文章编号:0253-9950(2010)05-0315-06

仪器中子活化法研究核设施周围 土壤中的铀、钍、钾

陈 敏^{1,2},张成江^{2,*},倪师军²

西南科技大学 核废物与环境安全国防重点学科实验室,四川 绵阳 621010;
 成都理工大学 地学核技术四川省重点实验室,四川 成都 610059

摘要:采用仪器中子活化分析方法测定了从中国西南某核设施场区周边采集的 150 个土壤样品中的 U、Th、K 含量。样品在中国核动力研究院实验型反应堆活性区孔道辐照,中子积分注量为 3×10¹⁷/cm²。照射后的样 品在相同几何条件下用高纯锗 γ 射线能谱分析系统测量其 γ 放射性。用相对比较法,求出待测元素的含量, 并用统计理论分析了对照区与异常区土壤中 U、Th、K 三种元素含量的相关性。结果表明,异常区和对照区 的 3 种元素含量及 Th/U 比均呈负相关或相关性不强。另外,U、Th 在土壤粘粒中的含量较土壤其它组分中 的要高,这个趋势 U 比 Th 更加明显。

关键词:放射性元素;仪器中子活化分析(INAA);土壤;调查 中图分类号:TL942.1 文献标志码:A

Study on Uranium, Thorium, and Potassium in Soil Around a Nuclear Installation by Using INAA

CHEN Min^{1, 2}, ZHANG Cheng-jiang^{2, *}, NI Shi-jun²

1. Key Subject Laboratory of National Defense for Radioactive Waste and Environmental Security,

Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Applied Nuclear Techniques in Geosciences Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610059, China

Abstract: Soil samples collected around a nuclear installation in southwest China have been analyzed for U, Th and K using instrumental neutron activation analysis (INAA). Samples were irradiated with an integral thermal neutron flux of 3×10^{17} /cm² in the high flux reactor at Nuclear Power Institute of China, Chengdu, China. The three elements have been determined from 150 samples by high-resolution gamma spectrometry. To evaluate the accuracy of analytical data, certified reference materials NIST SRM 1633a and GBW 07045 were analyzed together with unknown samples and the results were found to be in good agreement with certified values for these three elements. The results of correlation analysis for both the contents of the three elements and the Th/U ratio indicate that the nuclear field releases a

收稿日期:2009-03-24;修订日期:2010-08-05

基金项目:国防科工委核设施退役专项资助项目(GC2004012)

作者简介:陈 敏(1968-),女,江苏启东人,博士,从事核技术应用及环境放射性调查研究

^{*} 通讯联系人:张成江,教授,从事放射化学和地球化学研究, E-mail:zcj@cdut.edu.cn

little uranium to environment. Moreover, the results of size distribution indicate that the uranium and thorium contents are higher in clay than in other kinds of soil particles, especially for uranium.

Key words: nuclide; instrumental neutron activation analysis (INAA); soil; survey

与其他采矿业一样,铀矿及核设施也会对环 境产生较大的影响,因为它们会排放大量的含有 放射性元素的废物,进入周围环境,并且通过侵 蚀、迁移使更大的区域受到影响^[1]。这种影响主 要与设施的特性及周围的环境有关,包括矿物提 取的方法、总量。近年来,有一些学者研究了放射 性元素铀在铀矿及核设施周围的环境行为^[2-3]。 放射性元素在土壤表面的沉积、迁移过程是复杂 的地球化学效应,将对迁移的路径产生显著的影 响。测量放射性元素在土壤中的活度可以调查土 壤中的天然本底、来自核试验及核事故的放射性 积累^[4],可以为核设施退役中极低放废物的安全 填埋和辐射环境影响评价提供依据^[5-6]。

目前,研究放射性元素迁移转化规律的学者,一般采用化学分析方法或放射化学分析方法,如紫外光谱测量(UV-Vis)^[7]、原子光谱^[8-9]、 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[10-11]等。采用 这些方法就需要很大的取样量并进行大量繁杂 的分离富集工作。仪器中子活化(INAA)^[12-14] 采用含量已知的单个或多元素化学标准与样品 同时辐照,用相对法进行分析。相对法 NAA 是 标准物质认证的一种比较基准法^[15-16]。INAA 具有灵敏度高、准确性好、基体效应小、多元素 分析、无损分析等优点。尤其是无需进行复杂 的前处理,可以避免样品溶解过程中待测元素 丢失或污染的可能性,对人体损害小,因而非常 适合小区域调查^[17]。

采用新兴学科——"数据采掘"(即从数据中 "采掘"信息),本工作拟综合多种数理统计分析手 段对数据进行分析、梳理、"采掘",以使得到的结 论更有意义。

1 实验部分

1.1 采样区域的选择

四川盆地温暖多雨,周围山地的细沙和泥土 被流水冲积到盆底,其中的铁铝等矿物质经过氧 化变成紫红色,经过长期的地质演化,形成了砂岩 和页岩,所以四川盆地又被称为"紫色盆地"。本 工作调查的核设施场区位于四川盆地,附近有 2 个废物库,迄今已有 30 年的历史。其中 I 库存储 铀切削废料及核事故废物, II 库存储铀废液。首 先用手持式 γ 谱仪在该场区附近进行现场测量, 在测量中发现 II 库西侧山坡上有一个异常区,分 为上下两个部分。为了方便说明,分别称为"上异 常区"和"下异常区"。为了进行比较,选择距离核 设施约 30 km 的一个区域作为"对照区"。由此, 本工作选择了"上异常区"、"下异常区"、I 库、II 库、"对照区"5 个采样区。

1.2 样品的采集与处理

在采样区域采用网格状分布采集土壤样品, 每个样品采集量约为500g。样品先自然风干,剔 除石砾、植物根茎等外来物。在85℃下烘干至恒 重,混匀后用玛瑙研钵研细,然后过筛、称重,置于 硅胶干燥器中备用。另外,在上异常区和下异常 区各选取1个土壤样品分成不同粒径,分别过8 目、20目、160目、300目、500目的筛,分析各种粒 径土壤中的放射性元素含量。

1.3 中子活化分析

选用美国 NIST 的标准物质 SRM 1633a 和 中国一级地质成分分析标准物质 GBW 07405 作 为测定元素的标准,并用于分析质量控制,采用相 对法测量。

用感量为 0.01 mg 的分析天平准确称量 40 mg土壤样品。将制备好的样品和标准装入用 聚乙烯薄膜制成的小袋中,然后用铝箔包成外形 为方形的薄片,再用高纯铝箔包成长条与待测放 射性元素标准一起放入中国核动力研究院实验型 反应堆活性区照射孔道辐照,中子积分注量为 3×10¹⁷/cm²。

照射后的样品与标准物质冷却 2 d 后测量 K 含量,冷却 8 d 左右测 U 和 Th 含量,以避免其它 元素的活化产物对测量产生干扰。K 的测量时间 为 1 000 s,U 和 Th 的测量时间为 1 500 s。样品 测量在相同几何条件下、用带有高纯锗探测器的 γ射线能谱分析系统测量其 γ 放射性,测量后采 用谱分析软件进行数据处理,包括:寻峰、元素鉴 别、特征峰净面积计算、干扰因素修正等,用相对 比较法与标准物质进行比较,求出待测元素含量。 所有样品的测量工作均在成都理工大学核分析实 验室进行。

1.4 主要仪器设备

918A型4096 道多道谱仪,美国 ORTEC 公司;GC2018型高纯锗探测器,美国 Canberra 公司,探测器的相对效率20%,分辨率1.95 keV,峰康比为56:1(对⁶⁰Co1332 keV 全能峰)。

2 结果与讨论

2.1 样品分析的质量控制

以有证标准物质为比较基准,将被测样品和标 准物质 NIST SRM 1633a 和 GBW 07405 同时放入照 射孔道内活化,用相对法对元素含量进行计算。表 1 列出了有证标准物质的标准值和测量值。

表1 有证标准物质中 U、Th、K 的测量值与标准值的比较

Table 1 Comparison between determined and standard value of U, Th and K in certified reference materials

元素 (Flements)	w								
	SRM	M 1633a	GBW 07405						
(Bremento)	标准值(Standard value)	测量值(Determined value)	标准值(Standard value)	测量值(Determined value)					
U	10. 2×10^{-6}	10.2×10^{-6}	6.5×10 ⁻⁶	6.0×10 ⁻⁶					
Th	24.7 $\times 10^{-6}$	23.82 $\times 10^{-6}$	22.7 $\times 10^{-6}$	22. 34 $\times 10^{-6}$					
К	1.88%	1.87%	1.24%	1.23%					

2.2 放射性元素在土壤中的分布

上异常区元素的分布情况示于图 1。由图 1 可知,显然在该采样区西北角上存在一个 U 的高 含量区域;在该采样区域的西部有一个相对较大 的 Th 的高含量区;存在一个从西南到东北延伸 的K的高含量区。

下异常区元素的分布情况示于图 2。由图 2 可知,显然 U、Th、K 在采样区域的西南部均存在 一个含量相对较高的区域,另外在其东北部及中 部还存在 Th 相对高含量的区域。



图 1 上异常区 U、Th、K 含量的分布

Fig. 1 Distribution of uranium, thorium and potassium in the upper abnormal zone (UAZ) (a)----U,(b)----Th,(c)----K

4.5 4.5 4.5 N (a) ΪN N 4.0 4.0 4.0 3.5 3.5 3.5 E 3.0 ∃ 3.0 ∃3.0 P 2.5 92.5 2.5 ت 2.0 2.0 2.0 1.5 1.5 1.5 1.0 1.0 1.0 -3.0-2.0-1.00.0 -3.0-2.0-1.00.0 -3.0-2.0-1.00.0 d/md/md/m

图 2 下异常区 U、Th、K 含量的分布 Fig. 2 Distribution of uranium, thorium and potassium in the lower abnormal zone (LAZ) (a)----U,(b)-----Th,(c)-----K

2.3 各区域土壤 U、Th 含量的相关性分析

对异常区域与对照区土壤中 U 含量进行二 元变量的相关分析,结果列于表 2。由表 2 可知, 对照区与上异常区呈现负相关;与下异常区虽然 呈现正相关,但是相关系数很小;与Ⅱ库呈现正相 关,然而相关系数仍较小;说明异常区与对照区土 壤中的 U 含量有统计意义上的差别。 对异常区域与对照区土壤中的 Th 含量进行 二元变量的相关分析,结果列于表 3。由表 3 可 知,对照区与下异常区和 II 库呈现负相关;与上异 常区虽然呈现正相关,但是相关系数较小;进一步 说明异常区与对照区土壤中的 Th 含量有统计意 义上的差别。由此可以得出放射性场所确实向周 边环境释放了少量的 U。

表 2 异常区域与对照区的土壤中 U 含量的相关分析结果

Table 2 Results of correlation analysis for uranium contents among the abnormal zones and the reference zone

区域 (Zones)	皮尔逊相关系数 (Pearson correlation)	平方和与叉积 (Sum of squares and cross-products)	协方差 (Covariance)	样品个数 n (Sample number)
对照区(Reference zone)	1	348.820	24.916	15
上异常区(Upper zone)	-0.141	-91.620	-6.544	15
下异常区(Lower zone)	0.203	20.939	2.094	11
Π	0.571	303.796	37.974	9

表 3 异常区域与对照区的土壤中 Th 含量的相关分析

Table 3 Results of correlation analysis for thorium contents among the abnormal zones and the reference zone

区域 (Zones)	皮尔逊相关系数 (Pearson correlation)	平方和与叉积 (Sum of squares and cross-products)	协方差 (Covariance)	样品个数 n (Sample number)
对照区(Reference zone)	1	27.906	1.993	15
上异常区(Upper zone)	0.446	4.921	0.352	15
下异常区(Lower zone)	-0.075	-0.535	-0.054	11
П	-0.404	-7.658	-0.957	9

2.4 各区域土壤 U、Th、K 含量对比及 Th/U 比的相关性分析

自然界中正常的 Th/U 比在国际上已有定 值^[18],尽管这是全球采样后的均值,各地的土壤 有其特异性,但它对从 Th/U 比帮助分析土壤中 U、Th 含量是否正常具有参考价值。各区域土壤 中 Th/U 比的相关分析结果列入表 4。

由表4可知,对照区与异常区 Th/U 比的相 关分析结论与土壤中 U、Th 含量的相关分析结 论一样,即也是负相关或相关性不强。说明有外 源核素输入,改变了该区域土壤中的 Th/U 比, 再一次证明了该核设施确实向周边环境释放了放 射性元素。

为了进一步分析 U、Th 和 K 在环境中的迁移,给出了各区样品中 U、Th、K 含量及 Th/U 比的平均值、最大值和最小值。

由表 5 可见, 对照区的 Th/U 比平均值是 1.57, 异常区的 Th/U 比平均值小于 0.3, 而砂岩 和页岩的 Th/U 比都大于 1.6^[18]。其主要原因是 Th 在自然界比较稳定、不易迁移, 而 U 则容易进 入溶液向周围环境迁移, 从而打破了自然界的 U、 Th 平衡。

2.5 放射性元素在不同颗粒度土壤中的分布

为了获得不同颗粒度土壤中3种元素的分布 情况,在上异常区和下异常区各选取1个土壤样 品,样品号分别为'S1'和'S62'。对'S1'和'S62' 两个土壤样品按不同粒度进行筛分,用相同的方 法进行放射性元素含量分析,结果列入表6。由 表6可知,当土壤粒径小于0.05 mm时,土壤中 U、Th含量明显提高,说明U、Th是吸附在粘粒 上的,而K的含量在不同的土壤颗粒中变化 不大。

319
319

Table 4 Correlation analysis results for the Th/U ratio in different zones									
区域	皮尔逊相关系数	平方和与叉积	协方差	样品个数 n					
(Zones)	(Pearson correlation)	(Sum of squares and cross-products)	(Covariance)	(Sample number)					
对照区(Reference zone)	1	2.159	0.154	15					
上异常区(Upper zone)	-0.231	-0.153	-0.011	15					
下异常区(Lower zone)	0.043	0.007	0.001	11					
Ш	0.543	0.238	0.030	9					

表 4 各区域土壤中 Th/U 比的相关分析

表5 各区域土壤U、Th、K含量对比

Table 5	Comparison	of U,	Th	and K	content	in	different	zone
---------	------------	-------	----	-------	---------	----	-----------	------

元素	上昇	常区(Upper z	zone)	下异常区(Lower zone)			对照区(Reference zone)			
(Elements)	\overline{w}	w_{max}	$w_{ m min}$	\overline{w}	$w_{ m max}$	$w_{ m min}$	\overline{w}	$w_{ m max}$	w_{\min}	
U	23. 0×10^{-6}	30.1×10 ⁻⁶	12.9×10 ⁻⁶	20.1×10 ⁻⁶	24.6×10 ⁻⁶	17.8×10 ⁻⁶	8.32 $\times 10^{-6}$	11.9×10 ⁻⁶	3.35 $\times 10^{-6}$	
Th	5.46×10 ⁻⁶	6.16 \times 10 ⁻⁶	4.42 $\times 10^{-6}$	5.22 $\times 10^{-6}$	5.97 $\times 10^{-6}$	4.28 $\times 10^{-6}$	5.02 $\times 10^{-6}$	5.83 $\times 10^{-6}$	4.22×10^{-6}	
Κ	1.09%	1.56%	0.71%	1.02%	1.26%	0.87%	1.05%	1.47%	0.81%	
Th/U	0.26	0.39	0.13	0.26	0.31	0.21	1.57	1.75	1.02	

表 6 不同粒度土壤颗粒中元素的含量

Table 6 Conter	t of 3	8 elements	in	various	size	of	soil	particles
----------------	--------	------------	----	---------	------	----	------	-----------

粒径(Particle size)/		S1		S62			
mm	w(U)	w(Th)	<i>w</i> (K)	w(U)	w(Th)	w(K)	
>2.5	23.8 $\times 10^{-6}$	5.71 \times 10 ⁻⁶	1.18%	18.00×10^{-6}	5.58 $\times 10^{-6}$	1.05%	
0.93~2.5	20.6×10 ⁻⁶	5.2×10 ⁻⁶	1.02%	16.0×10 ⁻⁶	4.99 $\times 10^{-6}$	0.969%	
0.095~0.93	24.1 \times 10 ⁻⁶	5.83 $\times 10^{-6}$	1.13%	16.9×10 ⁻⁶	6.23 $\times 10^{-6}$	1.09%	
0.05~0.095	30.2×10^{-6}	7.28 $\times 10^{-6}$	1.2%	22. 0×10^{-6}	6.69 $\times 10^{-6}$	0.99%	
0.030 8~0.05	29.9 $\times 10^{-6}$	7.41×10 ⁻⁶	1.03%	22.7×10 ⁻⁶	6.58 $\times 10^{-6}$	1.02%	
<0.030 8	29.1 \times 10 ⁻⁶	7.08 $\times 10^{-6}$	1.1%	19.4×10 ⁻⁶	7.29 $\times 10^{-6}$	1.13%	

3 结 论

用中子活化分析法分析了某核设施场区及周 围土壤中U、Th、K的含量,研究了这3种元素在 土壤中的分布。通过对"异常区"和"对照区"土壤 中放射性元素含量以及Th/U比的相关分析,得 出"异常区"和"对照区"之间相关性不强,说明核 设施向周边环境释放了少量的放射性元素,打破 了原来自然界的U、Th平衡。另外,土壤粘粒中 的U、Th含量比其它土壤颗粒中要高,而且这种 趋势U比Th更为明显;而K含量在不同的土壤 颗粒中变化不大。通过上述研究可提供该地区天 然放射性背景值、放射性元素在当地自然条件和 地质环境下的迁移行为,为极低放废物的安全填 埋和环境影响评价提供依据。

参考文献:

- [1] Lozano J C, Rodriguez P B, Tome F V. Distribution of Long-Lived Radionuclides of the U-238 Series in the Sediments of a Small River in a Uranium Mineralized Region of Spain[J]. J Environ Radioactiv, 2002, 63(2): 153-171.
- [2] Saidou, Bochud F, Laedermann J P, et al. A Comparison of Alpha and Gamma Spectrometry for Environmental Natural Radioactivity Surveys[J]. Appl Radiat Isot, 2008, 66(2): 215-222.
- [3] Asfahani J, Aissa M, Al-Hent R. Uranium Migration in a Sedimentological Phosphatic Environment in Northern Palmyrides, Al-Awabed Area, Syria[J].

Appl Radiat Isotopes, 2007, 65: 1 078-1 086.

- [4] Dickson B L. Recent Advances in Aerial Gamma-Ray Surveying[J]. J Environ Radioactiv, 2004, 76 (1-2): 225-236.
- [5] Whicker J J, Pinder J E, Ibrahim S A, et al. Uranium Partition Coefficients (Kd) in Forest Surface Soil Reveal Long Equilibrium Times and Vary by Site and Soil Size Fraction[J]. Health Phys, 2007, 93(1): 36-46.
- [6] Al-Masri M S, Al-Akel B, Nashawani A, et al. Transfer of K-40, U-238, Pb-210, and Po-210 From Soil to Plant in Various Locations in South of Syria[J]. J Environ Radioactiv, 2008, 99(2): 322-331.
- [7] Sundar U, Ramamurthy V, Buche V, et al. Rapid Measurements of Concentrations of Natural Uranium in Process Stream Samples via Gamma Spectrometry at an Extraction Facility [J]. Talanta, 2007, 73: 476-482.
- [8] Radenkovic M B, Cupac S A, Joksic J D, et al. Depleted Uranium Mobility and Fractionation in Contaminated Soil (Southern Serbia) [J]. Environ Sci Pollut R, 2008, 15(1): 61-67.
- [9] Peng B, Piestrzynski A, Pieczonka J, et al. Mineralogical and Geochemical Constraints on Environmental Impacts From Waste Rock at Taojiang Mnore Deposit, Central Hunan, China[J]. Environ Geol, 2007, 52(7): 1 277-1 296.
- [10] Boulyga S F, Prohaska T. Determining the Isotopic Compositions of Uranium and Fission Products in Radioactive Environmental Microsamples Using Laser Ablation ICP-MS With Multiple Ion Counters[J].

Anal Bioanal Chem, 2008, 390: 531-539.

- [11] Ellam R M, Keefe K. MC-ICP-MS Analysis of Non-Natural U Isotope Ratios Using a Th-229/Th-232 External Mass Bias Correction[J]. J Anal Atom Spectrom, 2007, 22(2): 147-152.
- [12] Ge Liang-Quan, Tong Chun-Han, Li J C, et al. INAA and ATEM Study of Geogas Materials From Concealed Faults [J]. J Trace Microprobe Tech, 2000, 18(1): 51-60.
- [13] Tong Chun-Han, Zhou S C, Li J C, et al. The Preparation and Characteristics of the Geochemical Certified Reference Material BEM (Emeishan Basalt) [J]. Geostand Geoanal Res, 2005, 29(2): 225-231.
- [14] Hashem M H, Hamed P, Alireza V N. Experimental Optimization of a Landmine Detection Facility Using PGNAA Method[J]. Nucl Sci Tech, 2008, 19: 109-112.
- [15] 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.
- [16] 田伟之,倪邦发,王平生.中子活化分析在当代无机 痕量分析计量学中的作用:Ⅱ.参量法 NAA:相对 法 NAA 的理想辅助方法[J].核化学与放射化学, 2004,26(4):193-197.
- [17] 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.
- [18] 刘英俊,曹励明,李兆麟.元素地球化学[M].北京: 科学出版社,1984.