2.77	0.14	14.7	0.74	2.03	0.06	3.06	0.15	4.41	0.57	11.81	0.57	1.80	0.04	3.08	0.18
ZBW-88	84	2.28	0.09	11.4	0.34	2.04	0.06	2.75	0.12	3.68	0.18	21.6	1.08	2.17	0.07	3.86	0.21	5.90	0.63	18.06	1.91	2.08	0.04	4.07	0.26
ZBW-91	87	2.14	0.10	12.8	0.34	2.01	0.06	2.86	0.13	3.14	0.16	17.7	0.89	2.23	0.07	3.60	0.18	4.15	0.43	13.22	0.48	1.97	0.04	3.35	0.18
ZBW-94	89	2.46	0.10	13.2	0.35	2.27	0.06	2.75	0.12	2.68	0.13	15.7	0.79	2.48	0.07	3.08	0.14	3.61	0.31	12.65	0.48	2.29	0.04	2.97	0.14
ZBW-96	91	2.33	0.09	12.3	0.35	2.23	0.07	2.93	0.13	2.7	0.14	15.4	0.77	2.43	0.07	3.36	0.15	3.90	0.28	11.56	0.53	2.14	0.04	3.18	0.16

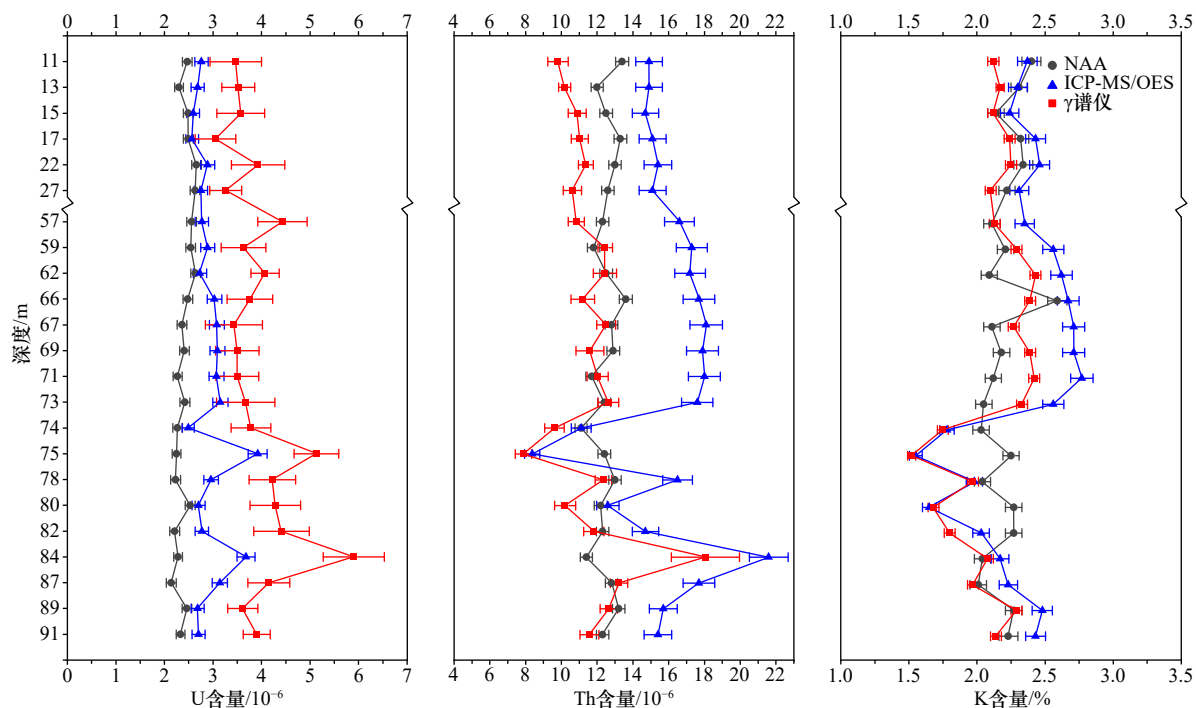


图3 NAA, ICP-MS/OES 和 γ 谱仪法测量的 U、Th、K 含量结果对比

Fig. 3 Comparison of the results of U, Th and K contents measured by NAA, ICP-MS/OES and γ -ray spectrometry

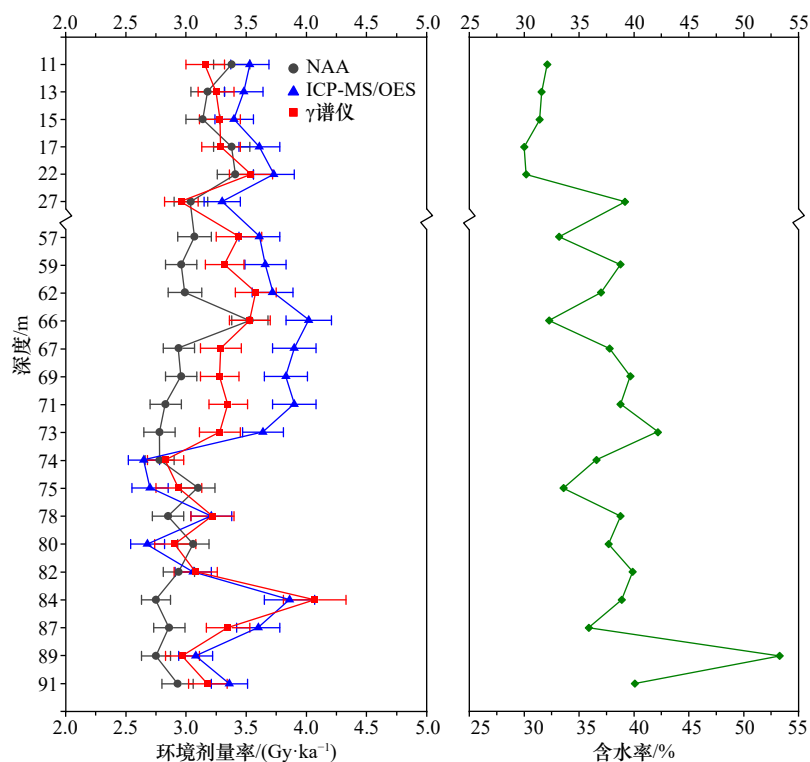


图4 样品的环境剂量率及含水率结果

Fig. 4 Environmental dose rate and water content of samples

仪>NAA。(3)深度范围在74~91 m层段,沉积物岩性、粒度变化复杂,75 m和84 m处存在明显的粒度变化层,沉积物粒度突变或分选较差的地层孔隙度变化大、含水率历史不恒定,还可能

存在放射性核素迁移、富集等事件。80 m处含有大量贝壳碎片,贝壳类生物会对部分放射性核素存在摄取吸收作用^[39-44],且强烈的生物扰动会影响该层沉积物的含水率变化或造成地层年代倒转。所以该层段的放射性核素浓度

较前两段而言,也呈现出较大的变化。U含量: γ 谱仪>ICP-MS>NAA, ICP-MS和 γ 谱仪结果虽然相差较大,但随深度变化趋势相同,在75 m和84 m处显示出两个U含量高值;Th含量: ICP-MS>NAA和 γ 谱仪, NAA和 γ 谱仪结果总体相差不大,但有两处差别较大, γ 谱仪显示75 m处存在Th含量异常低值,84 m处为Th含量异常高值,与ICP-MS的结果较为一致;K含量: ICP-OES和 γ 谱仪的结果相差较小,且变化趋势一致,均显示75 m处存在K含量异常低值, NAA的结果仅有小部分与ICP-OES和 γ 谱仪相重合。环境剂量率结果ICP-OES和 γ 谱仪的结果在误差范围内一致,均显示在75 m和80 m处存在两个低值。结合前人研究和研究区沉积物特征,产生这些差异的原因可能为:(1) ICP-MS/OES测量结果为U、Th、K元素含量,包含了部分非放射性核素含量;(2)沉积物样品中含有重矿物(锆石、钛铁矿等),ICP-MS/OES前处理过程中U从重矿物中不完全溶解导致测量结果偏小^[23];(3)NAA使用的样品量较小,沉积物岩性变化复杂的地层会存在偶然性误差,沉积物中非放射性物质(如石英颗粒或生物硅)的稀释作用会使得测量结果偏小^[25];(4)样品中存在铀系不平衡现象。

4.2 铀系不平衡现象

在陆相沉积物释光年代研究中,一般假设²³⁸U、²³⁵U和²³²Th衰变系处于长期平衡,所以根据放射性核素含量计算的环境剂量率在第四纪时间尺度内变化较小。在海洋环境中,²³²Th长期平衡的假设仍然成立,因为海水中的钍是一种高度不可溶的中性氢氧化物,会随时间逐渐融入沉积物中,并与它的子体保持平衡;而铀系核素的特殊水化学特性可能会引起放射性不平衡现象(如²³⁰Th和²³¹Pa过剩、自生铀吸收、²³⁴Th的生物富集作用等)^[62],并在环境剂量率中添加额外的时间依赖性成分。

4.2.1 ²²²Rn逸散

氡(²²²Rn)是铀衰变链中²²⁶Ra的子核素,为放射性惰性气体,半衰期为3.82 d,在自然界中该气体不断产生,极易从土壤或岩石等物质中散发出来^[20]。²²²Rn及其子核素占据了整个²³⁸U衰变链总衰变能的一半以

上^[2],尤其是 γ 剂量,在²³⁸U衰变链中几乎所有的 γ 射线能量都来自于²²²Rn的子核素(表3)。

表3 铀放射系中氡及其子体的占比(%)

Table 3 Percentage of radon and its daughters in the uranium radioactive system (%)

类别	α	β	γ
铀系	54.7	59.5	94.6
钍系	58.1	63.8	63.4

在采集、处理样品及测量环境剂量率测量过程中均有可能产生氡逸散现象,若不考虑这种效应,则U含量结果可能会偏低,进而导致环境剂量率被低估^[20]。本研究利用样品未密封测量和密封测量结果的比值来判断该样品是否存在氡逸散,若比值大于0.95,则可认为该样品不存在氡逸散现象^[63]。利用高纯锗 γ 谱仪对样品进行分步测试:第一步,在整根岩心柱样品中随机选取4个样品,碎样结束后立即装管进行上机测试(未密封);第二步,将测试结束后的4个样品在室温下密封放置约1个月(时间足够长以使²²²Rn与其母体²²⁶Ra达到放射性平衡^[64]),再进行上机测试(其他测试条件完全相同)。由于²²²Rn半衰期较短,不可利用 γ 谱仪直接测量,只能通过测量其母核素²²⁶Ra或平衡子核素²¹⁴Pb和²¹⁴Bi的射线来得到活度结果。而²²⁶Ra的186.10 keV射线发射率较低(3.5%),且²³⁵U产生的185.71 keV射线会影响186.10 keV射线的测量,所以利用²¹⁴Pb的351.92 keV(25.8%)、295.21 keV(18.5%)射线和²¹⁴Bi的609.31 keV(44.8%)、1 764.49 keV(15.4%)、1 120.29 keV(14.8%)射线进行测量。4个样品的对比测量结果表明,不密封和密封测量的结果相差不大(表4),比值几乎都大于0.95,因此,ZBW钻孔中样品中不存在明显的氡逸散现象。

4.2.2 自生铀吸收

铀在无氧或缺氧条件下,会被还原为不可溶的四价状态,这种情况经常发生在沉积-水界面附近,导致自生铀融入海洋沉积物中^[65-66]。深水的氧化还原状态

表4 样品不密封和密封测量结果对比

Table 4 Comparison of results of unsealed and sealed measurements of samples

	ZBW-18		ZBW-24		ZBW-62		ZBW-76	
	比活度/(Bq·kg ⁻¹)	比值	比活度/(Bq·kg ⁻¹)	比值	比活度/(Bq·kg ⁻¹)	比值	比活度/(Bq·kg ⁻¹)	比值
Rn-222 (不密封)	29.06	0.95	26.68	0.95	26.08	0.92	27.13	0.96
Rn-222 (密封)	30.51		28.23		28.50		28.40	

是由深水氧气通量和消耗氧气的有机物通量之间的竞争关系决定,当深水氧浓度较低或有机物含量很高时,自生铀浓度就特别高。海水中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 活度比大于 1.08 时自生铀同位素($^{238}\text{U}_{\text{auth}}$ 和 $^{234}\text{U}_{\text{auth}}$)会融入海洋沉积物,并且没有任何支持的衰变产物^[62]。由于 ^{238}U 衰变自身发射的 γ 射线发射率极小,无法直接通

过高纯锗 γ 谱仪测量出 ^{238}U 和 ^{234}U 的比活度并计算比值。通过对比 ^{238}U 的比活度(利用 ^{234}Th 测量结果计算获得)和 ^{226}Ra 的比活度(利用平衡子体 ^{214}Pb 和 ^{214}Bi 测量结果计算获得)表明, ^{238}U 比活度均大于 ^{226}Ra , Ra/U 比值为 0.39~0.89,平均值为 0.63(表 5),存在铀系不平衡现象。

表 5 样品 ^{238}U 和 ^{226}Ra 比活度及 U_{auth} 含量对比

Table 5 Comparison of ^{238}U and ^{226}Ra and U_{auth} contents in samples

样品编号	深度/m	^{238}U 比活度/($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)	误差	^{226}Ra 比活度/($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)	误差	Ra/U	误差	U_{auth} 比活度/($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)	误差	$\text{U}_{\text{auth}}/\text{U}$
ZBW-12	11	43.16	6.59	28.85	1.17	0.67	0.11	11.24	0.46	0.26
ZBW-14	13	43.83	4.17	29.51	0.71	0.67	0.07	10.72	0.28	0.24
ZBW-17	15	44.43	6.14	30.92	1.07	0.70	0.10	9.03	0.41	0.20
ZBW-18	17	37.90	5.22	30.51	0.99	0.80	0.11	2.01	0.38	0.05
ZBW-24	22	48.85	6.88	28.23	0.94	0.58	0.08	11.85	0.34	0.24
ZBW-29	27	40.61	4.11	36.23	1.37	0.89	0.10	6.09	0.42	0.15
ZBW-60	57	55.07	6.32	36.75	1.33	0.67	0.08	19.84	0.36	0.36
ZBW-62	59	45.12	5.69	28.49	1.12	0.63	0.08	4.61	0.33	0.10
ZBW-65	62	50.59	3.59	28.35	1.19	0.56	0.05	10.15	0.52	0.20
ZBW-69	66	46.74	5.81	31.29	0.94	0.67	0.09	10.31	0.54	0.22
ZBW-70	67	42.64	7.32	30.16	1.29	0.71	0.13	1.99	0.43	0.05
ZBW-72	69	43.50	5.64	33.67	1.21	0.77	0.10	5.80	0.63	0.13
ZBW-74	71	43.53	5.44	32.27	1.29	0.74	0.10	4.43	0.48	0.10
ZBW-76	73	45.60	7.44	28.40	1.20	0.62	0.10	4.54	0.47	0.10
ZBW-77	74	46.97	5.13	25.41	0.90	0.54	0.06	15.71	0.45	0.33
ZBW-78	75	63.82	5.67	24.73	1.24	0.39	0.04	38.22	0.37	0.60
ZBW-81	78	52.45	6.03	34.71	1.19	0.66	0.08	12.31	0.37	0.23
ZBW-84	80	53.28	6.48	27.69	0.90	0.52	0.07	20.08	0.48	0.38
ZBW-86	82	54.79	7.11	36.96	1.21	0.67	0.09	16.37	0.46	0.30
ZBW-88	84	73.44	7.78	33.70	0.96	0.46	0.05	14.69	1.55	0.20
ZBW-91	87	51.57	5.39	38.32	1.30	0.74	0.08	8.56	0.39	0.17
ZBW-94	89	44.95	3.83	32.65	1.14	0.73	0.07	3.79	0.38	0.08
ZBW-96	91	48.47	3.51	30.92	1.12	0.64	0.05	10.87	0.43	0.22

由于 ^{238}U 的两种子核素 ^{234}Th 和 ^{234}Pa 半衰期都较短,分别为 24.1 d 和 1.17 min,所以假设 $^{238}\text{U}_{\text{auth}}$ 立即与衰变产生的 ^{234}Th 和 ^{234}Pa 达到平衡。相反, ^{234}U 的半衰期为 245 ka,在石英光释光测年的适用年限内,与其母核素(^{234}Pa)不会达到平衡。一般而言,自生铀融入沉积物时 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 活度比为 1.146 ± 0.002 ^[67-69],即 ^{234}U 和 ^{238}U 活度相差不大;且 ^{234}U 的衰变只占 ^{238}U 衰变级数的一小部分(α 衰变的 11%, β 衰变的 0.5%, γ 衰变的

0.1%), $^{234}\text{U}_{\text{auth}}$ 多于 $^{238}\text{U}_{\text{auth}}$ 的轻微过剩活度对环境剂量率的影响可以忽略不计,因此可以假设 $^{234}\text{U}_{\text{auth}}$ 与 $^{238}\text{U}_{\text{auth}}$ 处于平衡状态,在计算过程中只需考虑 $^{238}\text{U}_{\text{auth}}$ ^[37]。

实验室测量结果为沉积物中 ^{238}U 总含量,无法单独分离出 $^{238}\text{U}_{\text{auth}}$,因此需要通过间接方法计算出这些样品的自生铀含量。海洋沉积物中几乎所有的 ^{232}Th 都来源于碎屑沉积物,地壳岩石和海洋沉积物中的 $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ 活度比为 0.8 ± 0.2 ^[70],所以可根据高纯锗 γ 谱

仪测量的 ^{238}U 和 ^{232}Th 比活度计算出海洋沉积物的自生铀含量及误差:

$$U_{\text{auth}} = {}^{238}\text{U} - 0.8 \times {}^{232}\text{Th}, \quad (8)$$

$$\delta = \delta_{\text{U}-238} - 0.8 \times \delta_{\text{Th}-232}, \quad (9)$$

式中, ^{238}U 和 ^{232}Th 分别是沉积物中 ^{238}U 和 ^{232}Th 的比活度,单位为 Bq/kg ; δ_x 表示对应核素的测量误差。对23个样品进行了计算, $^{238}\text{U}_{\text{auth}}/^{238}\text{U}$ 比值为0.05~0.60,平均值为0.21(表5)。计算结果表明,ZBW钻孔沉积物沉积过程中存在自生铀吸收的现象,沉积环境可能为还原环境。

若假设所有样品中 ^{238}U 衰变系都处于平衡状态,那么发生过自生铀吸收的沉积样品中测量的U含量中会包含约20%的自生铀,由此计算出的环境剂量率会高于真实值,因此对所有样品进行了环境剂量率校正。计算过程中假设 ^{234}U 平衡,没有 $^{234}\text{U}_{\text{auth}}$ 衰变产物,真实 ^{238}U 含量可根据将高纯锗 γ 谱仪测量的 ^{238}U 含量减去计算得出的 $^{238}\text{U}_{\text{auth}}$ 含量得到,根据 $^{238}\text{U}_{\text{auth}}/^{238}\text{U}$ 比值计算绝对误差,然后将校正后的比活度结果转化为质量浓度计算出环境剂量率(图5)。校正后的环境剂量率与校正前环境剂量率的平均比值为0.89,可见自生铀增加了约11%的误差。

5 结论

本研究利用NAA、ICP-MS/OES以及高纯锗 γ 谱仪3种方法测量了海南岛西南海域海洋沉积物中的放射性元素含量并计算了环境剂量率,测量结果表明, γ 谱仪测量的U含量普遍大于NAA和ICP-MS; ICP-MS测量的Th含量普遍大于NAA和 γ 谱仪;部分深度范围内环境剂量率结果显示ICP-MS> γ 谱仪>NAA。结合沉积环境及沉积物特征分析其原因可能为:(1)ICP-MS/OES测量结果为U、Th、K元素含量,包含了部分非放射性核素含量;(2)ICP-MS/OES前处理过程中U从重矿物中不完全溶解;(3)NAA使用的样品量小,存在偶然性误差,沉积物中非放射性物质

参考文献:

- [1] Huntley D J, Godfrey-Smith D I, Thewalt M L W. Optical dating of sediments[J]. *Nature*, 1985, 313(5998): 105-107.
- [2] 张克旗. 释光测年中环境剂量率影响因素研究[J]. *地质力学学报*, 2012, 18(1): 62-71.
Zhang Keqi. Quantitative calculations of environmental dose rate at different influencing factors in luminescence dating[J]. *Journal of Geomechanics*, 2012, 18(1): 62-71.
- [3] 李虎侯. 光释光断代[J]. *核电子学与探测技术*, 2000, 20(3): 217-228.
Li Huhou. Optical luminescence dating[J]. *Nuclear Electronics & Detection Technology*, 2000, 20(3): 217-228.
- [4] 张克旗, 吴中海, 吕同艳, 等. 光释光测年法——综述及进展[J]. *地质通报*, 2015, 34(1): 183-203.
Zhang Keqi, Wu Zhonghai, Lü Tongyan, et al. Review and progress of OSL dating[J]. *Geological Bulletin of China*, 2015, 34(1): 183-203.
- [5] 卢演侍. 沉积物的光释光(OSL)测年简介[J]. *地质地球化学*, 1990(1): 36-40.
Lu Yanchou. Introduction to optical release light (OSL) dating of sediments[J]. *Earth and Environment*, 1990(1): 36-40.

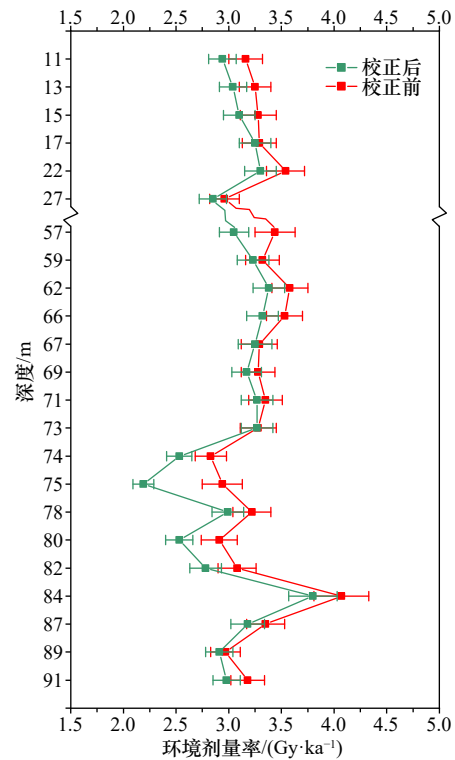


图5 自生铀校正前后环境剂量率测量结果对比
Fig. 5 Comparison of environmental dose rates results before and after authigenic uranium correction

的稀释作用影响测量结果;(4)样品中可能存在铀系不平衡现象。

利用高纯锗 γ 谱仪监测样品放射平衡状态,结果表明: ^{238}U 比活度普遍大于 ^{226}Ra , Ra/U 平均比值为0.63,表明样品存在自生铀吸收现象,随后利用间接方法计算自生铀含量并对环境剂量率进行校正,铀系不平衡现象导致的测量误差约为11%。高纯锗 γ 谱仪测试样品用量大可避免偶然性误差,前处理简单不破坏样品,密封测量过程可避免氦逸散的影响,可测量一系列铀系子核素含量以监测样品是否处于放射性平衡状态,因此是海洋沉积物释光年代研究中准确度较高且值得推广的环境剂量率测量方法。

- [6] Murray A S, Wintle A G. Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol[J]. *Radiation Measurements*, 2000, 32(1): 57–73.
- [7] Singarayer J S, Bailey R M. Further investigations of the quartz optically stimulated luminescence components using linear modulation[J]. *Radiation Measurements*, 2003, 37(4/5): 451–458.
- [8] Thomas P J, Murray A S, Kjær K H, et al. Optically stimulated luminescence (OSL) dating of glacial sediments from Arctic Russia—depositional bleaching and methodological aspects[J]. *Boreas*, 2006, 35(3): 587–599.
- [9] Mauz B, Baeteman C, Bungenstock F, et al. Optical dating of tidal sediments: potentials and limits inferred from the North Sea coast[J]. *Quaternary Geochronology*, 2010, 5(6): 667–678.
- [10] Fuchs M, Kreutzer S, Fischer M, et al. OSL and IRSL dating of raised beach sand deposits along the southeastern coast of Norway[J]. *Quaternary Geochronology*, 2012, 10: 195–200.
- [11] Chen Guangquan, Yi Liang, Xu Xingyong, et al. Testing the standardized growth curve (SGC) to OSL dating coastal sediments from the South Bohai Sea, China[J]. *Geochronometria*, 2013, 40(2): 101–112.
- [12] Kim J C, Cheong D, Shin S, et al. OSL chronology and accumulation rate of the Nakdong deltaic sediments, southeastern Korean Peninsula[J]. *Quaternary Geochronology*, 2015, 30: 245–250.
- [13] Chen Jie, Yang Taibao, Matishov G G, et al. A luminescence dating study of loess deposits from the Beglitsa section in the Sea of Azov, Russia[J]. *Quaternary International*, 2018, 478: 27–37.
- [14] Möller P, Benediktsson Í Ö, Anjar J, et al. Data set on sedimentology, palaeoecology and chronology of Middle to Late Pleistocene deposits on the Taimyr Peninsula, Arctic Russia[J]. *Data in Brief*, 2019, 25: 104267.
- [15] Aitken M J. Thermoluminescence Dating[M]. London: Academic Press, 1985.
- [16] Aitken M J. An Introduction to Optical Dating[M]. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- [17] Guérin G, Mercier N, Nathan R, et al. On the use of the infinite matrix assumption and associated concepts: a critical review[J]. *Radiation Measurements*, 2012, 47(9): 778–785.
- [18] Brennan B J. Beta doses to spherical grains[J]. *Radiation Measurements*, 2003, 37(4/5): 299–303.
- [19] Mejdahl V. Thermoluminescence dating: beta-dose attenuation in quartz grains[J]. *Archaeometry*, 1979, 21(1): 61–72.
- [20] 王同利. 释光测年中几种年剂量测量方法的对比[D]. 北京: 中国地震局地质研究所, 2006.
Wang Tongli. A comparison of methods for the annual radiation dose determination in luminescence dating[D]. Beijing: Institute of Geology, China Earthquake Administrator, 2006.
- [21] Chen Yawen, Chen Y G, Murray A S, et al. Luminescence dating of neotectonic activity on the southwestern coastal plain, Taiwan[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2003, 22(10/13): 1223–1229.
- [22] Murray A, Buylaert J P, Thiel C. A luminescence dating intercomparison based on a Danish beach-ridge sand[J]. *Radiation Measurements*, 2015, 81: 32–38.
- [23] Jankowski N R, Jacobs Z, Goldberg P. Optical dating and soil micromorphology at MacCauley’s Beach, New South Wales, Australia[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2015, 40(2): 229–242.
- [24] 姜涛, 胡亦潘, 周从艳, 等. 海洋沉积物释光测年现状与展望[J]. *地质科技通报*, 2022, 41(5): 31–54.
Jiang Tao, Hu Yipan, Zhou Congyan, et al. A review of luminescence dating on marine sediments[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2022, 41(5): 31–54.
- [25] Sugisaki S, Buylaert J P, Murray A S, et al. High resolution OSL dating back to MIS 5e in the central Sea of Okhotsk[J]. *Quaternary Geochronology*, 2010, 5(2/3): 293–298.
- [26] Madsen A T, Murray A S, Andersen T J, et al. Optically stimulated luminescence dating of young estuarine sediments: a comparison with ^{210}Pb and ^{137}Cs dating[J]. *Marine Geology*, 2005, 214(1/3): 251–268.
- [27] Madsen A T, Murray A S, Andersen T J, et al. Temporal changes of accretion rates on an estuarine salt marsh during the Late Holocene—Reflection of local sea level changes? The Wadden Sea, Denmark[J]. *Marine Geology*, 2007, 242(4): 221–233.
- [28] Madsen A T, Murray A S, Andersen T J, et al. Optical dating of young tidal sediments in the Danish Wadden Sea[J]. *Quaternary Geochronology*, 2007, 2(1/4): 89–94.
- [29] Madsen A T, Murray A S, Andersen T J, et al. Spatial and temporal variability of sediment accumulation rates on two tidal flats in Lister Dyb tidal basin, Wadden Sea, Denmark[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2010, 35(13): 1556–1572.
- [30] Bateman M D, Holmes P J, Carr A S, et al. Aeolianite and barrier dune construction spanning the last two glacial–interglacial cycles from the southern Cape coast, South Africa[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2004, 23(14/15): 1681–1698.
- [31] Bateman M D, Carr A S, Dunajko A C, et al. The evolution of coastal barrier systems: a case study of the Middle-Late Pleistocene Wilderness barriers, South Africa[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2011, 30(1/2): 63–81.
- [32] Sugisaki S, Buylaert J P, Murray A S, et al. High resolution optically stimulated luminescence dating of a sediment core from the southwestern Sea of Okhotsk[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2012, 13(5): Q0AA22.
- [33] Anderson A, Roberts R, Dickinson W, et al. Times of sand: sedimentary history and archaeology at the Sigatoka Dunes, Fiji[J]. *Geoarchaeology*, 2006, 21(2): 131–154.
- [34] Polymeris G S, Kitis G, Liolios A K, et al. Luminescence dating of the top of a deep water core from the NESTOR site near the Hellenic Trench, East Mediterranean Sea[J]. *Quaternary Geochronology*, 2009, 4(1): 68–81.
- [35] Jakobsson M, Backman J, Murray A, et al. Optically stimulated luminescence dating supports central Arctic Ocean cm-scale sedimenta-

- tion rates[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2003, 4(2): 1016.
- [36] Berger G W. Trans-arctic-ocean tests of fine-silt luminescence sediment dating provide a basis for an additional geochronometer for this region[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2006, 25(19/20): 2529–2551.
- [37] Armitage S J. Optically stimulated luminescence dating of ocean drilling program core 658B: complications arising from authigenic uranium uptake and lateral sediment movement[J]. *Quaternary Geochronology*, 2015, 30: 270–274.
- [38] Armitage S J, Pinder R C. Testing the applicability of optically stimulated luminescence dating to ocean drilling program cores[J]. *Quaternary Geochronology*, 2017, 39: 124–130.
- [39] Olley J M, De Deckker P, Roberts R G, et al. Optical dating of deep-sea sediments using single grains of quartz: a comparison with radiocarbon[J]. *Sedimentary Geology*, 2004, 169(3/4): 175–189.
- [40] Zander A, Degering D, Preusser F, et al. Optically stimulated luminescence dating of sublittoral and intertidal sediments from Dubai, UAE: radioactive disequilibria in the uranium decay series[J]. *Quaternary Geochronology*, 2007, 2(1/4): 123–128.
- [41] De Deckker P, Arnold L J, van der Kaars S, et al. Marine isotope stage 4 in Australasia: a full glacial culminating 65, 000 years ago—global connections and implications for human dispersal[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2019, 204: 187–207.
- [42] Chivas A R, García A, van der Kaars S, et al. Sea-level and environmental changes since the last interglacial in the Gulf of Carpentaria, Australia: an overview[J]. *Quaternary International*, 2001, 83–85: 19–46.
- [43] Jacobs Z, Roberts R G, Lachlan T J, et al. Development of the SAR TT-OSL procedure for dating Middle Pleistocene dune and shallow marine deposits along the southern Cape coast of South Africa[J]. *Quaternary Geochronology*, 2011, 6(5): 491–513.
- [44] Wang Yong, Long Hao, Yi Liang, et al. OSL chronology of a sedimentary sequence from the inner-shelf of the East China Sea and its implication on post-glacial deposition history[J]. *Quaternary Geochronology*, 2015, 30: 282–287.
- [45] 陈泓君, 黄文凯, 邱燕. 海南岛西南海域晚第四纪古水深反演[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2017, 37(6): 128–139.
- Chen Hongjun, Huang Wenkai, Qiu Yan. The inversion of Late Quaternary paleo-water depth in southwestern offshore Hainan Island[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2017, 37(6): 128–139.
- [46] 田伟之, 倪邦发, 陈细林, 等. 中子活化分析在当代无机痕量分析计量学中的作用 I. 相对法中子活化分析(NAA)作为比较基准法资格的论证[J]. *核化学与放射化学*, 2004, 26(3): 129–140.
- Tian Weizhi, Ni Bangfa, Chen Xilin, et al. Role of neutron activation analysis in metrology of modern inorganic trace analysis I. Qualification of neutron activation analysis (NAA) as a primary ration method of measurement[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2004, 26(3): 129–140.
- [47] 田伟之, 倪邦发, 王平生, 等. 中子活化分析在当代无机痕量分析计量学中的作用 III. NAA用于多元素取样行为的定量表征[J]. *核化学与放射化学*, 2005, 27(2): 65–69.
- Tian Weizhi, Ni Bangfa, Wang Pingsheng, et al. Role of neutron activation analysis in metrology of modern inorganic trace analysis III. NAA in characterization of sampling behavior for multielements[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2005, 27(2): 65–69.
- [48] 秦亚丽, 陈喆, 吴伟明, 等. 光释光测年中铀、钍、钾的NAA分析[J]. *核电子学与探测技术*, 2010, 30(12): 1653–1656.
- Qin Yali, Chen Zhe, Wu Weiming, et al. Determination of U, Th and K for optically stimulated luminescence dating by NAA[J]. *Nuclear Electronics & Detection Technology*, 2010, 30(12): 1653–1656.
- [49] 陈敏, 张成江, 倪师军. 仪器中子活化法研究核设施周围土壤中的铀、钍、钾[J]. *核化学与放射化学*, 2010, 32(5): 315–320.
- Chen Min, Zhang Chengjiang, Ni Shijun. Study on uranium, thorium, and potassium in soil around a nuclear installation by using INAA[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2010, 32(5): 315–320.
- [50] 刘颖, 刘海臣, 李献华. 用ICP—MS准确测定岩石样品中的40余种微量元素[J]. *地球化学*, 1996, 25(6): 552–558.
- Liu Ying, Liu Haichen, Li Xianhua. Simultaneous and precise determination of 40 trace elements in rock samples using ICP-MS[J]. *Geochimica*, 1996, 25(6): 552–558.
- [51] 韩佳, 卢新卫, 庞奖励, 等. γ 谱法和ICP-MS法测定黄土样品中铀、钍含量的比较[J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2005, 33(2): 119–121.
- Han Jia, Lu Xinwei, Pang Jiangli, et al. Determination of uranium and thorium contents in loess by Gamma-ray (γ) spectrometry and ICP-MS[J]. *Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2005, 33(2): 119–121.
- [52] 李君利. 实验室 γ 能谱测量与分析[M]. 北京: 人民交通出版社股份有限公司, 2014: 25–109.
- Li Junli. *Laboratory γ Energy Spectrum Measurement and Analysis*[M]. Beijing: China Communications Press, 2014: 25–109.
- [53] 杨会丽, 陈杰. ORTEC GEM70P4-95 P型高纯锗 γ 谱仪的标定[J]. *核技术*, 2012, 35(11): 854–858.
- Yang Huili, Chen Jie. Calibration of the ORTEC P type Ge γ -ray spectrometer[J]. *Nuclear Techniques*, 2012, 35(11): 854–858.
- [54] 何乐龙, 辛文彩, 张剑, 等. 海洋沉积物光释光测年中铀、钍、钾的 γ 能谱法分析[J]. *海洋地质前沿*, 2018, 34(12): 68–76.
- He Lelong, Xin Wencai, Zhang Jian, et al. γ -Spectrometric determination of U, Th and K for OSL dating of marine sediments[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2018, 34(12): 68–76.
- [55] Murray A, Arnold L J, Buylaert J P, et al. Optically stimulated luminescence dating using quartz[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2021, 1(1): 72.
- [56] Durcan J A, King G E, Duller G A T. DRAC: dose rate and age calculator for trapped charge dating[J]. *Quaternary Geochronology*, 2015, 28: 54–61.
- [57] Guérin G, Mercier N, Adamiec G. Dose-rate conversion factors: update[J]. *Ancient TL*, 2011, 29(1): 5–8.
- [58] Brennan B J, Lyons R G, Phillips S W. Attenuation of alpha particle track dose for spherical grains[J]. *International Journal of Radiation*

- Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1991, 18(1/2): 249–253.
- [59] Aitken M J, Xie J. Moisture correction for annual gamma dose[J]. *Ancient TL*, 1990, 8(2): 6–9.
- [60] Zimmerman D W. Thermoluminescent dating using fine grains from pottery[J]. *Archaeometry*, 1971, 13(1): 29–52.
- [61] Prescott J R, Hutton J T. Cosmic ray contributions to dose rates for luminescence and ESR dating: large depths and long-term time variations[J]. *Radiation Measurements*, 1994, 23(2/3): 497–500.
- [62] Henderson G M, Anderson R F. The U-series toolbox for paleoceanography[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 52(1): 493–531.
- [63] Forman S L, Pierson J, Smith R P, et al. Assessing the accuracy of thermoluminescence for dating baked sediments beneath late Quaternary lava flows, Snake River Plain, Idaho[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1994, 99(B8): 15569–15576.
- [64] Tuo Fei, Zhang Qing, Zhang Jing, et al. Inter-comparison exercise for determination of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in soil and building material[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2010, 68(12): 2335–2338.
- [65] Barnes C E, Cochran J K. Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1990, 97(1/2): 94–101.
- [66] Klinkhammer G P, Palmer M R. Uranium in the oceans: where it goes and why[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(7): 1799–1806.
- [67] Chen J H, Edwards R L, Wasserburg G J. ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1986, 80(3/4): 241–251.
- [68] Cheng H, Edwards R L, Hoff J, et al. The half-lives of uranium-234 and thorium-230[J]. *Chemical Geology*, 2000, 169(1/2): 17–33.
- [69] Robinson L F, Belshaw N S, Henderson G M. U and Th concentrations and isotope ratios in modern carbonates and waters from the Bahamas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(8): 1777–1789.
- [70] Anderson R F, Lehuray A P, Fleisher M Q, et al. Uranium deposition in Saanich inlet sediments, Vancouver Island[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(9): 2205–2213.

Comparations of environmental dose rate measurements for optically stimulated luminescence dating on marine sediments

Zhou Congyan¹, Jiang Tao¹, Hu Yipan¹, Chen Kanglin¹, Chen Hongjun², Li Yalin¹, Liang Chen¹, He Long¹

(1. Hubei Key Laboratory of Marine Geological Resources, Wuhan 430074, China; 2. Guangzhou Marine Geological Survey, China Geological Survey, Guangzhou 510075, China)

Abstract: Optically stimulated luminescence (OSL) dating as a absolute dating method for sediments has been widely used in Quaternary studies. Improving the accuracy and precision of OSL dating has been a hot spot in academic research. However, for a long time, there have been numerous studies on equivalent dose measurement procedures and calculation methods, and relatively few studies on environmental dose rates. In this paper, we conducted OSL chronology study on marine sediment samples obtained from the Borehole ZBW in the southwestern of Hainan Province. The contents of uranium, thorium and potassium in the samples were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry/optical emission spectrometry (ICP-MS/OES), neutron activation analysis (NAA) and γ -ray spectrometer, respectively. The results show that there are differences in the results measured by the three methods in some strata, and the reasons could be: (1) incomplete dissolution of U in heavy minerals during the ICP-MS/OES pretreatment process; (2) the ICP-MS/OES measurement results are the elemental contents of U, Th, and K, which include some non-radionuclide contents; (3) the small sample size used for NAA, which was subject to chance errors, and the dilution effect of non-radioactive material in the sample affects the measurement results; (4) there is an imbalance of uranium system in the sample. Combined with the sedimentary environment in the study area and the data measured by HPGe γ -ray spectrometer, the results show that the uranium imbalance originates from the autogenous uranium absorption phenomenon, and the effect on the environmental dose rate is about 11%.

Key words: optically stimulated luminescence; marine sediment; environmental dose rate; HPGe γ -ray spectrometer; U-series unbalance