

Radiolyijyn määrittäminen sedimenttien ajoitusta varten

Janne Lempinen

Pro gradu –tutkielma
Lokakuu 2012
Radiokemian laboratorio
Kemian laitos
Helsingin yliopisto

Tiedekunta/Osasto — Fakultet/Sektion — Faculty		Laitos — Institution — Department	
Matemaattis-luonnontieteellinen		Kemian laitos	
Tekijä — Författare — Author Janne Lempinen			
Työn nimi — Arbetets titel — Title Radiolyijyn määrittäminen sedimenttien ajoitusta varten			
Oppiaine — Läroämne — Subject Radiokemia			
Työn laji — Arbetets art — Level Pro gradu -tutkielma		Aika — Datum — Month and year Lokakuu 2012	Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages 87 s., liitteet 25 s.
Tiivistelmä — Referat — Abstract			
<p>Osa uraanisarjaan kuuluvan ^{226}Ra:n hajotessa muodostuvasta ^{222}Rn:sta tihkuu maasta ilmakehään. ^{222}Rn:n hajotessa edelleen muodostuu radiolyijyä (^{210}Pb), joka päättyy laskeumassa maahan ja vesistöihin. Vesistöissä ^{210}Pb sitoutuu sedimentoituviin partikkeleihin ja päättyy sedimenttiin. Sedimentin radiolyijy koostuu tukeutuneesta sedimentin ^{226}Ra:n hajotessa syntyvästä radiolyijystä sekä tukeutumattomasta radiolyijystä, joka on peräisin laskeumasta. Tukeutumattomaa radiolyijyä voidaan käyttää sedimenttien ajoitukseen aina noin 150 vuoden päähän. Radiolyijyajoituksessa käytetään malleja, joissa oletetaan vakioksi sedimentoitumisnopeus ja radiolyijyn vuo sedimenttiin, tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuus sedimentin pinnalla tai pelkästään radiolyijyvuo.</p> <p>Radiolyijy on määritetty perinteisesti alfaspektrometrisesti tyttärentyttäreensä ^{210}Po:n kautta. Tämä menetelmä vaatii työläästi radiokemiallisen erottelun. Nykyisin myös gammaspektrometriaa voidaan hyödyntää radiolyijyn määrittämiseen suoraan sedimenttinäytteestä, mutta radiolyijyn alhaisella gammaenergialla gammasäteilyn itseabsorptio näytteeseen voi olla merkittävää ja vaihdella näytteen alkuainekoostumuksen mukaan. Radiolyijyn gammaenergia on alhainen ja intensiteetti pieni, mikä vaikeuttaa gammaspektrometriasta määrittämistä. Lisäksi tunnetaan useita menetelmiä, joissa radiolyijy määritetään tyttärensä ^{210}Bi:n tai sen omien beetahiukkasten kautta. Myös näiden menetelmien radiokemialliset erottelut ovat työläitä.</p> <p>Pro gradu -työn kokeellisessa osassa määritettiin radiolyijy Umbozeron ja Pitkälammen sedimentteistä alfa- ja gammaspektrometrisesti ja tehtiin sedimentteille radiolyijyajoitus. Gammaspektrometriassa tutkittiin itseabsorptiota Cutshallin menetelmällä. Työn tavoitteena oli kehittää radiolyijyn määrittämiseksi uusi menetelmä, joka olisi vähemmän työläs kuin alfaspektrometria mutta herkempi kuin gammaspektrometria. Uudessa menetelmässä hyödynnetään 3 M Emporen valmistamaa kiinteäfaasiuuttosuodatinta Strontium Diskiä, joka uuttaa strontiumin laimeasta typpihappoliuoksesta kvantitatiivisesti. Radiolyijyn havaittiin pidättyvän Strontium Diskiin. Radiolyijy mitattiin Strontium Diskeistä nestetuikelaskennalla.</p> <p>Strontium Diskiä hyödyntävässä uudessa menetelmässä saatiin useimmilla näytteillä pienemmät radiolyijypitoisuudet kuin alfaspektrometrisesti määritettynä, mikä voi johtua vaimenemisesta tai siitä, ettei radiolyijy pidättynyt Strontium Diskiin kvantitatiivisesti. Menetelmä vaatii vielä kehittelyä, mutta sen etuna on nestetuikelaskennan korkea efektiivisyys radiolyijylle ja alfaspektrometristä määrittämistä pienempi työmäärä. Alfa- ja gammaspektrometrian tulokset vastasivat hyvin toisiaan. Itseabsorptio ei ollut gammaspektrometriassa merkittävää työssä mitatuilla enintään noin 5 gramman sedimenttinäytteillä. Umbozeron sedimentille saatiin alfaspektrometrisesti ja uudella menetelmällä tuloksia, jotka vastasivat aiemmin julkaistuja. Pitkälammen sedimentti oli sekoittunut, eikä sitä voitu ajoittaa.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords radiolyijy, Pb-210, polonium, Po-210, sedimentti, ajoitus, Strontium Disk, Cutshallin menetelmä			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited Kumpulan tiedekirjasto			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Additional information			

Sisältö

1	Johdanto	1
2	Radiolyijyajoitus ja radiolyijyn määritysmenetelmät	3
2.1	Radiolyijy ajoituksen työkaluna	3
2.1.1	Tukeutumaton radiolyijy sedimenttien iänmäärityksen perustana	3
2.1.2	Sedimentoitumisnopeuden ja radiolyijyn vuon vakioksi oletta- vat mallit	5
2.1.3	Pintasedimentin radiolyijypitoisuuden vakioksi olettava malli .	8
2.1.4	Radiolyijyvuo vakioksi olettava malli	10
2.1.5	Ajoitusmallien vertailua	13
2.1.6	Radiolyijyajoituksen validoinnista ja haasteista	14
2.2	Radiolyijyn määrittäminen sedimenttinäytteistä	16
2.2.1	Sedimentin gammaspektrometria ja itseabsorption huomiointi kokeellisilla menetelmillä	18
2.2.2	Kemiallisen saannon määrittäminen radiokemiallisissa erotteluissa .	21
2.2.3	Sedimenttinäytteiden esikäsittely radiokemiallisia erotteluja var- ten	23
2.2.4	Radiolyijyn määrittäminen ^{210}Po :n spontaanin saostumisen avulla .	24
2.2.5	Nesteuutto radiolyijyn radiokemiallisissa erotteluissa	27
2.2.6	Ioninvaihtokromatografia radiolyijyn erottamisessa	28
2.2.7	Saostukset radiolyijyn erotteluissa ja laskentapreparaattien val- mistuksessa	29
2.2.8	Radiolyijyn erotus ekstraktiokromatografisilla hartseilla	31
2.2.9	Radiolyijyn ja sen tytärien mittaaminen liuoksesta nestetuikelasku- rilla	33
2.2.10	Radiolyijyn analyysimenetelmien vertailu ja soveltaminen ajoi- tustutkimuksiin	35
3	Järvisedimenttien radiolyijyajoitus ja radiolyijyn määrityksen kehit- täminen	37
3.1	Työn tarkoitus	37
3.2	Menetelmät ja laitteistot	38
3.2.1	Näytteet ja niiden esikäsittely	38
3.2.2	Kuivan sedimentin gammaspektrometrinen mittaaminen	40
3.2.3	Itseabsorptiokorjaus Cutshallin menetelmällä	43
3.2.4	Radiolyijyn määrittäminen tasapainossa olevan ^{210}Po :n avulla	44

3.2.5	Merkkiainekokeet Strontium Diskillä	46
3.2.6	Strontium Diskin hyödyntäminen radiolyijyn gammasektrometrisessä määrittämisessä	48
3.2.7	Strontium Diskin hyödyntäminen radiolyijyn määrittämisessä nestetuikelaskurilla	48
3.3	Tulokset	52
3.3.1	Sedimenttien ^{137}Cs -profiilit	52
3.3.2	Tukeutumattoman radiolyijyn määrittäminen gammaspektrometrisesti	53
3.3.3	Tukeutumattoman radiolyijyn määrittäminen ^{210}Po -analyysien avulla	58
3.3.4	Strontium Diskille tehtyjen merkkiainekokeiden saanto	62
3.3.5	Sedimenttien ^{210}Pb :n määrittäminen Strontium Diskillä gammaspektrometrisesti	62
3.3.6	Sedimenttien ^{210}Pb :n määrittäminen Strontium Diskillä ja nestetuikelaskurilla	65
3.3.7	Umbozeron sedimentin ajoitustulokset eri menetelmillä	68
3.3.8	Pitkälammen keskimääräinen sedimentoitumisnopeus	72
3.4	Tulosten tarkastelu ja pohdinta	72
3.4.1	Tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus eri analyysimenetelmillä	73
3.4.2	Kokonaisradiolyijypitoisuus eri menetelmillä määritettynä	74
3.4.3	Analyysimenetelmien soveltuvuus käytännön työhön	78
3.4.4	Ajoitustulosten tarkastelu	80
4	Yhteenveto	82
	Viitteet	84
	Liitteet	87
A	Sedimenttinäytteiden gammamittausten tulokset	88
B	Itseabsorption huomioimiseksi tehdyt gammamittaukset	95
C	Sedimenttinäytteiden ^{210}Po-analyysien tulokset	99
D	Strontium Diskien gammamittausten tulokset	107
E	Strontium Diskien nestetuikelaskennan tulokset	108
F	Umbozeron sedimentin ajoitustulokset	111

1 Johdanto

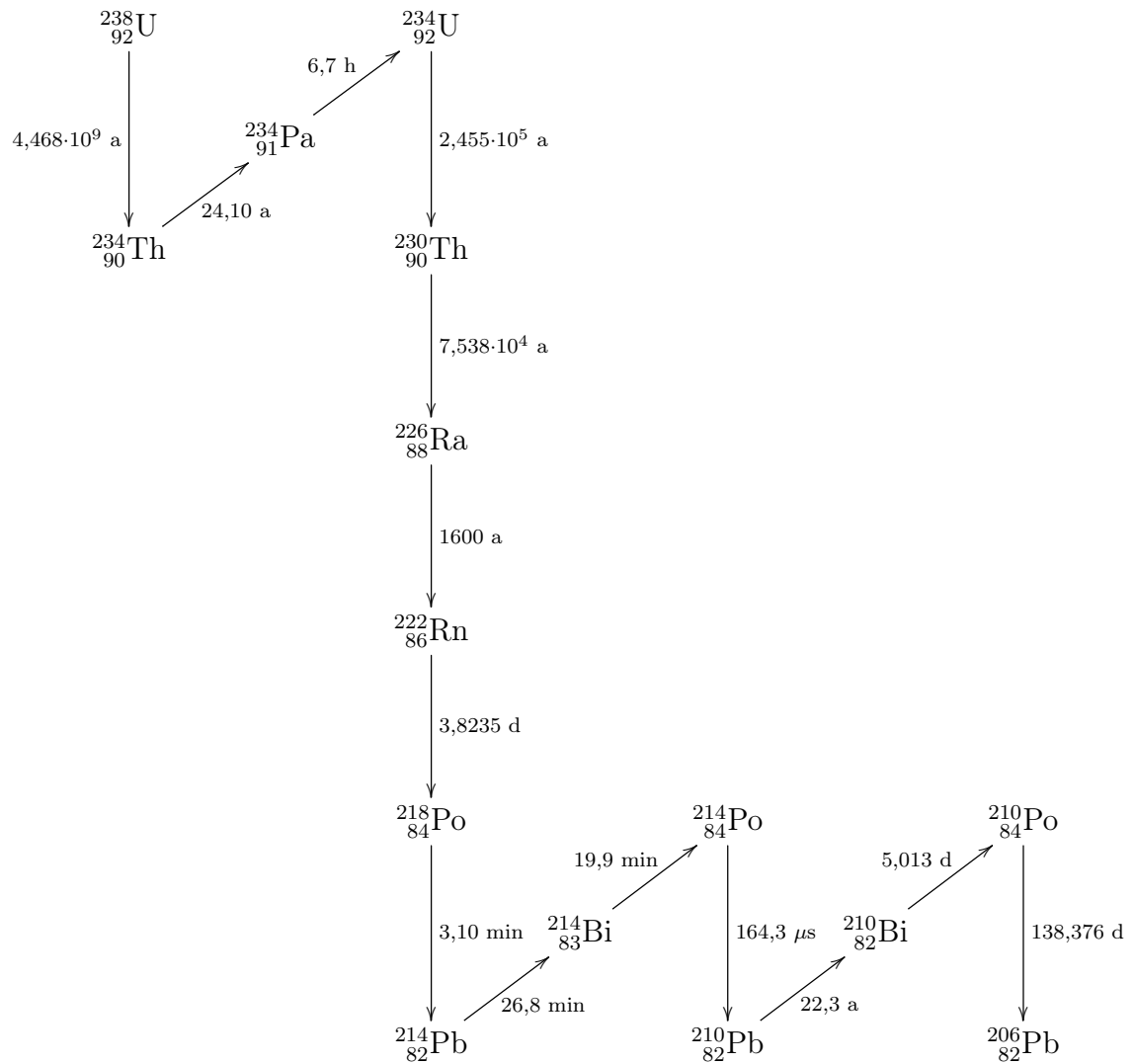
Luonnon kolme radioaktiivista hajoamissarjaa alkavat uraanin isotoopeista ^{238}U ja ^{235}U sekä toriumisotoopista ^{232}Th . Hajoamissarjoille yhteistä on se, että niihin kaikkiin kuuluu radonisotooppi. Jalokaasuna radon pääsee jossain määrin tiukkumaan maa- ja kallioperän pintakerroksista ilmakehään. 99 % ilmakehän radonista on peräisin mantereilta, kun taas vesistöistä radonia pääsee ilmakehään vain vähän.¹

Kuvassa 1 (s. 2) on esitetty uraanisarjan hajoamisketju ja sarjaan kuuluvien radionuklidien puoliintumisaajat. Kuvasta nähdään, että sarjaan kuuluvan ^{222}Rn :n puoliintumisaika on vajaat neljä vuorokautta. Jalokaasuna radon ei poistu ilmakehästä märkä- eikä kuivalaskeuman mukana ja ehtii näin ollen kulkeutua pitkiäkin matkoja.¹ Hajoamisketjussa radonia seuraavien viiden nuklidin puoliintumisaajat ovat alle puoli tuntia eli lyhyitä verrattuna ^{210}Pb :n puoliintumisaikaan, joka on 22,3 vuotta. Lyhyiden puoliintumisaikojen perusteella voidaankin käytännössä katsoa ^{226}Ra :n olevan ^{210}Pb :n emonuklidi.

^{210}Pb poistuu ilmakehästä märkä- ja kuivalaskeuman mukana ja sen pitoisuuteen laskeumassa vaikuttavat esimerkiksi maantieteellinen sijainti ja sademäärä. Radiolyijylaskeuman suuruus oletetaan kuitenkin yleensä vakioksi vuotta pidemmällä tarkastelujaksolla.² Radiolyijylaskeuma päättyy vesistöihin ja aikanaan sedimentoituvien hiukkasten mukana sedimenttiin. Sedimentissä on tällöin sekä sedimentissä ^{226}Ra :n hajoamisen seurauksena syntyneitä ^{210}Pb :a eli radiolyijyä että alunperin ilmakehän laskeumasta peräisin olevaa radiolyijyä.^{2,3} Uraanisarjan loppuosan epätasapainoa voidaan käyttää hyödyksi sedimentoitumisen tutkimisessa.³

Tässä pro gradu -tutkielmassa on kaksi pääteemaa: radiolyijyajoitus ja radiolyijyn määrittäminen. Radiolyijyajoitus mahdollistaa erilaisiin sedimentoitumista ja radiolyijyn vuota sedimenttiin koskeviin oletuksiin nojautuen sedimenttien ajoituksen noin viiden tai kuuden radiolyijyn puoliintumisaajan eli jopa 150 vuoden päähän.⁴ Tämä on hyödyksi teollisen aikakauden aikana muodostuneiden sedimenttien tutkimuksessa.⁵ Tutkielman kirjallisuusosassa luvussa 2 tarkastellaan ensiksi radiolyijyajoituksessa käytettäviä oletuksia ja niistä johdettuja ajoitusmalleja. Tämän jälkeen käsitellään menetelmiä radiolyijyn määrittämiseksi erityisesti sedimenttinäytteistä.

Tutkielman kokeellisessa osassa luvussa 3 määritetään radiolyijypitoisuudet kahdesta järvisedimentistä alfa- ja gammaspektrometrisesti. Lisäksi pyritään kehittämään uudenlaista yksinkertaisempaa menetelmää radiolyijyn määrittämiseksi, sillä perinteiset menetelmät vievät aikaa ja ovat työläitä. Sedimenttikerrosten iät lasketaan eri ajoitusmalleista ja eri menetelmillä määritetyistä radiolyijypitoisuuksista ja eri menetelmien tuloksia vertaillaan.



Kuva 1: Uraanisarjan hajoamisketjun päähaara. Pystysuorat nuolet kuvaavat alfahajoamisia ja vinot nuolet betahajoamisia. Nuolten viereen on merkitty kunkin hajoamisen emonuklidin puoliintumisaika. ⁶

2 Radiolyijyajoitus ja radiolyijyn määritysmenetelmät

2.1 Radiolyijy ajoituksen työkaluna

Radiolyijyajoitus esiteltiin ensimmäisen kerran konferenssissä 1963 ja ensimmäisen kerran sitä sovellettiin jäätiköiden ajoitukseen. Goldberg⁷ tutki jäätiköiden radiolyijyä ja tarkasteli kahta oletusta liittyen radiolyijyn kertymiseen jäätiköihin. Molemmissa oletuksissa radiolyijyn kertymistä jäätikköön pidettiin vakiona. Ensimmäisen oletuksen mukaan radiolyijyä kertyi jäätikköön vakionopeudella, mutta veden kertyminen vaihteli ajan suhteen. Toisessa, rajoittavammassa oletuksessa radiolyijyn lisäksi myös veden kertymisnopeus jäätikköön oli vakio. Goldbergin grönlantilaiselta jäätiköltä kerätty aineisto toteutti hyvin jälkimmäisen oletuksen ja sen avulla arvioitu jäätikön muodostumisnopeus vastasi hyvin muilla menetelmillä saatuja tuloksia. Goldbergilla ei ollut riittävästi aineistoa ensimmäisen oletuksen testaamiseksi.

Appleby ja Oldfield⁸ sovelsivat Goldbergin ensimmäistä oletusta sedimenttien ajoitukseen ensimmäisen kerran 1978. He olettivat radiolyijyn kertymisen sedimenttiin ajan suhteen vakioksi, vaikka sedimentoituvan kiintoaineksen määrä vaihteli ajan suhteen heidän tutkimissaan järvissä. Appleby ja Oldfield osoittivat, että sedimentoituminen oli nopeutunut ajan kuluessa. Sedimentoitumisen nopeutumisen takia radiolyijy oli laimentunut sedimentissä, sillä sen vuo sedimenttiin oli vakio.

Seuraavassa tarkastellaan radiolyijyajoituksessa yleisimmin käytettyjä malleja ja vertaillaan niitä. Ensin kuitenkin määritellään tukeutuneen ja tukeutumattoman radiolyijyn käsitteet ja tarkastellaan tapoja laskea tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus, sillä ajoitusmallit perustuvat tukeutumattomaan radiolyijyyn. Seuraavaksi tarkastellaan tukeutumattomaan radiolyijyyn perustuvia ajoitusmalleja, joissa tehdään erilaisia oletuksia sedimentoitumisnopeuden, sedimentin pintakerroksen tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuuden sekä sedimenttiin päätyvän radiolyijyn vuon suhteen.

2.1.1 Tukeutumaton radiolyijy sedimenttien iänmäärityksen perustana

Sedimenttien iänmääritys radiolyijyn avulla perustuu uraanisarjan loppuosan epätasapainoon. Sedimentin radiolyijy voidaan jakaa tukeutuneeseen ja tukeutumattomaan komponenttiin. Tukeutunut radiolyijyaktiivisuus on seurausta sedimentissä olevan ²²⁶Ra:n hajoamisesta tyttäriseen.² Tukeutunut osuus radiolyijyn aktiivisuudesta on tasapainossa ²²⁶Ra:n kanssa,⁹ joten ²²⁶Ra:n aktiivisuus ja ²¹⁰Pb:n tukeutunut ak-

tiivisuus ovat yhtä suuret. Tukeutumaton osuus radiolyijyn aktiivisuudesta saadaan vähentämällä ^{210}Pb :n kokonaisaktiivisuudesta tukeutunut radiolyijyaktiivisuus. Tukeutumaton aktiivisuus pienenee sedimentissä ^{210}Pb :n puoliintumisaajan (22,3 vuotta) mukaisesti, kun taas tähän verrattuna tukeutunut aktiivisuus pysyy likimain vakiona ^{226}Ra :n puoliintumisaajan ollessa 1600 vuotta.⁹

Tukeutumaton radiolyijy toimii sedimentissä kellona, joka ilmaisee sedimenttikerroksen muodostumisesta kuluneen ajan. Järvisedimentteihin kertyvän tukeutumattoman radiolyijyn määrä riippuu ensinnäkin ilmakehästä tulevan laskeuman suuruudesta, mutta myös järven valuma-alueen suuruudesta ja veden viipymääjasta järvessä. Lisäksi järvessä tapahtuvaan sedimentoitumiseen vaikuttavat hiukkasten vajoamisnopeus ja se, kuinka tiukasti radiolyijy adsorboituu sedimentoituviin hiukkasiin.²

Tukeutumaton radiolyijy ei voida määrittää suoraan, vaan sen laskemiseksi täytyy tietää radiolyijyn kokonaispitoisuus ja tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus. Tukeutunut radiolyijypitoisuus voidaan selvittää kolmella tavalla. Mikäli ^{226}Ra voidaan määrittää kustakin sedimenttikerroksesta erikseen, saadaan selville mahdolliset sedimenttikerrosten väliset tukeutuneen radiolyijyn pitoisuuden vaihtelut.⁹ ^{226}Ra voidaan määrittää myös ^{214}Pb :n tai ^{214}Bi :n gammasiirtymien avulla näytteestä, jossa nämä nuklidit ovat tasapainossa ^{226}Ra :n kanssa.¹⁰ Edellä kuvattu ^{226}Ra :n määrittäminen on ainoa tapa määrittää tukeutunut radiolyijypitoisuus suoraan ja huomioida sen vaihtelut syvyyden funktiona.⁹

Mikäli tukeutuneen radiolyijyn pitoisuuden suora määrittäminen ei ole mahdollista tai toivottavaa, voidaan käyttää epäsuoria menetelmiä sedimentin tukeutuneen radiolyijyn pitoisuuden arvioimiseksi. Epäsuorissa menetelmissä tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus oletetaan samaksi kaikissa sedimenttikerroksissa. Jos näytteitä on otettu tarpeeksi syvältä sedimentistä, ei sedimentin radiolyijyn kokonaispitoisuus enää pienene syvyyden funktiona pohjimmaisissa kerroksissa. Tukeutumaton radiolyijy on siis näissä vanhimmissa kerroksissa jo kuollut pois. Tällaisessa tapauksessa tukeutunut radiolyijypitoisuus voidaan laskea keskiarvona pohjimmaisten kerrosten radiolyijypitoisuuksista. Jos tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus lasketaan keskiarvona pohjakerrosten sedimenttien radiolyijypitoisuuksista, tulee ainakin kolmen alimman kerroksen radiolyijypitoisuus olla mittaustarkkuuden puitteissa sama.⁹

Kolmas tapa määrittää tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus sedimentissä on sovittaa eksponenttifunktio mitattuihin radiolyijyn kokonaispitoisuuksiin syvyyden funktiona. Sovitus voidaan tehdä, jos radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus syvyyden funktiona pienenee eksponentiaalisesti.⁹ Sovituksen hyvyttä täytyy tietenkin arvioida kriittisesti. Tässä työssä käytetyn Origin-ohjelman versiolla 7.5 voidaan sovittaa mittaus-

tuloksiin yhtälö, joka on muotoa¹¹

$$y = y_0 + A_1 e^{-\frac{x}{t_1}}, \quad (1)$$

jossa on muuttujana syvyys x . Yhtälö 1 sisältää vakiot A_1 , y_0 ja t_1 , joista y_0 on arvo, jota funktion arvo y lähestyy asymptoottisesti muuttujan x arvon kasvaessa.¹¹ Kyseessä on siis sedimentin tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus. Kuten edellä sedimentin pohjakerrosten radiolyijypitoisuuksien keskiarvona lasketun tukeutuneen radiolyijypitoisuuden yhteydessä, myös eksponenttifunktion sovituksessa määritetty tukeutunut radiolyijypitoisuus oletetaan samaksi kaikille sedimenttikerroksille.

Tukeutuneen radiolyijyn pitoisuuden määrittämiseen käytettävistä kolmesta tavasta vain ²²⁶Ra:n määrittäminen kussakin kerroksessa erikseen antaa tulokseksi suoraan tukeutuneen radiolyijypitoisuuden. Kaksi muuta tapaa ovat epäsuoria ja niissä oletetaan koko sedimenttipatsaan tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus samaksi.⁹ Tukeutuneen radiolyijypitoisuuden määrittämiseksi pohjakerrosten radiolyijypitoisuuden keskiarvona tarvitaan riittävän syvältä otettuja sedimenttinäytteitä. Eksponenttifunktion sovituksella voidaan arvioida tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus myös silloin, jos näytteitä ei ole otettu niin syvältä että tukeutumaton radiolyijy olisi kuollut pois. Jatkossa tarkastellaan erilaisia ajoitusmalleja, jotka kaikki perustuvat tukeutumattomaan radiolyijyn aktiivisuuteen. Malleissa oletetaan, että radiolyijy sitoutuu sedimenttiin tiukasti eikä mobilisoidu sedimentoitumisen jälkeen ja ettei sedimentti sekoitu minkään prosessin vaikutuksesta.⁴

2.1.2 Sedimentoitumisnopeuden ja radiolyijyn vuon vakioksi olettavat mallit

Ensimmäiseksi tarkastellaan radiolyijyajoituksen yksinkertaisia malleja. Näissä malleissa oletetaan vakioksi sekä sedimentoitumisnopeus että radiolyijyn vuo sedimenttiin. Yksinkertainen malli voidaan johtaa helposti hajoamislaista

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-\lambda t}, \quad (2)$$

jossa $C(t)$ ja C_0 ovat tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuudet ajanhetkellä t ja sedimentoitumishetkellä sekä λ on radiolyijyn hajoamisvakio.

Kun vakiosedimentoitumisnopeus V ilmaistaan pituusyksiköissä aikayksikköä kohti, voidaan merkitä $V = x/t$. Yhtälö 2 voidaan muuntaa kuvaamaan tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuutta ajan t sijasta syvyyden x funktiona sijoittamalla yhtälöön 2 $t = x/V$, jolloin yhtälö saadaan muotoon⁴

$$C(x) = C_0 \cdot e^{-\lambda \frac{x}{V}}. \quad (3)$$

Yhtälöä 3 voidaan käyttää vakioksi oletettavan sedimentoitumisnopeuden V määrittämiseen mittaamalla tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuutta syvyyden funktiona ja sovittamalla mittaustuloksiin eksponenttifunktio.⁴ Eksponenttifunktion vakio C_0 on tällöin tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus sedimentin pinnalla ja sedimentoitumisnopeus V voidaan laskea sovitukselta saatavan vakion λ/V avulla. Sovituksen hyvyyteen on syytä kiinnittää huomiota, sillä oletus sekä sedimentoitumisnopeuden että radiolyijyn vuon vakioisuudesta on melko rajoittava. Jos mittaukset eivät toteuta eksponenttifunktiota, voidaan päätellä että oletukset eivät tutkittavan sedimentin osalta toteudu.

Rizzo *et al.*¹⁰ ajoittivat Palermonlahden sedimentin edellä kuvatun mallin avulla. Heidän tutkimuksessaan sedimentinäytteet pidettiin suljetuissa petrimaljoissa 20 päivän ajan ennen gammaspektrometristä mittausta. Sedimentistä määritettiin gammaspektrometrisesti radiolyijyn kokonaispitoisuus ja ^{214}Bi , jonka oletettiin 20 päivän aikana kasvaneen tasapainoon ^{226}Ra :n kanssa. Tukeutumaton radiolyijypitoisuus laskettiin radiolyijyn kokonaispitoisuuden ja ^{214}Bi :n pitoisuuden eli tukeutuneen radiolyijyn pitoisuuden erotuksena. Lisäksi tutkimuksessa mitattiin sedimentin ^{137}Cs -pitoisuudet. Eksponenttifunktion sovituksessa jätettiin huomiotta ylimmät 7 cm sedimentistä, sillä ne eivät sopineet eksponenttifunktioon. Jäljelle jääneisiin mittaustuloksiin tehdyn sovituksen korrelaatiokerroin R^2 oli 0,77. Keskimääräiseksi sedimentoitumisnopeudeksi saatiin tutkimuksessa $5,8 \pm 0,7$ mm/a. Tutkimuksessa sedimentoitumisnopeuden oletettiin olleen sama myös sedimentin pintakerroksille, jotka oli jätetty pois sovitukselta. Tulosten varmentamiseksi tarkasteltiin myös ^{137}Cs -pitoisuutta. Vuotta 1986 vastaava korkein ^{137}Cs -pitoisuus vastasi hyvin myös kerroksen radiolyijyajoituksella määritettyä ikää.

Palermonlahden sedimenttiä ovat tutkineet myös Di Leonardo *et al.*¹² He määrittivät kauempaa rannasta otetulle sedimentille sedimentoitumisnopeudeksi yhtälön 3 mukaisesti 1,7–2,8 mm/a. Samassa tutkimuksessa tutkittiin myös kahta sedimenttipatsasta, jotka oli kairattu Sisilian länsirannikolta Augustan lähietäisyydeltä. Toinen sedimenttipatsasta ajoitettiin gammittauksen avulla ja toinen määrittämällä radiolyijyn tyttärentyttä ^{210}Po , jonka oletettiin olevan radiolyijyn kanssa tasapainossa. Näiden sedimenttipatsaiden ajoitus ei onnistunut yhtä yksinkertaisesti, sillä molemmissa havaittiin äkillinen radiolyijypitoisuuden lasku joitakin senttimetrejä pinnan alapuolelta. Tämä tulkittiin merkiksi sedimentin sekoittumisesta.

Gammaspektrometrisesti ajoitetun sedimenttipatsaan keskimääräiseksi sedimentoitumisnopeudeksi saatiin tutkimuksessa 1,3–2,2 mm/a, kun taas ^{137}Cs :n perusteella sedimentoitumisnopeudeksi saatiin 1,1–1,6 mm/a. Toisesta sedimenttipatsasta ^{210}Po :n avulla määritetty sedimentoitumisnopeus 4,6–6,3 mm/a. Sekoittunut osuus sedimen-

tistä oli korkeamman sedimentoitumisnopeuden patsaassa syvemmällä kuin toisessa. Mittaustulosten epävarmuuksien ja sedimentoitumisnopeuksien eron perusteella tutkimuksessa pääteltiin, että sama prosessi on voinut vaikuttaa sedimenttien sekoittumiseen.¹²

Edellä esiteltiin tutkimuksia, joissa oli sovellettu yhtälön 3 mukaista yksinkertaista mallia. Tällainen malli voi olla sedimenteille liian yksinkertainen, sillä sedimenttien kuivamassan tiheys vaihtelee syvyyden funktiona kokoonpuristumisen takia. Heti sedimentoitumisen jälkeen millimetrin paksuinen sedimenttikerros voi esimerkiksi olla kokoonpuristumisen takia sadan vuoden päästä muodostumisestaan paksuudeltaan vain 0,2 mm. Kokoonpuristumisessa vesi puristuu pois sedimentin kuiva-aineen joukosta uusien sedimenttikerrosten kasautuessa vanhempien päälle.¹³ Lisäksi kokoonpuristumista voi tapahtua myös näytteenoton yhteydessä sedimenttiä kairattaessa.⁴ Vaikka edellä kuvattu sedimentoitumisnopeus V olisikin vakio, ei yhtälö 3 päde, mikäli sedimentti puristuu kokoon.

Sedimentin kokoonpuristumisen vaikutus voidaan yksinkertaisessa mallissa huomioida mittaamalla syvyyttä tavanomaisten pituuden yksiköiden sijaan *kumulatiivisen kuivamassan* avulla.⁴ Kumulatiivisella kuivamassalla tarkoitetaan sedimenttipatsaan tarkasteltavan kerroksen ja kaikkien sen yläpuolella olevien kerrosten yhteenlasketua massaa. Tällöin sedimentoitumisnopeus, jota oletuksen mukaan pidetään vakiona, ilmaistaankin sedimentoituvana kuivamassana aika- ja pinta-alayksikköä kohti. Tällä tavalla ilmaistua sedimentoitumisnopeutta kutsutaan jatkossa *massasedimentoitumisnopeudeksi* ja merkitään symbolilla U sen erottamiseksi pituusyksiköissä aikayksikköä kohti ilmaistusta lineaarisesta sedimentoitumisnopeudesta V . Tällöin saadaan yhtälöä 3 vastaava yhtälö

$$C(m) = C_0 \cdot e^{-\lambda \frac{m}{U}}, \quad (4)$$

jota voidaan soveltaa kuten yhtälöä 3. Yhtälön 4 kuvaamaa mallia kutsutaan CFCS-malliksi (Constant Flux/Constant Sedimentation).³

CFCS-mallia ovat käyttäneet Tylmann *et al.*¹⁴ ajoittaessaan Puolassa sijaitsevan Piaseczno-järven sedimenttiä. Heidän tutkimuksessaan kairattiin kolme sedimenttipatsasta järven syvimmästä kohdasta ja sedimenttikerrosten radiolyijyn kokonaispitoisuudet määritettiin ²¹⁰Po-mittauksin. Tukeutunut radiolyijypitoisuus oletettiin samaksi kaikissa kerroksissa. Määritettyihin tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuuksiin kumulatiivisen kuivamassan funktiona sovitetun eksponenttifunktion korrelaatiokerroin oli 0,95, mitä voidaan pitää erittäin hyvänä. Tämän perusteella artikkelissa todettiin CFCS-mallin oletusten toteutuvan. Massasedimentoitumisnopeuden arvoksi saatiin 0,025 g/cm²a. Samassa tutkimuksessa määritettiin sedimentoitumisnopeus myös

radiohiiliajoituksen avulla ja massasedimentoitumisnopeudeksi saatiin $0,066 \text{ g/cm}^2\text{a}$. Eri radionuklideilla määritettyjen massasedimentoitumisnopeuksien ero selitettiin sillä, että radiohiiliajoituksen aikaskaala on pidempi ja näytteitä oli otettu syvemmältä kuin mihin radiolyijyajoituksella päästäisiin.

Yhtälön 3 kuvaama malli ja CFCS-malli ovat oletuksiltaan melko rajoittavia. Mikäli oletukset sedimentoitumisnopeuden ja radiolyijyvuo vakioisuudesta eivät toteudu, poikkeavat tulokset merkittävästi niihin sovitetusta eksponenttifunktiosta. Edellä Rizzon tutkimuksen¹⁰ yhteydessä jouduttiin jättämään pintakerrosten mittaustuloksia pois sovituksesta ja Di Leonardon artikkelissa¹² käsiteltiin kahta sedimenttipatsasta, joissa molemmissa näkyi merkkejä joko sekoittumisesta tai siitä että sedimentoitumisnopeus tai radiolyijyn vuo eivät olleet vakioita. Yksinkertaisten oletusten rajoittavuuden vuoksi tarvitaankin jäljempänä esiteltäviä vähemmän rajoittavia malleja.

2.1.3 Pintasedimentin radiolyijypitoisuuden vakioksi oletettava malli

Edellä kuvattujen yksinkertaisten mallien rajoittavuutta vähentää, kun oletetaan vakioksi sedimentin pintakerroksen tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuus. Tällöin sedimentoitumisnopeus ja radiolyijyn vuo sedimenttiin voivat vaihdella, mutta ne ovat suoraan verrannollisia.¹³ Massasedimentoitumisnopeuden kasvaessa myös radiolyijyn vuo sedimenttiin täytyy kasvaa suhteellisesti yhtä paljon, jotta pintakerroksen tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus pysyisi vakiona.

Mikäli sedimentin pintakerroksen tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus C_0 oletetaan vakioksi, on muiden sedimenttikerrosten iänmääritys suoraviivaista. Jos tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus syvyydellä x olevassa sedimenttikerroksessa on $C(x)$, saadaan kyseisen kerroksen ikä $t(x)$ suoraan ratkaisemalla t hajoamislaista (yhtälö 2). Tällöin iäksi saadaan

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{C_0}{C(x)}. \quad (5)$$

Yhtälön 5 kuvaamaa mallia kutsutaan CSA-malliksi¹³ (Constant Specific Activity) tai CIC-malliksi³ (Constant Initial Concentration). CIC-malli poikkeaa sikäli edellä esitetystä CFCS-mallista, että CIC-mallissa sedimentin ikä syvyyden funktiona määritellään pisteittäin. CFCS-mallin ja yhtälön 3 kuvaaman yksinkertaisen mallin avulla määritetyillä sedimentoitumisnopeuksilla saadaan puolestaan sedimentin iälle syvyyden tai kumulatiivisen kuivamassan funktiona jatkuva funktio.

CIC-mallia on kritisoitu siitä, että oletus pintakerroksen tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuuden vakioisuudesta ei aina päde. Jos sedimentoituminen jostain

syystä nopeutuu selvästi, ei ole realistista olettaa radiolyijyn vuon sedimenttiin kasvavan samassa suhteessa⁸. Useissa tapauksissa sedimentoitumisnopeuden muuttuessa oletus onkin väärä. CIC-mallia ei täten tulisikaan käyttää vertaamalla CIC-mallilla laskettuja iäkiä muihin malleihin, ellei ole riittävästi tukea sen taustaoletukselle.⁹ Radiolyijyn vuo riippuu viime kädessä ilmakehästä tulevasta radiolyijylaskeumasta joka puolestaan on yleensä paikallisesti ajan suhteen vakio.^{1,2}

CIC-mallin soveltamisen haasteena käytännössä on sedimentin pinnan tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuuden C_0 määrittäminen. Sedimentoituvan aineksen radiolyijypitoisuuden suora määrittäminen on hankalaa. Näytteitä vastamuodostuneesta sedimentistä saadaan joko vesistön pohjaan asetettavilla keräimillä, joihin sedimentoituva aines kertyy, tai keräämällä sedimenttiä aivan pinnasta (mahdollisesti laajemmalla alueelta kuin miltä sedimenttinäytteet otetaan). Useammin kuitenkin sedimentin ylimpien kerrosten tukeutumattoman radiolyijypitoisuus ekstrapoloidaan sedimentin pintaan eksponenttifunktion sovituksella kuten CFCS-mallin tapauksessa, jolloin oletetaan implisiittisesti CFCS-mallin oletusten pätevän ainakin sedimentin pintakerroksissa.⁹

Hollins *et al.*¹⁵ käyttivät CIC-mallia ajoittaessaan laguunien sedimenttejä Australiassa. Neljästä tutkitusta sedimentistä kaksi pystyttiin ajoittamaan CIC-mallin avulla, sillä niissä tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus laski kuvaajasta arvioituna eksponentiaalisesti. Yksi sedimenteistä ei mahdollistanut ajoitusta CIC-mallin avulla, koska sedimentin radiolyijypitoisuus kahdella eri syvyydellä laskemisen sijasta kasvoi syvyyden funktiona. Tämä sedimentti ajoitettiin jäljempänä esiteltävän CRS-mallin mukaisesti.

Jotta CIC-mallia voitaisiin hyödyntää, tulisi sedimentin tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuuden pienentyä syvyyden funktiona koko sedimenttipatsaassa.³ Hollinsin¹⁵ tutkimus on esimerkki siitä, ettei CIC-mallia aina voida soveltaa. Jos jollakin syvyydellä tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus kasvaa syvyyden funktiona, antaa yhtälö 5 syvemmällä oleville sedimenttikerroksille nuoremmat iät kuin lähempänä pintaa oleville. Tällainen ikäjärjestys ei tietenkään ole realistinen, eikä CIC-mallin oletus pintasedimentin vakioaktiivisuudesta päde. Tukeutumattoman radiolyijypitoisuuden kasvuun syvyyden funktiona voi johtaa esimerkiksi äkillinen suuri suhteellinen muutos sedimentoitumisnopeudessa.³

CIC-mallin käytön etuna on se, että sillä saadaan nopeasti ainakin suuntaa-antava arvio minkä tahansa sedimenttikerroksen iästä, mikäli tunnetaan tukeutunut radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus sekä pintakerroksen ja tutkittavien sedimenttikerrosten radiolyijyn kokonaisaktiivisuuspitoisuudet. Koko sedimenttipatsaan radiolyijypitoisuuksia ei

siis ole CIC-mallia varten tarpeen määrittää, jos ollaan kiinnostuneita vain tietyistä sedimenttikerroksista.

2.1.4 Radiolyijyvuo vakioksi oletettava malli

Edellä esitetyssä yksinkertaisessa mallissa (yhtälö 3) ja CFCS-mallissa (yhtälö 4) oletettiin vakioiksi sekä sedimentoitumisnopeus että radiolyijyn vuo sedimenttiin. CIC-mallissa puolestaan oletettiin sedimentin pintakerroksen tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus vakioksi. Seuraavassa tarkastellaan edellä mainittuja vähemmän rajoittavaa mallia, jossa oletetaan vakioksi ainoastaan radiolyijyn vuo sedimenttiin. Vastaavanlaisen oletuksen teki jo Goldberg jäätikkötutkimuksessaan,⁷ vaikkei hänen aineistonsa riittänytkään oletuksen testaamiseen (ks. luku 2.1). Goldbergin oletuksen mukaan veden kertyminen jäätikköön voi vaihdella, mutta radiolyijyn vuo pysyy ajan suhteen samana.

Appleby ja Oldfield⁸ sovelsivat ensimmäisinä oletusta radiolyijyn vuon vakioisuudesta sedimenttien ajoitukseen. He nimesivät mallin CRS-malliksi (Constant Rate of Supply). He totesivat, että CIC-mallia ei voida käyttää sedimenttiprofiileille, joissa tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus jossakin kohdassa sedimenttiprofilia kasvaa syvyyden funktiona.⁸ Robbins nimesi mallin omassa tekstissään¹³ CF-malliksi (Constant Flux).

Seuraavassa esitetään CRS-mallin matemaattinen perusta mukailien Applebyn ja Oldfieldin artikkelia⁸. CRS-mallissa oletetaan vakioksi radiolyijyn vuo Φ sedimenttiin. Tarkasteltaessa sedimenttikerrosta, jonka ikä on t , voidaan radiolyijyn vuo ilmaista tulona

$$\Phi = C_0(t)u(t). \quad (6)$$

Yhtälössä 6 $C_0(t)$ on kerroksen tukeutumaton radiolyijypitoisuus sedimentoitumishetkellä ja $u(t)$ radiolyijyn vuo sedimenttiin. Kun aikaa sedimentoitumisesta on kulunut tarkasteltavan sedimenttikerroksen iän t verran ja sedimenttikerroksen ollessa syvyydellä x , saadaan yhtälö 6 hajoamislain avulla muotoon

$$\Phi = \frac{C(x)}{e^{-\lambda t}}u(t). \quad (7)$$

Massasedimentoitumisnopeuden ollessa $u(t)$ ja kerroksen kuiva-ainetiheyden $\rho(x)$ aikavälillä dt sedimentoituvan kerroksen paksuus on⁸

$$dx = \frac{u(t)}{\rho(x)}dt. \quad (8)$$

Yhtälöstä 8 saadaan syvyyden muutos ajan funktiona

$$\frac{dx}{dt} = \frac{u(t)}{\rho(x)}. \quad (9)$$

Sijoittamalla yhtälö 9 yhtälöön 7 saadaan

$$\Phi = \frac{C(x)}{e^{-\lambda t}} \rho(x) \frac{dx}{dt}, \quad (10)$$

josta edelleen sieventämällä päästään yhtälöön

$$C(x)\rho(x)\frac{dx}{dt} = \Phi e^{-\lambda t} = \rho(0)C(0)v(0)e^{-\lambda t}, \quad (11)$$

jossa $v(0)$ on sedimentoitumisnopeus ajanhetkellä 0. Yhtälön 11 viimeisessä vaiheessa radiolyijyvuo on esitetty yhtälöiden 7 ja 9 avulla ajanhetkellä $t = 0$ eli sedimenttikerroksen muodostumishetkellä.

Kumulatiivinen aktiivisuus syvyydellä x määritellään kaikkien syvyyden x alapuolella olevien sedimenttikerrosten yhteenlaskettuna tukeutumattomana radiolyijyn aktiivisuutena.^{4,8} Kumulatiivinen aktiivisuus $A(x)$ voidaan laskea integroimalla aktiivisuuspitoisuutta syvyydestä x tukeutuneeseen aktiivisuuteen asti. Tämä tapahtuu matemaattisesti asettamalla integroinnin yläraja äärettömyyteen⁸, jolloin

$$A(x) = \int_x^\infty \rho(x)C(x)dx \quad (12)$$

Yhtälö 11 saadaan yhtälön 12 avulla muotoon⁸

$$\frac{dA}{dt} = -\rho C \frac{dx}{dt} = -\rho(0)C(0)v(0)e^{-\lambda t}, \quad (13)$$

jota ajan suhteen integroimalla päädytään muotoon

$$\begin{aligned} A(x) &= -\rho(0)C(0)v(0) \int_t^\infty e^{-\lambda t} \\ &= -u(0)C(0) \cdot \left(-\frac{1}{\lambda}\right) e^{-\lambda t} \\ &= A_0 e^{-\lambda t}, \end{aligned} \quad (14)$$

jossa A_0 on koko sedimenttipatsaan yhteenlaskettu tukeutumaton radiolyijyaktiivisuus. Täten kunkin sedimenttikerroksen ikä saadaan ratkaisemalla t yhtälöstä 14. Ratkaisuksi tulee⁴

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A(x)}. \quad (15)$$

Edellä mainittiin CIC-mallin yhteydessä Hollinsin tutkimus¹⁵, jossa CRS-mallia käytettiin sedimentille, jonka ajoitus ei onnistunut CIC-mallilla tukeutumattoman radiolyijyprofiilin muodon vuoksi. Tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus sedimentissä kasvoi syvyyden funktiona osassa sedimenttipatsasta. Kyseisessä tutkimuksessa myös muiden sedimenttipatsaiden iät olisi ollut hyvä määrittää myös CRS-mallin avulla ja verrata niitä CIC-mallin avulla määritettyihin.

Toinen tutkimus, jossa CRS-malli osoittautuu hyväksi työkaluksi, on tehty Japanissa Toro-järvellä. Maatalouden päästöt ovat häirinneet järven luonnollista sedimentoitumista ja johtaneet vaihteleviin sedimentoitumisnopeuksiin. Toro-järven keskimääräinen massasedimentoitumisnopeus laskettiin ^{137}Cs -piikin (vuosi 1963) ja kahden tulivuorenpurkauksen jäljistä (1694 ja 1793). Massasedimentoitumisnopeus vuoden 1963 jälkeen oli yli kaksinkertainen verrattuna aiempaan. Sedimenttipatsaiden monimutkaisista tukeutumattoman radiolyijyn profiileista huolimatta CRS-mallin avulla lasketut sedimenttikerrosten iät vastasivat hyvin ^{137}Cs -piikin avulla saatua ikää. Ainoastaan yhdessä, järveen laskevan joen suulta otetussa sedimenttipatsaassa iät poikkesivat toisistaan. Tämän oletettiin johtuvan joen järveen tuomasta radiolyijystä. CIC-mallilla ei olisi voitu ajoittaa tällaisia sedimenttejä tukeutumattoman radiolyijyn profiilin monimutkaisuuden ja nopeasti muuttuneen sedimentoitumisnopeuden vuoksi.¹⁶

Souza *et al.*¹⁷ tutkivat Brasiliassa Pernambucon lähellä sijaitsevaa laguunia, joka kärsii kotitalouksien ja teollisuuden jätteistä. Laguunin sedimentti ajoitettiin, koska haluttiin selvittää milloin raskasmetallit ovat kertyneet sedimenttiin. Sedimentin ajoitukseen käytettiin CIC- ja CRS-malleja. CRS-mallin avulla määritetyt iät sopivat paremmin yhteen teollisuuden raskasmetallipäästöjen ajankohdan kanssa kuin CIC-mallista lasketut iät. CRS-mallista lasketut sedimentoitumisnopeudet ja massasedimentoitumisnopeudet laskivat 1970-luvulta 2000-luvulle melko jyrkästi. Sedimentoitumisnopeudet siis muuttuivat ja CIC-malli ei siksi tuottanut raskasmetallihavaintojen kanssa yhteensopivia tuloksia. Näin ollen CRS-mallin oletus vakioisesta radiolyijyvuoosta sopi tutkittuun sedimenttiin paremmin.

Díaz-Asencio *et al.*¹⁸ hyödynsivät CRS-mallia tutkiessaan Kuuban Havannanlahden sedimenttiä osana laajempaa tutkimusta. Heidän tutkimuksessaan tukeutunut radiolyijy määritettiin gammaspektrometrisesti ^{226}Ra :n tytärtien ^{214}Bi ja ^{214}Pb avulla. Kokonaisradiolyijy määritettiin ^{210}Po :n kautta alfaspektrometrisesti olettaen tasapaino ^{210}Po :n ja ^{210}Pb :n välille. CIC-mallia ei voitu sedimentin ajoituksessa hyödyntää, sillä tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus ei laskenut syvyyden funktiona koko sedimenttipatsaassa. Sedimenttipatsaasta jätettiin pois kerrokset 3–15 cm:n syvyydeltä, sillä näillä syvyyksillä tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus ei laskenut syvemmälle mentäessä. Tämän kerroksen oletettiin muodostuneen kerralla jonkin häiriön kuten rankkasateiden vuoksi. Loput sedimenttiprofilista ajoitettiin CRS-mallilla ja vertailun vuoksi myös CFCS-mallilla. Käytetyt kaksi mallia antoivat melko samanlaiset tulokset, kun taas CIC-mallia ei voitu käyttää tutkitun sedimentin ajoituksessa.

Sanchez-Cabeza *et al.*¹⁹ tarkastelivat CRS-malliin verrattuna realistisempaa oletusta,

jonka mukaan radiolyijyn vuo sedimenttiin ei ollut tarkalleen ottaen vakio. Heidän oletuksessaan oletettiin vuo jaksolliseksi. Tällöin radiolyijyä päätyy sedimenttiin jonkin jakson aikana aina yhtä suuri määrä, mutta radiolyijyn vuo voi vaihdella jakson sisällä. Aikaväli voi olla esimerkiksi yksi tai useampia vuosia. Oletuksen matemaattinen tarkastelu johti täsmälleen samaan yhtälöön kuin CRS-mallissa (yhtälö 15). Malli nimettiin PF-malliksi (Periodic Flux), josta CRS-malli onkin erikoistapaus jossa radiolyijyvuo on infinitesimaalisen lyhyt.

2.1.5 Ajoitusmallien vertailua

Edellä tarkasteltiin kolmenlaisia radiolyijyjajoitusmalleja. Yksinkertaisissa malleissa tehtiin rajoittavia oletuksia sedimentoitumisnopeuden ja radiolyijyn vuon vakioisuudesta. CIC-mallissa oletettiin, että tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus sedimentin pintakerroksessa on vakio ajan funktiona. Jotta CIC-mallin oletus toteutuisi, on massasedimentoitumisnopeuden ja radiolyijyn vuon sedimenttiin oltava suoraan verrannollisia. Jos sedimentoituminen jostain syystä kiihtyy, myös radiolyijyn vuon on kasvettava pintakerrokseen sedimentoituvan aineksen radiolyijypitoisuuden pysyessä vakiona. Täten CIC-mallin oletus on siis varsin rajoittava.

CRS-mallissa puolestaan oletettiin radiolyijyn vuo sedimenttiin vakioksi. Massasedimentoitumisnopeuden kasvaessa sedimentoituvan aineksen tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus pienenee, sillä kiihtyvä sedimentoituminen laimentaa radiolyijyn pitoisuutta sedimentissä. CFCS-malli voidaan ajatella erityistapaukseksi sekä CIC-mallista että CRS-mallista. Radiolyijyn vuon ja massasedimentoitumisnopeuden ollessa molempien CFCS-mallin mukaisesti vakioita on seurauksena se, että myös pintakerroksen tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus on vakio kuten CIC-mallissa. Vakioinen radiolyijyvuo puolestaan on myös CRS-mallin oletus. Sanchez-Cabezan oletus PF-mallissa vaikuttaa todenmukaisemmalta kuin CRS-mallin oletus, sillä esimerkiksi kylmemmässä ilmastossa vesistöt voivat jäätyä talvelle. Tällöin talven aikana ilmakehästä tullut radiolyijylaskeuma ei pääse veteen eikä edelleen sedimenttiin ennen jään sulamista keväällä. Matemaattisesti CRS- ja PF-mallit ovat kuitenkin identtiset tarkasteltaessa usean PF-mallin ajanjakson pituista aikaväliä.

Tarkasteltaessa eri mallien hyödyntämiseen vaadittavan informaation määrää havaitaan, että CRS-malli on kaikista työläin. Ensinnäkin sedimenttinäytteitä täytyy kairata niin syvältä että tukeutumaton radiolyijy on varmasti kuollut pois. Lisäksi jokaisen sedimenttikerroksen tukeutumaton radiolyijypitoisuus tulee määrittää, jotta voidaan laskea tukeutumattoman radiolyijyn kokonaisaktiivisuus sedimenttipatsaassa.

CFCS-mallia varten tarvitaan tiedot kaikkien sedimenttikerrosten tiheyksistä, jotta voidaan laskea kumulatiivisia kuivamassoja haluttuun syvyyteen asti. Yhtälön 3 mukaisen yksinkertaisemman mallin käyttämiseen riittää tietää syvyydet pituusyksiköissä. CFCS- ja yksinkertaista mallia käytettäessä on hyvä mitata tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus mahdollisimman monesta sedimenttikerroksesta, sillä tällöin saadaan tarkempi arvio keskimääräiselle sedimentoitumisnopeudelle. Lisäksi huomataan paremmin kerrokset, joiden muodostuessa oletus sedimentoitumisnopeuden tai radiolyijyn vuon vakioisuudesta ei päde. Tällaiset kerrokset poikkeavat mittaus-tuloksiin sovitetusta eksponenttifunktiosta merkittävästi.

CIC-mallilla voidaan helpoiten arvioida sedimenttikerrosten iäiä. Jos tiedetään tukeutunut radiolyijypitoisuus ja pintakerroksen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus, voidaan minkä tahansa syvemmällä olevan kerroksen iälle saada ainakin suuntaa-antava arvio. CIC-mallin oletus on kuitenkin varsin rajoittava: vaikka oletetaan ”vain” sedimentin pintakerroksen tukeutumaton radiolyijypitoisuus vakioksi, niin itse asiassa tehdään oletus siitä että sedimentoitumisnopeus ja radiolyijyvuo sedimenttiin ovat suoraan verrannolliset.

2.1.6 Radiolyijyajoituksen validoinnista ja haasteista

Radiolyijyajoituksessa on huomioitava se, että radiolyijyn avulla lasketut sedimenttikerrosten iät on syytä varmentaa jonkin muun menetelmän avulla. ^{137}Cs antropogeenisenä radionuklidina tarjoaa tähän mahdollisuuden ja mitattaessa radiolyijyä gammaspektrometrisesti saadaan samalla mittauksella määritetyksi myös ^{137}Cs :n pitoisuudet sedimentissä.²⁰ 1950-luvun alusta 1960-luvulle asti tehtyjen ydinkokeiden seurauksena pohjoiselle pallonpuoliskolle on tullut laskeumassa ^{137}Cs :a yli 700 PBq.²¹ Suomessa laskeuman suuruus on ollut 2800 Bq/m².²² Sedimentin ^{137}Cs -profiilia hyödynnetään ajoituksessa etsimällä vuotta 1963 vastaava huippu sekä mahdollisesti havaittava Tsernobylin onnettomuudesta aiheutuva vuoden 1986 piikki.²³

Luvuissa 2.1.2–2.1.4 esiteltyjen mallien ominaisuuksia on esitelty taulukossa 1. Sedimenttipatsaan tukeutumattoman radiolyijyprofiilin arviointi on syytä aloittaa yksinkertaisemmista malleista kuten CFCS- ja CIC-malleista. Näitä malleja käytettäessä nähdään helposti, mikäli profiili ei toteuta mallien oletuksia. CRS-mallia tulisikin käyttää aina kun on tukea sille oletukselle, että radiolyijyvuo on ollut vuositasolla vakio. CRS-mallin heikkous on kuitenkin siinä, että mallia sovellettaessa myös tilastolliset eri vuosien väliset vaihtelut radiolyijyvuoissa sedimenttiin tulkitaan todelliseksi sedimentoitumisnopeuden muutoksiksi.²⁰ Jos kuitenkin sedimenttiin päätyneen radiolyijyn määrä on vuositasolla vakio, vastaa tilanne PF-mallia, jossa vuon jakson-

aika on yksi vuosi.¹⁹

Taulukko 1: Radiolyijyjajoituksen mallien ominaisuuksia.

Oletus	Huomioita	Lyhenteitä
Sedimentoitumisnopeus vakio ja radiolyijyvuo vakio	Rajoittava oletus	CFCS ⁴ CS ⁹
Pintakerroksen tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuus vakio	Massasedimentoitumisnopeus ja radiolyijyvuo suoraan verrannolliset	CIC ⁸ CA ⁹ CSA ¹³
Radiolyijyvuo vakio	Pitkällä aikavälillä realistinen oletus	CRS ⁸ CF ⁹
Radiolyijyvuo jaksollinen	Realistinen oletus	PF ¹⁹

Lisäksi on huomattava, että radiolyijyn ajoitusmallit pätevät vain mikäli niiden pohjana olevat oletukset toteutuvat. Jos sekä radiolyijyn vuo sedimenttiin että sedimentoitumisnopeus vaihtelevat, eivät perinteiset mallit riitä radiolyijyprofiilin tulkintaan. Tällöin tarvitaan SIT-mallia (sediment isotope tomography)²⁰, jossa käytetään inversioanalyysia määrittämään sedimentin ikä syvyyden funktiona.²⁴ Mallissa sovitetaan tietokoneohjelman avulla tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuuksiin perustuen edellä esitettyjä malleja monimutkaisempi funktio sedimentin iälle syvyyden funktiona. Tietylle syvyysvälille sedimentissä etsitään jokin keskimääräinen sedimentoitumisnopeus, jonka ympärillä todelliset sedimentoitumisnopeudet vaihtelevat siten että keskiarvosta poikkeamien keskiarvo on nolla. Vastaavasti pintakerroksen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuuden ympärillä on samanlaisia luonnollisia vaihteluita tietyn keskiarvon ympärillä.⁴ ¹³⁷Cs:n avulla määritetyt tiettyjen kerrosten iät ja muut tiedetyä ajankohtaa vastaavat merkit sedimentissä parantavat menetelmän tarkkuutta rajoittamalla inversio-ongelman ratkaisujoukkoa.²⁴ SIT-mallin matemaattinen tarkastelu rajataan kuitenkin tämän tekstin ulkopuolelle.

Myös radiolyijyn määrittämiseen käytetyn menetelmän toteamisraja vaikuttaa sedimenttikerrosten iän laskemiseen. MacKenzie *et al.*²⁵ tarkastelivat toteamisrajan vaikutusta ajoitukseen erityisesti CRS-mallia käytettäessä. Mikäli sedimenttinäytettä ei kairata niin syvältä että radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus saavuttaa toteamisrajan, saadaan liian pienet kumulatiiviset aktiivisuudet ja sedimenttipatsaan kokonaisaktiivisuus. Toisaalta vaikka kairattu sedimenttipatsas ulottuisikin niin syväälle että radiolyijyä ei enää toteamisrajan puitteissa havaita, saatetaan saada liian pieniä arvoja kumulatiiviselle aktiivisuudelle osan tukeutumattomasta radiolyijystä jäädessä havaitsematta. Sedimenttipatsaan tukeutumattoman radiolyijyn kokonaisaktiivisuuspitoisuus voi jäädä liian pieneksi myös silloin, kun pintakerroksen kasvillisuuteen sitou-

tunutta radiolyijyä ei saada kerätyksi.

MacKenzie *et al.*²⁵ tutkivat toteamisrajan vaikutusta ajoitustuloksiin testaamalla CRS-mallia kuvitteelliseen, ideaaliseen tukeutumattoman radiolyijyn syvyysjakau- maan. Sedimenttipatsaan pintakerroksen radiolyijypitoisuus oli 1000 Bq/kg ja pienin pitoisuus 0,08 Bq/kg. Ideaalisessa sedimenttipatsaassa ei myöskään ajateltu tapahtu- neen kokoonpuristumista eikä sekoittumista. Tällaiselle mallille CIC-malli antaa to- delliset iät, joita verrattiin CRS-mallin avulla laskettuihin ikin. Toteamisrajan ollessa 0,08 Bq/kg saatiin myös CRS-mallilla todelliset iät aina 240 vuoden vanhaan sedi- menttiin asti, mutta toteamisrajaa kasvatettaessa CRS-mallia käytettäessä havaittiin suurempia poikkeamia todellisesta iästä. Oletettaessa toteamisrajaksi 1 Bq/kg poik- keamat alkoivat 170 vuodesta ja toteamisrajalla 10 Bq/kg 80 vuodesta. Kumulatii- visen tukeutumattoman radiolyijyaktiivisuuden (ja sedimenttipatsaan tukeutumattoman radiolyijyn kokonaisaktiivisuuden) aliarviointi johtaa siihen, että CRS-malli antaa sedimenttikerroksille liian korkeat iät.

2.2 Radiolyijyn määrittäminen sedimenttinäytteistä

Tässä luvussa tarkastellaan radiolyijyn määrittäystä sedimenttinäytteistä. Radiolyijyn ja sen tyttären hajoamistiedot on annettu taulukossa 2 (s. 17). Määrittäyksessä voidaan hyödyntää radiolyijyn emittoimaa gammasäteilyä, radiolyijyn itsensä tai sen tyttä- ren ²¹⁰Bi beetasäteilyä tai ²¹⁰Po:n alfasäteilyä. Radiolyijyn gammasäteilyä voidaan mitata suoraan sedimenttinäytteestä, kun taas beeta- tai alfasäteilyn hyödyntäminen vaatii radiokemiallisia erotteluja.²⁶ Radiolyijyn emittoimia alhaisenergisiä beetahiuk- kasia on vaikea mitata, sillä ne absorboituvat voimakkaasti jo verrannollisuuslas- kurin ikkunaan. ²¹⁰Bi:n korkeaenergiset beetahiukkaset havaitaan helpommin ja niitä voidaan paremmin hyödyntää radiolyijyn määrittäyksessä sisäänkasvun jälkeen. Radio- lyijyn beetasäteilyä voidaan mitata verrannollisuuslaskurin lisäksi myös nestetuike- laskurilla, mutta määrittäystä häiritsee ²¹⁰Bi:n emittoima korkeaenerginen beetasätei- ly.⁵ Beetalaskennan haittapuolena on sen alttius muista beetaemittereistä johtuville häiriöille.²⁷

Mitattaessa radiolyijyn aktiivisuutta epäsuorasti ²¹⁰Bi:n emittoimien beetahiukkasten tai ²¹⁰Po:n alfahiukkasten avulla joudutaan odottamaan mitattavan radionuklidin sisäänkasvua radiolyijyn erotuksen jälkeen. Sisäänkasvu P voidaan laskea kaavasta

$$P = 1 - e^{-\lambda t}, \quad (16)$$

jossa λ on mitattavan nuklidin hajoamisvakio ja t radiolyijyn erotuksesta kulunut ai- ka.⁵ Kaavasta 16 taulukon 2 puoliintumisaajoilla laskettuna saadaan noin 60 % sisään-

Taulukko 2: Radiolyijyn ja sen tytärten hajoamistiedot.⁶ Annetut epävarmuudet kuvaavat 95 % luottamusväliä.

²¹⁰ Pb	
Puoliintumisaika	(22,3 ± 0,4) a
Hajoamistapa	β
Beetaenergiamaximi [keV]	16,96 63,5
Beetaintensiteetti	(84 ± 6)% (16 ± 6)%
Gammaenergia [keV]	46,539 ± 0,002
Gammaintensiteetti	(4,25 ± 0,08)%
²¹⁰ Bi	
Puoliintumisaika	(5,013 ± 0,010) d
Hajoamistapa	β
Beetaenergiamaximi [keV]	1162,1
Beetaintensiteetti	100%
²¹⁰ Po	
Puoliintumisaika	(138,376 ± 0,004) d
Hajoamistapa	α
Alfaenergia [MeV]	5304,38 ± 0,14
Alfaintensiteetti	100%

kasvu ²¹⁰Bi:lle parissa viikossa ja ²¹⁰Po:lle puolessa vuodessa. Sisäänkasvun odottamiselta puolestaan vältytään kokonaan määrittämällä radiolyijy suoraan sedimentistä gammaspektrometrisesti.

Ympäristönäytteiden radiolyijyn määrittämistä käsittelevässä artikkelissa²⁶ on vertailtu eri menetelmiä. Artikkelissa todetaan, että gammaspektrometria vaatii vähiten työtä ja on sikäli helpoin menetelmä. Radiokemiallisia erotteluja vaativien menetelmien etuja ovat niiden vaatimat pienemmät näyttemäärät ja selvästi gammaspektrometriaa alhaisemmat toteamisraajat. Lisäksi beetaspektrometrisessä määrittämisessä joudutaan odottamaan ²¹⁰Bi:n sisäänkasvua ainakin 10 päivää ja alfaspektrometrisesti määritettävän ²¹⁰Po:n sisäänkasvu vaatii kuukausia ellei voida olettaa radioaktiivista tasapainoa ²¹⁰Pb:n ja ²¹⁰Po:n välille. Tasapainon vallitessakin analyysi kaikkine vaiheineen kestää useamman päivän.

Radiolyijyn määrittämismenetelmistä käsitellään ensiksi gammaspektrometriaa luvussa 2.2.1. Gammaspektrometrian yhteydessä käsitellään erityisesti itseabsorption huomioimista kokeellisin menetelmin. Gammaspektrometrian jälkeen luvussa 2.2.2 tarkastellaan saannon määrittämistä erilaisissa radiokemiallisissa erotteluissa. Ennen var-

sinaisten erotusmenetelmien käsittelyä tarkastellaan myös sedimenttinäytteiden esikäsittelyä radiolyijyn määrittämistä varten. Erotusmenetelmistä radiolyijyn määrittämistä alfaspektrometrisesti käsitellään luvussa 2.2.4 ja luvuissa 2.2.5–2.2.8 esitellään erotusmenetelmiä, joita käytetään lähinnä radiolyijyn beetaspektrometriseen määrittämiseen. Luvussa 2.2.9 esitellään nestetuikelaskentaa hyödyntävä kahden ikkunan mittausmenetelmä, jota hyödynnetään tämän pro gradu -työn kokeellisessa osuudessa. Lopuksi luvussa 2.2.10 vertaillaan tässä esiteltäviä menetelmiä ja tarkastellaan niiden soveltuvuutta erityisesti radiolyijyjajoitukseen.

2.2.1 Sedimentin gammaspektrometria ja itseabsorption huomiointi kokeellisilla menetelmillä

Sedimentin radiolyijyn gammaspektrometristä määrittämistä vaikeuttaa radiolyijyn alhainen gammaintensiteetti, joka on vain 4,25 %. Puolijohdedetektorien laskentatehokkuus on muutenkin alhainen alle 100 keV:n energioilla ja muut radionuklidit aiheuttavat gammaspektriin Compton-taustan radiolyijyn gammaenergian kohdalle.⁵ Reinikainen *et al.*²⁸ tutkivat kahta suomalaista järveä, joissa oli Tsernobylin laskeuman vuoksi korkea ¹³⁷Cs-pitoisuus. He havaitsivat, että korkeat ¹³⁷Cs- ja ¹³⁴Cs-pitoisuudet aiheuttivat merkittävän Compton-taustan gammaspektriin, mikä vaikeutti radiolyijyn määrittämistä. Radiolyijyn toteamisraja nousi vuorokauden pituisessa mittauksessa pahimmillaan 2,8-kertaiseksi verrattuna tilanteeseen, jossa ¹³⁷Cs:a ei ollut näytteessä.

Radiolyijyn 46,5 keV:n gammasiirtymän alhaisen intensiteetin ja ympäristönäytteiden pienten aktiivisuuksien takia mittausajat venyvät pitkiksi. Lisäksi gammadetektorien ympärillä käytettävien lyijysuojusten sisältämä ²¹⁰Pb sekä radiolyijy ilmassa aiheuttavat myös taustaspektriin radiolyijyypiikin. Tämä taustan piikki nostaa radiolyijyn toteamisrajan mittauksissa. Lisäksi taustapiikin suuruutta on seurattava, sillä ilman radiolyijypitoisuus voi vaihdella.

Radiolyijyn alhaisella 46,5 keV:n energialla voi tapahtua merkittävästi itseabsorptiota näyttemateriaaliin, mikä pienentää laskentatehokkuutta.⁵ Itseabsorption suuruus riippuu näyttemateriaalin tiheydestä ja alkuainekoostumuksesta ja se voi vaihdella eri näytteiden välillä.^{29,30} Itseabsorption määrittämiseen voidaan käyttää erilaisia laskennallisia tai kokeellisia menetelmiä. Seuraavassa tarkastellaan kokeellisia menetelmiä itseabsorption suuruuden määrittämiseksi.

Cutshall²⁹ kehitti itseabsorption mittaamiseksi menetelmän, jossa näytteen gammaspektrometrinen mittauksen lisäksi tehdään erillinen mittaus näytteelle ja ulkoiselle ²¹⁰Pb-lähteelle asettamalla ulkoinen ²¹⁰Pb-lähde näytteen päälle. Gammasäteily vai-

menee väliaineessa eksponentiaalisesti yhtälön

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu\rho x} \quad (17)$$

mukaisesti. Yhtälössä 17 I ja I_0 ovat gammasäteilyn intensiteetit väliainekerroksen jälkeen ja ennen väliainekerrosta. μ on väliaineen massavaimennuskerroin, ρ väliaineen tiheys ja x väliainekerroksen paksuus. Toinen Cutshallin käyttämä yhtälö on itseabsorptioyhtälö

$$A' = A \frac{1 - e^{-\mu\rho x}}{\mu\rho x}, \quad (18)$$

jossa A' on näytteen itseabsorptiokorjaamaton (havaittava) aktiivisuus ja A näytteen todellinen aktiivisuus.

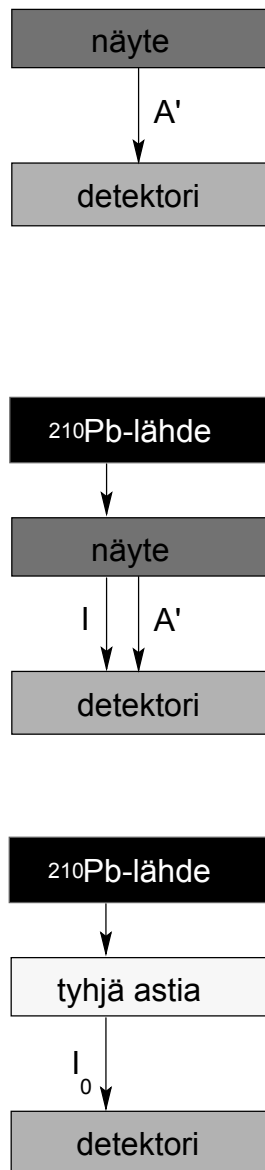
Yhtälöiden 17 ja 18 avulla saadaan uusi yhtälö

$$\frac{A}{A'} = \frac{\ln \frac{I}{I_0}}{\frac{I}{I_0} - 1}, \quad (19)$$

josta laskettu kerroin A/A' on korjauskerroin itseabsorption huomioimiseksi. Sedi-
menttinäytteille mitatut aktiivisuudet tulee siis kertoa tällä kertoimella, jolloin saa-
daan näytteiden todelliset aktiivisuudet.²⁹ Yhtälö 19 voidaan johtaa esimerkiksi rat-
kaisemalla yhtälöstä 17 lauseke $\mu\rho x$, sijoittamalla se yhtälöön 18 ja sieventämällä.

Cutshallin menetelmässä käytetään ulkoista lähdettä, joka asetetaan mitattavan näyt-
teen päälle, jolloin ulkoisesta lähteestä tulevat fotonit joutuvat kulkemaan näytteen
läpi. Läpituullut ulkoisen lähteen gammasäteilyn intensiteetti I lasketaan vähentä-
mällä ulkoisen lähteen ja näytteen antamasta laskentataajuudesta pelkän näytteen
mittauksessa saatu laskentataajuus. Toisaalta käytettäessä lähdettä, jonka säteilyn
intensiteetti I näytteen läpi mitattuna on huomattavasti suurempi kuin näytteen ak-
tiivisuus, voidaan käyttää Cutshallin korjauskertoimen laskemiseen suoraan ulkoisen
lähteen mittaustulosta näytteen läpi. Ulkoisen lähteen gammasäteilyn vaimentuma-
ton intensiteetti I_0 määritetään mittauksella, jossa ulkoinen lähde asetetaan tyhjän
näyteastian päälle.²⁹ Cutshallin menetelmää varten tehtäviä mittauksia on havain-
nollistettu kuvassa 2 (s. 20).

Cutshallin menetelmällä ja Monte Carlo -mallinnuksella laskettuja transmittansseja
eli näytteen läpi päässeän gammasäteilyn osuutta on vertailtu väitöskirjatutkimuk-
sessa.³¹ Siinä tehtiin kahdenlaisia simulaatioita: Cutshallin menetelmän koeolosuh-
teita vastaava simulaatio ja simulaatio ilman ulkoista lähdettä olettaen aktiivisuuden
jakautuneen tasaisesti homogeeniseen näytteeseen. Transmittanssit laskettiin vain vä-
hän absorboivalle jauhonäytteelle ja voimakkaammin absorboivalle hiekkänäytteelle
eri energioilla. Vähemmän absorboivan näytteen transmittanssit olivat molemmil-
la menetelmillä lähes samat, kun taas voimakkaammin absorboivan hiekkänäytteen



Kuva 2: Kaavio Cutshallin menetelmän mukaista itseabsorptiokorjausta varten tehtävistä mittauksista. Kaaviossa I on näytteen läpi tullut ulkoisen ^{210}Pb -lähteen gammasäteilyn intensiteetti, I_0 intensiteetti tyhjän näyteastian läpi ja A' näytteen itseabsorptiokorjaamaton aktiivisuus.

transmittanssi oli Cutshallin menetelmällä alhaisilla energioilla selvästi suurempi kuin vertailumenetelmällä. Kuitenkin 40 keV:n energiasta alkaen transmittanssi oli käytännössä yhtä suuri.

Kokeellisen vaimenemisen määrittämisen etuna on se, ettei näytteen kemiallista koostumusta tarvitse tuntea. Laskennallisia menetelmiä käytettäessä tarvitaan tietoa näytteen koostumuksesta.³¹ Cutshallin menetelmässä ei tarvitse tuntea näytteen alkuaikakoostumusta eikä edes tiheyttä, sillä ne sisältyvät lausekkeeseen $\mu\rho x$, joka supistuu pois johdettaessa yhtälöä 19. Toisaalta yhtälön 19 mukaisen korjauskertoimen määrittäminen vaatii sedimenttinäytteen gammaspektrometrinen mittauksen lisäksi jokaiselle näytteelle toisen mittauksen ulkoisen ^{210}Pb -lähteen kanssa.²⁹

Hussain *et al.*³² kehittivät itseabsorption huomiointiin kokeellisen menetelmän, jossa ei vaadita näytteille erikseen mittausta ulkoisen ^{210}Pb -lähteen kanssa. Heidän menetelmässään määritettiin radiolyijyn gammaspektrometrinen mittauksen efektiivisyydelle kalibrointikäyrä, josta laskettiin efektiivisyys kullekin sedimenttinäytteelle. Tutkimuksessa valmistettiin radiolyijystandardi sekoittamalla kvartssia ja pikivälkettä, jonka radiolyijypitoisuus tunnettiin. Tätä standardia punnittiin erisuuruisia määrisiä (25–125 g) mittauksessa käytettyihin alumiiniastioihin ja näytteiden antamat laskentataajuudet radiolyijyn gammaenergialla 46,5 keV mitattiin germaniumilmaisimella. Mittauksen efektiivisyys kullakin massalla saatiin mittauksessa havaittavan laskentataajuuden ja standardinäytteen todellisen aktiivisuuden suhteena. Efektiivisyys pieneni lineaarisesti näytteen massan funktiona.

Itseabsorption todettiin vaihtelevan eri sedimenteillä enintään 30 %. Kalibrointisuorasta lasketuilla efektiivisyyksillä määritetyt sedimenttinäytteiden aktiivisuudet vastasivat erittäin hyvin Cutshallin menetelmällä määritettyjä aktiivisuuksia.³² Sedimenttinäytteen tiheys ei kuitenkaan saa poiketa merkittävästi standardin tiheydestä, sillä tällöin myös näytteen tilavuus poikkeaisi vastaavan massan standardinäytteen tilavuudesta. Tämän seurauksena myös mittauksen geometria poikkeaisi standardista, jolloin Hussainin menetelmällä määritetty efektiivisyys olisi virheellinen.

2.2.2 Kemiallisen saannon määrittäminen radiokemiallisissa erotteluissa

Jos radiolyijyn määrittämiseen käytetään radiokemiallisia erotteluja, tulee erottelun lopputuloksena saatavan laskentapreparaatin aktiivisuuden lisäksi määrittää erottelun kemiallinen saanto. Saannon määrittäminen riippuu siitä, minkä radionuklidin avulla määrittäminen tehdään. Koska sedimentin radiolyijyn gammaspektrometrinen mittaus ei tehdä radiokemiallisia erotteluja, voidaan gammaspektrometrian eduksi laskea myös se, ettei saantoakaan tarvitse määrittää erikseen.

Radiolyijyn alfaspektrometrisessä määrittämisessä hyödynnettävä ^{210}Po on pitkäikäisin luonnon poloniumisotooppi. Stabiileja isotooppeja poloniumilla ei ole ja muiden luonnon poloniumisotooppien puoliintumisajat ovat pisimmillään minuutteja^{5,6}. Poloniumin saannon määrittämiseen käytetäänkin merkkiaineena poloniumin alfa-aktiivisia isotooppeja 208 ja 209,⁵ joiden hajoamistiedot on annettu taulukossa 3. Taulukon laadinnassa käytetyssä tietokannassa⁶ on annettu ^{209}Po :lle kaksi alfaenergiaa. Nämä energiat näkyvät alfaspektrissä kuitenkin yhtenä piikkinä, koska niiden erotus on vain 2 keV. ^{209}Po on merkkiaineena käytetyistä nuklideista sikäli parempi, että sen alfaenergia on selvästi kauempana ^{210}Po :n alfaenergiasta ja puoliintumisaika pidempi. ^{208}Po :n käyttöä on aiemmin puoltanut sen helpompi saatavuus. On kuitenkin tavallista, että ^{208}Po -merkinaineliuokset sisältävät epäpuhtautena pieniä määriä ^{209}Po :a.³³ Saannon määrittäminen ^{210}Po :n kautta tapahtuvassa radiolyijyn analyysissä tehdään lisäämällä näytteisiin tunnettu aktiivisuus merkkiaineena käytettävää poloniumisotooppia. Alfaspektrometrisellä mittauksella määritetystä laskentapreparaattiin asti pääseen merkkiaineen aktiivisuudesta voidaan laskea poloniumin saanto vertaamalla sitä lisätyn merkkiaineen aktiivisuuteen.⁵

Taulukko 3: Poloniumin saannon määrittämisessä käytettävien isotooppien hajoamistiedot.⁶ Annetut epävarmuudet kuvaavat 95 % luottamusväliä.

	^{208}Po	^{209}Po
Puoliintumisaika [a]	$2,898 \pm 0,004$	102 ± 10
Hajoamistapa	$\alpha, (99,9958 \pm 0,0008)\%$	$\alpha, (99,52 \pm 0,08)\%$
Alfaenergia [keV]	$5114,9 \pm 2,8$	$4883 \pm 4 \quad 4885 \pm 4$
Alfaintensiteetti	100%	80% 20%

Radiolyijyn määrittämiseksi joudutaan erottamaan näytteestä polonium kahdesti, jos ^{210}Pb ja ^{210}Po eivät ole radioaktiivisessa tasapainossa. Radiolyijy määritetään tällöin ensimmäisen erotuksen jälkeisen ^{210}Po :n sisäänkasvun avulla. Erotuksissa voidaan käyttää kummassakin eri merkkiainenuklidia, jolloin voidaan laskennallisesti huomioda ensimmäisestä erotuksesta mahdollisesti näytteeseen jääneen ^{210}Po :n osuus uudesta jälkimmäisen erotuksen ^{210}Po :sta.^{5,34} Toisaalta ensimmäisestä erotuksesta jäänyt liuos voidaan myös puhdistaa poloniumjäämistä, minkä jälkeen odotetaan sisäänkasvua. Tällöin voidaan käyttää samaa merkkiainetta molemmissa erotuksissa.⁵

Määrittäessä radiolyijyä beetaspektrometrisesti radiolyijyn aktiivisuus voidaan mitata lyijyn erotuksen jälkeen joko suoraan nestetuikelaskurilla tai ^{210}Bi :n sisäänkasvun jälkeen myös verrannollisuuslaskurilla. Lyijyn saannon määrittämiseksi näytteisiin lisätään stabiilia lyijyä kantajaksi. Lyijyn saanto määritetään gravimetrisesti saostamalla niukkaliukoisia lyijy-yhdisteitä kuten lyijysulfaattia tai -sulfidia.⁵ Säteilyturva-

keskuksessa lyijyn saannon määrittämiseen on käytetty myös atomiabsorptiospektrometriaa.³⁴

2.2.3 Sedimenttinäytteiden esikäsittely radiokemiallisia erotteluja varten

Luvussa 2.1 esitellyt ajoitusmallit käsittelivät kaikki sedimentin kuiva-aineen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuutta. Sedimenttinäytteet tuleekin kuivata radiolyijyn määrittystä varten. Koska polonium voi haihtua korkeissa (yli 100 °C) lämpötiloissa,^{5,33} on kylmäkuivaus parempi vaihtoehto kuin kuivaus korkeammassa lämpötiloissa.

Sedimenttinäytteet esikäsitellään radiolyijyn määrittystä varten tyypillisesti märkämpöpolttamalla. Määritettäessä radiolyijyä ²¹⁰Po:n avulla näytteitä ei voida tuhkata korkeassa lämpötilassa mahdollisen poloniumin haihtumisen takia.⁵ Myös lyijy voi josain määrin haihtua korkeissa lämpötiloissa.³⁵ Märkämpöpolto tehdään useimmiten erilaisilla väkevien happojen seoksilla. Useimmiten käytetään suola-, typpi-, perkloori- ja vetyfluoridihappoja. Orgaanisen aineksen hajottamiseen voidaan käyttää perkloorihappoa, vaikkakin sen käytössä on turvallisuusriskinsä.³³ Risø:n laboratorion käyttämässä menetelmässä orgaanisen aineksen lopulliseen hajottamiseen käytetään vetyperoksidia.³⁶ Pelkän typpihapon käytöllä sedimenttien märkämpöpoltoissa ei kuitenkaan aina saada sedimentistä irrotettua kaikkea poloniumia tai lyijyä.³³ Mahdolliset kiinteät sedimentin jäännökset poistetaan liuksesta ennen analyysia suodattamalla.⁵

Märkämpöpolto voidaan tehdä avoimien astioiden lisäksi suljetuissa paineenkestävissä astioissa eli pommeissa tai mikroaaltolaitteistolla. Paineenkestävissä astioissa voidaan käyttää korkeampia lämpötiloja, sillä poloniumin hävikkiä ei pääse suljetusta astiasta tapahtumaan.³³ Poloniumin hävikkiä märkämpöpoltoissa on tutkittu lisäämällä ²⁰⁸Po:näytteeseen ennen märkämpöpoltoa ja ²⁰⁹Po märkämpöpolton jälkeen ennen poloniumin erotusta saostamalla. Avoimissa dekantterilaseissa on raportoitu poloniumille jopa 30 % hävikkiä tunteja kestävän märkämpöpolton aikana, kun taas hävikki on pienempää pitkäkaulaisessa Kjeldahl-kolvissa. Märkämpöpolttamalla näytteet mikroaaltouunissa suljetuissa astioissa hävikki oli pienempi, 18 %. Suljetuissa astioissa tehdyn märkämpöpolton hävikki selittyy poloniumin adsorptiolla astioihin.³⁷

Mikroaaltolaitteistolla voidaan myös nopeuttaa näytteen esikäsittelyä^{34,38}. Tyypillisesti mikroaaltouunien avulla voidaan märkämpöpolttaa useita näytteitä vain muutamassa tunnissa.^{34,37,38} Sanchez-Cabeza *et al.* saivat 0,2–0,3 g sedimenttinäytteet liukenemaan kokonaan mikroaaltolaitteiston ja sopivan happoseoksen avulla. Heidän käyttämässään väkevien happojen seoksessa oli 5 ml typpihappoa, 2 ml suolahappoa, 3 ml vetyfluoridihappoa ja 10 ml boorihappoa. Radiolyijy ja ²¹⁰Po olivat näytteissä tasapainossa. Ennen poloniumin saostusta hopealevyille näytteet suodatettiin. Kun

näytteet liukenevat kokonaan, voidaan olla varmoja että kaikki tutkittava radionukliidi on saatu irrotettua matriisista. Muutoin märkäpoltosta jäävään sakkaan voi olla sitoutuneena osa määritettävästä radionuklidista. Tällöin tuloksena on saannon määrittämisestä huolimatta liian pieniä aktiivisuuksia.³⁸

2.2.4 Radiolyijyn määrittäminen ²¹⁰Po:n spontaanin saostumisen avulla

Radiolyijyn määrittäminen epäsuorasti ²¹⁰Po:n avulla tapahtuu erottamalla näytteestä polonium, minkä jälkeen odotetaan poloniumin uutta sisäänkasvua näytteeseen. Polonium erotetaan näytteestä uudestaan puolen vuoden sisäänkasvun jälkeen ja ²¹⁰Po:n aktiivisuus mitataan. Erotuksen saanto määritetään poloniumisotooppien 208 tai 209 avulla. Täydelliseen sisäänkasvuun kuluu vuosia. Tasapainon vallitessa radiolyijyn aktiivisuus saadaan yhdellä poloniumin erotuksella ja mittauksella. Sedimenttien iänmäärittämisessä usein oletetaan radioaktiivinen tasapaino radiolyijyn ja ²¹⁰Po:n välille, sillä poloniumin aktiivisuus voi poiketa radiolyijyn aktiivisuudesta vain nuorissa sedimentin pintakerroksissa.⁵

Ennen radiokemiallista erottelua tarkastellaan poloniumin kemiaa. Polonium muodostaa yhdisteitä hapetusluvulla -II, +II, +IV ja +VI, joista stabiilein hapetus-tila on +IV. Polonium esiintyy hapetusluvulla +II vain pelkistävissä olosuhteissa.⁵ Esiintyessään typpihappoliuoksessa hapetusluvulla +IV polonium muodostaa negatiivisesti varattuja nitraattikomplekseja kuten $\text{Po}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ ja $\text{Po}(\text{NO}_3)_5^-$,⁵ mutta liuoksen pH:n noustessa muodostuu myös hydrolysoituneita spesieksiä $\text{Po}(\text{OH})_3^{2+}$ ja $\text{Po}(\text{OH})_3^+$.³⁹ Neutraalissa liuoksessa muodostuu niukkaliukoista (liukoisuustulo 10^{-38} polonium(IV)hydroksidia).⁵ Suolahappoliuoksissa polonium esiintyy kloridi-ionin kanssa kompleksoituneina hydrolyysituotteina tai kloridikomplekseina ja stabiilimmat spesiekit ovat negatiivisesti varautuneita. Polonium hydrolysoituu merkittävästi vain hyvin laimeissa suolahappopitoisuuksissa.³⁹

Poloniumin erotuksessa käytetään yleisesti hyväksi poloniumin spontaanin saostumista hopea- tai nikkelilevylle.⁵ Muita metalleja, joille poloniumia on aiemmin saostettu ovat kupari, platina, palladium, volframi ja tina.³⁷ Polonium saostuu liuoksesta hopealevylle, sillä se on hopeaa jalompi metalli. Saostuksen jälkeen poloniumisotooppien aktiivisuudet mitataan alfaspektrometrisesti.⁵

Spontaanin saostumisen hyödyntäminen poloniumin määrittämisessä on varsin tunnettu menetelmä. Nykyisin laajalti käytössä olevan menetelmän kehitti Flynn⁴⁰ 1968. Aiemmissä menetelmissä pyrittiin eroon häiritsevistä ioneista saostamalla ne pois liuoksesta ennen poloniumin saostusta hopealevylle, mutta Flynnin menetelmässä ei tällaisia valmisteluja tehty. Flynnin menetelmässä polonium saostettiin hopealevylle

pH:ssa 2 suolahappoliuoksesta, jonka tilavuus oli 50 ml. Kvantitatiivinen poloniumin erotus saostamalla saatiin tunnissa 85–90 °C lämpötilassa. Matalammissa lämpötiloissa ja suuremmissa liuostilavuuksissa poloniumia ei saatu saostettua kvantitatiivisesti. Ennen saostusta liuokseen lisättiin hydroksyyliamiinia ja natriumsitraattia ja liuosta kuumennettiin. Tällä tavalla pelkistettiin Fe^{3+} ja Cr^{6+} ja muut liuoksessa olevat hapettimet.⁴⁰ Mikäli edellä kuvattua esipelkistystä ei tehdä, voivat liuoksen hapettimet pelkistyä hopealevyllä ja heikentää alfaspektrometrin mittausten resoluutiota.³³

Flynn⁴⁰ tutki myös useiden vieraiden ionien läsnäolon vaikutusta poloniumin saantoon. Vieraat ionit eivät juurikaan vaikuttaneet poloniumin saostumiseen ja menetelmää voitiin soveltaa myös kivi- ja malminäytteille, joiden kemiallinen koostumus voi olla monimutkainen. ^{210}Bi :a saostui hopealevyllä Flynnin tutkimuksessa jonkin verran. ^{210}Bi :n saostuminen saatiin kuitenkin estettyä lisäämällä liuokseen stabiilia vismuttia kantajaksi. Lisäksi Flynn tutki transuraaneja (^{241}Am , ^{237}Np ja ^{239}Pu) ja luonnossa esiintyvien alkuaineiden alfahajoavia isotooppeja (^{231}Pa , ^{226}Ra , ^{230}Th ja ^{232}U) sisältävien liuosten saostusta samalla menetelmällä ja havaitsi, että muut alfasäteilevät radionuklidit eivät saostuneet käytännössä lainkaan hopealevyllä poloniumin kanssa.

Nykyisin poloniumin saostuksessa hopealevyllä näytteisiin lisätään ennen märkäpolttoa tunnettu aktiivisuus merkkiainetta ^{208}Po tai ^{209}Po .^{5,33} Aiemmin, kun merkkiaineita ei ollut saatavilla, saannoksi oletettiin yleisesti 100 %. Nykyisin kuitenkin tiedetään, että 100 % saanto saadaan vain harvoin.³⁷ Näytteet märkäpoltetaan typpi-hapossa tai kuningasvedessä.⁵ Märkäpoltossa voidaan käyttää myös muita happoseoksia (ks. luku 2.2.3). Märkäpoltton jälkeen näytteestä suodatetaan pois mahdolliset kiinteät sedimentin jäänteet.^{5,36}

Flynnin⁴⁰ esittelemää spontaania saostusta varten näytteen tulee olla laimeassa suolahappoliuoksessa. Näyte saadaan laimeaan suolahappoon haihduttamalla märkäpoltosta saatua happoseosta ja lisäämällä siihen suolahappoa. Lopuksi kuiviin haihdutettu näyte liuotetaan laimeaan suolahappoon.³³ Toinen vaihtoehto on laimentaa väkevät hapot ja saostaa polonium ja muut hydrolysoituvat metallit liuoksesta hydroksideina säätämällä liuoksen pH arvoon 9 lisäämällä ammoniakkiliuosta. Hydroksidisaakka liuotetaan laimeaan suolahappoon.^{5,36} Polonium(IV)hydroksidin liukoisuustulo on hyvin pieni, vain 10^{-38} .⁵ Suolahappoa ja haihdutusta hyödyntävässä vaihtoehdossa on mahdollista, että myös poloniumia haihtuu, jos lämpötila nousee korkeaksi. Toisaalta hydroksidisaostuksessakin on mahdollista, että pieni osa poloniumista jää liuokseen.

Spontaanisissa saostumisissa polonium erotetaan muista radionuklideista ja hopeale-

vyä jolle saostus tehdään käytetään alfaspektrometrisen mittauksen näytteenä näytteenä.³³ Flynnin menetelmässä mahdollisten poloniumin määrittystä häiritsevien epäpuhtauksien pelkistys ennen saostusta tehtiin lisäämällä hydroksyyliamiini ja natriumsitraatti näyteliuokseen ja kuumentamalla liuosta muutaman minuutin ajan.⁴⁰ Myös hydratsiinia voidaan käyttää pelkistykseen.⁵ Hydratsiini pelkistää liuksessa kullan, elohopean, mangaanin, raudan ja telluurin, jotka muutoin voivat estää poloniumin saostumisen.³⁴ Lisäämällä näytteeseen askorbiinihappoa voidaan pelkistää rauta hapetusluvulta +III hapetusluvulle +II^{33,34}. Erityisesti rautapitoisissa näytteissä raudan pelkistys ennen poloniumin saostusta on tärkeää, sillä muutoin rautaa voi saostua hopealevyille paksujakin kerroksia. Tällaiset kerrostumat heikentävät alfaspektrometrisen mittauksen resoluutiota.³³

Kun näyteliuoksen häiritsevät epäpuhtaudet on esipelkistetty, annetaan poloniumin saostua spontaanisti hopealevyille. Korkea lämpötila ja sekoittaminen edesauttavat poloniumin saostumista.³³ On tärkeää pitää vain toinen puoli hopealevystä kosketuksissa liuoksen kanssa, sillä muutoin laskentatehokkuus alfaspektrometrisessä mittauksessa heikkenee poloniumin saostuessa molemmille puolille levyä.^{33,36,40} Helsingin yliopiston Radiokemian laboratoriossa käytetään saostukseen teflonastiaa, jonka pohjaksi asetetaan hopealevy tarkoitukseen sopivalla pidikkeellä. Täten liuos pääsee kosketuksiin vain sen hopealevyn pinnan kanssa, joka on astian sisäpuolella. Liuosta sekoitetaan saostuksen aikana kannen pidikkeeseen kiinnitettävällä magneettisekoittajalla. Risø:n laboratorion menetelmässä³⁶ käytetään teflonpidikettä, jossa vain toinen puoli hopealevystä on kosketuksissa liuoksen kanssa. Levy ripustetaan pidikkeeseen siten että se uppoaa liuokseen ja sekoittaminen toteutetaan astian pohjalla olevalla magneettisekoittajalla.

Poloniumin saostuessa hopealevyille lyijy jää liuokseen. Radiolyijyn määrittämisessä lyijyn sisältävä liuos otetaan talteen poloniumin erottamisen jälkeen. Liuosta säilytetään kuukausien ajan, jolloin ²¹⁰Po kasvaa sisään liuoksen sisältämän radiolyijyn hajotessa. Sisäänkasvun jälkeen tehdään uusi poloniumin saostus hopealevyille käyttäen eri merkkiainenuklidia kuin ensimmäisessä saostuksessa.^{5,34} Täydellinen sisäänkasvu veisi käytännön työssä kohtuuttoman paljon aikaa. Jos haluttaisiin esimerkiksi 99 % sisäänkasvu, tulisi kaavan 16 mukaan odottaa yli 2,5 vuotta. Toisaalta käsitellessä muutaman vuoden ikäisiä tai vanhempia näytteitä voidaan olettaa tasapaino radiolyijyn ja ²¹⁰Po:n välille, sillä ²¹⁰Po on tällöin kasvanut sisään varastoinnin aikana.

Poloniumin spontaania saostumista hyödyntävän menetelmän optimointitutkimuksessa³⁹ on tarkasteltu eri työvaiheisiin liittyvien seikkojen vaikutusta poloniumin saantoon ja annettu suosituksia koejärjestelyiden suhteen. Lasipullot havaittiin tutkimuksessa paremmiksi astioiksi liuoksen säilytykseen saostusten välillä, koska sisään-

kasvava ^{210}Po adsorboitui niihin samalla tavalla kuin merkkiaineekin. Varastointiliuoksena suositeltiin käyttämään suolahappoliuosta, sillä typpihapossa muodostuvat positiivisesti varautuneet hydrolysoitumistuotteet voivat adsorboitua lasi- ja muoviastioiden seinämiin. Suolahapossa adsorptiota ei käytännössä tapahtunut. Adsorboitunut polonium voidaan ainakin osaksi irrottaa huuhtelemalla varastointiin käytetty astia väkevällä suolahapolla. Toisessa poloniumsaostuksessa käytettävä merkkiaine suositeltiin lisäämään päivää ennen saostusta, jotta isotooppien vaihto adsorboituneen ja adsorboitumattoman poloniumin välillä ehtisi tapahtua. Käytettäessä samaa merkkiainetta molemmissa saostuksissa tulee varmistaa ensimmäisen saostuksen saannon olevan 100 % tai puhdistaa liuos poloniumin jäämistä ennen varastointia.

Poloniumin saostusta radiolyijyn määrityksessä on kritisoitu siitä, että poloniumin mukana voi saostua myös vismuttia ja lyijyä. Tämä aiheuttaa ongelman molempien saostusten yhteydessä. Jos ensimmäisessä saostuksessa on saostunut poloniumin mukana myös lyijyä, syntyy hopealevylle saostuksen jälkeen lisää ^{210}Po :a radiolyijyn hajotessa. Jos hopealevyn alfaspektrometrasta mittausta ei tehdä nopeasti ensimmäisen saostuksen jälkeen, saadaan poloniumin aktiivisuudelle näytteessä liian suuria tuloksia. Koska kaikki radiolyijy ei tällöin ole jäänyt liuokseen, muodostuu ^{210}Po :a sisäänkasvussa vähemmän. Radiolyijyn aktiivisuudelle saadaan siis liian pieni tulos. Hopea on saostuslevyn materiaalina osoittautunut parhaaksi, sillä vismutin ja lyijyn saostuminen sille on vähäisintä.³⁷ Jos on syytä epäillä osan radiolyijystä päätyneen ensimmäisessä saostuksessa hopealevylle, kannattaa tehdä uusintamittaus sisäänkasvun jälkeen myös ensimmäisen poloniumsaostuksen hopealevylle. Jos ^{210}Po -piikin laskentataajuus ei ole pienentynyt odotetusti eli 138 vuorokauden puoliintumisajan mukaisesti, voidaan päätellä levylle saostuneen myös radiolyijyä tai ^{210}Bi :a.

2.2.5 Nesteutto radiolyijyn radiokemiallisissa erotteluissa

Luvussa 2.2.4 tuli esille mahdollinen tarve lyijyn puhdistamiselle poloniumjäämistä ensimmäisen saostuksen jälkeen. Yksi mahdollisuus poloniumjäämien erottamiseksi lyijystä on nesteutto. Poloniumin erotusta lyijystä on tehty useilla erilaisilla reagensseilla.³³ Seuraavassa tarkastellaan esimerkkinä neste-nesteuutosta Risø:n laboratorion menetelmässä käytettyä uuttoa.

Risø:n laboratorion menetelmässä³⁶ molempiin saostuksiin käytetään merkkiaineena ^{208}Po :a. Ensimmäisen saostuksen jälkeen liuos puhdistetaan neste-nesteuutolla. Liuokseen lisätään vetyperoksidia ja se haihdutetaan ensin pieneen tilavuuteen. Liuos siirretään erotussuppiloon ja siihen lisätään suolahappoa siten, että hapon konsentraatio on 10 M. Uuton orgaanisena faasina käytetään ksyleeniä, johon on lisätty 5 %

tri-iso-oktyyliamiinia (TIOA). Lyijy jää tällöin vesifaasiin, kun taas polonium uuttuu orgaaniseen faasiin. Tämän jälkeen vesiliuos varastoidaan ^{210}Po :n sisäänkasvua ja toista poloniumsaostusta varten ja toiseen saostukseen voidaan käyttää puhdistamisen jälkeen samaa merkkiainetta kuin ensimmäiseenkin.

Polonium muodostaa vetyperoksidin ja suolahapon seoksessa stabiilin kompleksin PoCl_6^{2-} . Polonium voidaan uuttaa tällaisesta liuoksesta tehokkaasti TIOA-ksyleeni-seokseen. Poloniumin lisäksi orgaaniseen faasiin uuttuvat myös uraani, torium, plutonium ja rauta. Tämä helpottaa vesifaasiin jääneestä radiolyijystä sisäänkasvaneen ^{210}Po :n määrittystä varten tehtävää spontaania saostusta.⁴¹ Etenkin rauta voi suurina määrinä häiritä saostusta saostamalla hopealevyille.³³ Määritettäessä sekä ^{210}Po että radiolyijy voidaan edellä kuvattu uutto tehdä jo ennen poloniumin määrittystä. Polonium voidaan uuttaa suolahaposta orgaaniseen faasiin ja vesifaasi voidaan varastoida radiolyijyn määrittämiseksi ^{210}Po :n sisäänkasvun jälkeen. Polonium saadaan uutettua takaisin orgaanisesta faasista ensin 2 M ja sitten 0,5 M kuumalla natriumhydroksidiliuoksella.⁴¹

2.2.6 Ioninvaihtokromatografia radiolyijyn erottamisessa

Lyijy ja vismutti voidaan erottaa ioninvaihtokromatografian avulla toisistaan. Lyijy esiintyy yleensä hapetustilalla +II ja lisäksi se voi esiintyä hapettavissa olosuhteissa hapetusluvulla +IV. 1,5 M suolahappoliuoksessa lyijy voidaan erottaa vismutista anioninvaihdolla. Lyijy sitoutuu 1,5 M suolahapossa anioninvaihtohartsiin negatiivisesti varautuneena kloridikompleksina, muttei yhtä tiukasti kuin vismutti. Lyijy voidaan eluoida hartsista vedellä, jolloin vismutti jää kiinni hartsiin.⁵ Kationinvaihtohartsia voidaan käyttää lyijyn esikonsentroitintaan²⁷ kuten jäljempänä luvussa 2.2.8 esiteltävässä menetelmässä.

Jia *et al.*³⁵ tutkivat anioninvaihtohartsin käyttöä lyijyn määrittämisessä. Heidän tutkimuksessaan näytteet, joihin oli lisätty ^{209}Po -merkkiaine ja stabiilia lyijyä kantajaksi, märkäpoltettiin ensin typpihapon ja vetyfluoridihapon seoksessa radiolyijyn ja poloniumin irrottamiseksi sedimentistä. Tämän jälkeen liuokset haihdutettiin kuiviin. Näytteisiin lisättiin perkloorihappoa orgaanisen aineksen ja vetyfluoridin jäämien hävittämiseksi. Lopulta happo vaihdettiin haihdutusten avulla 1,5 M suolahapoksi. Osasta liuosta määritettiin ^{210}Po spontaanin saostumisen avulla, kun taas loput liuoksesta laskettiin 1,5 M suolahapolla esikäsitellyn anioninvaihtohartsin läpi ioninvaihtokolonissa. Lyijy eluointiin hartsista vedellä, jolloin vismutti jäi tiukemmin sitoutuneena kolonniin.

Lyijyn erottamisen jälkeen laskentapreparaatti valmistettiin saostamalla lyijy sulfaat-

tina.³⁵ Radiolyijyn erotteluissa käsiteltäviä saostuksia käsitellään tarkemmin luvussa 2.2.7. Koska lyijy erottuu edellä kuvatussa ioninvaihtokromatografisessa erotuksessa vismutista, katsotaan ²¹⁰Bi:n sisäänkasvun alkavan siitä kun lyijy eluoidaan anionivaihtohartsista vedellä.^{5,35}

2.2.7 Saostukset radiolyijyn erotteluissa ja laskentapreparaattien valmistuksessa

Radiolyijyn saostamista niukkaliuokoisina suoloina käytetään hyväksi sekä lyijyn erottamisessa muista aineista että laskentapreparaattien valmistuksessa. Useat lyijy-yhdisteet liukenevat veteen heikosti ja etenkin lyijysulfaatti ja lyijysulfidi ovat hyvin niukkaliukoisia. Lyijy(II)-yhdisteistä vesiliukoisia ovat ainoastaan lyijyasettaatti, -nitraatti, -klooraatti ja -perklooraatti. Yleisimmällä hapetustilalla +II lyijy ei hydrolysoitu happamissa liuksissa. Miedosti emäksisessä liuksessa lyijy saostuu lyijyhydroksidina, kun taas voimakkaan emäksisessä liuksessa muodostuu plumbiitti-ioni $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$.⁵

Edellisessä luvussa esitellyssä menetelmässä lyijy erotettiin vismutista ioninvaihdon avulla. Lyijy eluointiin ioninvaihtohartsista 50 ml:lla tislattua vettä. Seuraavaksi laskentapreparaatti beetamittausta varten valmistettiin saostamalla lyijy. Liuos haihdutettiin kahden millilitran tilavuuteen ja siihen lisättiin 2 ml väkevää rikkihappoa. Lyijy saostui tällöin lyijysulfaattina ja sulfaattisakka erotettiin sentrifugoimalla.³⁵

Sakka puhdistettiin lisäämällä ensin 10 ml 6 M ammoniumasettaattia, johon lyijy liukeni lyijyasettaattina. Tälle liukselle tehtiin uusi saostus lisäämällä 1 ml 0,5 M natriumsulfidiliuosta, jolloin muodostui niukkaliukoista lyijysulfidia. Sakka erotettiin liuksesta sentrifugoimalla. Seuraavaksi sakka liuotettiin 1 millilitraan väkevää typpihappoa ja laimentamalla 10 millilitralla vettä. Kiinteät epäpuhtaudet erotettiin suodattamalla. Lopullinen laskentapreparaatti valmistettiin saostamalla lyijy suodoksesta uudestaan sulfaattina. Liuos suodatettiin ja suodatinpaperille jäänyt sakka kuivattiin ja punnittiin lyijyn saannon määrittämiseksi. ²¹⁰Bi:n aktiivisuus mitattiin kuukauden sisäänkasvun jälkeen.³⁵ Mittaus voitaisiin tehdä jo viikon päästä, jolloin sisäänkasvun suuruus laskettaisiin kaavasta 16.⁵ Viikossa saadaan jo yli 50 % sisäänkasvu ja 30 vuorokaudessa saavutetaan noin 98-prosenttinen sisäänkasvu.

Lyijyn erottelussa voidaan käyttää hyväksi myös toisenlaista saostusta heti näytteen esikäsittelyn jälkeen. Lozano *et al.*⁴² kehittivät uuden menetelmän, jossa samalla radiokemiallisella erottelulla määritettiin sedimenttinäytteestä radiolyijy ja ²²⁶Ra sekä uraani- ja toriumisotoopit. Sedimenttinäytteet esikäsiteltiin liuottamalla ne täysin. Ensiksi näytteet ja merkkiaineet märkäpoltettiin mikroaaltouunissa typpihapon ja

vetyfluoridin seoksessa ja haihdutettiin kuiviksi perkloorihapon kanssa. Tämän jälkeen tehtiin uusi haihdutus kuningasvedellä. Lopuksi tehtiin vielä haihdutuksia typpihapolla näytteen saattamiseksi nitraattimuotoon. Näyte liotettiin väkevään typpihappoon ja jäädytettiin kylmäksi jäähauteessa. Kylmässä väkevässä typpihapossa lyijy ja maa-alkalimetallit kuten radium saostuivat nitraatteina, kun taas uraani- ja toriumisotoopit jäivät liukseen. Lyijyn ja radiumin sisältänyt sakka erotettiin suodattamalla lasikuitupaperille. Tutkimuksessa tarkasteltiin myös lyijyn ja radiumin kantajana käytetyn bariumin saantoa tässä saostuksessa ja lyijyisaanto vaihteli välillä 70–100 %.

Lyijyn ja bariumin nitraatit liotettiin sakasta ja saostettiin rikkihapon avulla sulfaatteina. Radium ja lyijy erotettiin toisistaan liottamalla sulfaattisakka emäksiseen natrium-DTPA-liuokseen, minkä jälkeen lisättiin bariumkanata ja sulfaattiliuos. Seuraavaksi liuksen pH säädettiin etikkahapolla arvoon 4,5–5,0, jolloin radium kersaostui bariumsulfaatin kanssa lyijyn jäädessä liuokseen kyseisessä pH:ssa. Sakka suodatettiin erilleen liuksesta radiumin alfaspektrometrasta mittausta varten. Lyijyn sisältänyt liuos puhdistettiin radiumjäämistä uudella bariumkerasaostuksella. Lyijy saostettiin liuksesta sulfaattina lisäämällä ensin liuokseen Cr^{3+} -liuosta DTPA:n kompleksoimiseksi, minkä jälkeen lyijy saostettiin sulfaattina lisäämällä rikkihappoa. Lyijyn puhdistamiseksi lyijysulfaattisakka liotettiin vielä etikkahappoon, josta lyijy saostettiin lyijyoksalaattina lisäämällä oksaalihappoa. Saannon määritys tehtiin lyijyoksalaattisakasta gravimetrisesti. ^{210}Pb :n mittausta tehtiin nestetuikelaskurilla.⁴²

Blanco *et al.*⁴³ sovelsivat radiolyijyn erotukseen erilaisia saostuksia ja mittasivat radiolyijyn aktiivisuutta nestetuikelaskurilla. Heidän menetelmässään sedimenttinäyte esikäsiteltiin pääpiirteittäin kuten edellä esitellyssä Lozanon menetelmässä, mutta typpihappohaihdutuksia ei tehty. Kuningasveden haihdutuksesta jäljelle jäänyt sakka liotettiin lisäämällä 50 ml deionisoitua vettä ja 1 ml väkevää suolahappoa. Tähän liuokseen lisättiin 40 mg stabiilia lyijyä Pb^{2+} -muodossa kantajaksi, minkä jälkeen tehtiin sulfaattisaostus happamasta liuksesta 5 ml:lla rikkihappoa, joka oli laimennettu vedellä suhteessa 1:1, sekä 10 ml:lla kylläistä natriumsulfaattiliuosta. Sentrifugoimalla erotettu sulfaattisakka liotettiin 0,25 M EDTA-liuokseen, josta radium kersaostettiin bariumkanatajan kanssa sulfaattina lisäämällä natriumsulfaattiliuosta. Sentrifugoinnin jälkeen bariumkerasaostus toistettiin. EDTA:sta päästiin eroon kompleksoimalla se Cr^{3+} :lla ja saostamalla lyijy jälleen sulfaattina. Poloniumin ja vismutin erottamiseksi sakka liotettiin etikkahappopuskuriliuokseen ja lyijy saostettiin tästä liuksesta lyijykromaattina lisäämällä liuokseen natriumkromaattiliuosta. Tällä tavalla puhdistettu lyijy ei kuitenkaan soveltunut nestetuikelaskentaan, koska sakan väri aiheutti vaimenemista. Lyijy saostettiin lopulta lyijyoksalaattina etikka-

happopuskuriliuoksesta ja saanto määritettiin gravimetrisesti. Blancon menetelmää radiolyijyn määrittämiseksi nestetuikelaskurilla käsitellään jäljempänä luvussa 2.2.9. Edellä käsiteltiin saostuksia, joita käytetään lyijyn puhdistamiseksi ja konsentroiduksi radiolyijyn määrittämisessä sekä lopullisen laskentapreparaatin valmistukseen. Kaikissa edellä kuvatuissa menetelmissä käytettiin radiolyijyn erottamiseen ja konsentroiduksi ensiksi sulfaattisaostusta. Radium jouduttiin nestetuikelaskentaa hyödyntävissä menetelmissä^{42,43} poistamaan erikseen uudella sulfaattisaostuksella, jossa hyödynnettiin DTPA:ta tai EDTA:ta. Näitä ligandeja käytettiin pitämään lyijy edelleen liuoksessa radiumiin kerasaostuessa bariuminkantajan kanssa sulfaattina, mikä jälkeen liuokseen jäänyt lyijy saostettiin sulfaattina erikseen. Nestetuikelaskentaa hyödyntävässä radiolyijyn määrittämisessä lopullisen puhdistetun radiolyijyn täytyy olla värittömänä sakkana tai liuksena. Jian tutkimuksessa³⁵ lyijyä puhdistettiin sulfidisaostuksella häiritsevien aineiden jäädessä liuokseen ja lyijy saostettiin lopulta uudestaan sulfaattina. Kuten edellä todettiin, ovat saostusmenetelmät monimutkaisia monine työvaiheineen. Tämä johtunee siitä, että lopullisen mitattavan lyijy-yhdisteen on oltava hyvin puhdasta gravimetristä saannon määrittämistä varten. Epäpuhtaudet kasvattavat preparaatin massaa ja tällöin saadaan gravimetrisesti määritettynä virheellisen korkeita saantoja. Näytteen puhtaus on tärkeää myös beetaspektrometrisessä mittauksessa, sillä beetahajoavat epäpuhtaudet aiheuttavat mittauksessa ylimääräisiä pulsseja.²⁷

2.2.8 Radiolyijyn erotus ekstraktiokromatografisilla hartseilla

Radiokemiallisiin erotteluihin on tarjolla myös kaupallisia ekstraktiokromatografisia hartseja. 90-luvun alussa kehitettiin strontiumille selektiivinen hartsi (Eichrom Sr Resin), jonka havaittiin pidättävän voimakkaasti myös lyijyä. Tästä hartsista jalostettiin hieman myöhemmin erityisesti lyijyä varten suunniteltu Pb Resin.⁴⁴

Strontiumhartsi pidättää strontiumin ohella myös lyijyä strontiumiakin voimakkaammin. Ekstraktiokromatografinen strontiumhartsi koostuu inertistä kromatografisesta materiaalista, johon on kiinnitetty uuttoreagenssiksi 18-kruunu-6-etteri 1-oktanoli-liuoksessa. Strontium kiinnittyy typpihappoliuoksesta kruunueetteriin ja jakautumiskerroin kasvaa hapon konsentraation funktiona. Lyijy kiinnittyy strontiumhartsin vielä strontiumiakin voimakkaammin sen jakautumiskertoimen ollessa alimmillaan noin 100 ja korkeimmillaan yli 1000. Lyijyn jakaantumiskerroin on korkeimmillaan 1–3 M typpihapossa.⁴⁵ Lyijyhartsissa uuttoreagenssina on sama kruunueetteri, mutta sen konsentraatio on pienempi ja liuottimena on käytetty isodekanolia. Tämä pienentää jonkin verran lyijyn jakaantumiskertoimia, mutta lyijyn pidättyminen on silti

voimakasta. Jakaantumiskerroin on yli 100 typpihapon konsentraation ollessa vähintään 0,1 M.⁴⁶ Strontiumhartsilla lyijyn jakaantumiskerroin on yli 100 jopa typpihapon konsentraation ollessa vain 0,01 M.⁴⁵ Lyijyhartsin pienempi jakaantumiskerroin lyijylle helpottaa lyijyn eluomista hartsista vedellä.⁴⁶

Vajda *et al.*⁴⁴ määrittivät lyijyn, vismutin ja poloniumin jakaantumiskertoimet Sr-hartsille suolahappoliuoksessa. Lyijyn jakaantumiskerroin oli suurimmillaan (yli 500) suolahapon konsentraation ollessa 1 M ja pieneni nopeasti konsentraation kasvaessa. Poloniumin jakaantumiskerroin käyttäytyi päinvastaisesti ja kasvoi suolahapon konsentraation funktiona. Vismutin jakaantumiskerroin oli pieni kaikissa suolahappokonsentraatioissa. Lisäksi tutkittiin samojen alkuaineiden eluotumista hartsista. Vismutti saatiin eluotua hartsista 2 M suolahapolla, jolloin polonium ja lyijy pysyivät kiinnittyneenä hartsiin. Polonium eluotui 6 M typpihapolla ja lyijy tämän jälkeen 6 M suolahapolla. Tätä käyttäytymistä hyödyntäen kehitettiin menetelmä ²¹⁰Pb:n ja ²¹⁰Po:n määrittämiseksi ympäristönäytteistä. Väkevissä hapoissa märkäpoltetut näytteet haihdutettiin kuiviin ja liuotettiin 2 M suolahappoon. Liuoksista poistettiin kiinteät sedimentin jäännökset suodattamalla ennen lataamista strontiumhartsia sisältäneeseen kolonniin. Vismutti huuhdeltiin hartsista 100 ml:lla 2 M suolahappoa. Polonium eluotitiin 60 ml:lla 6 M typpihappoa. Po-laskentapreparaatti alfaspektrometriaa varten valmistettiin vaihtamalla happo suolahapoksi ja saostamalla polonium hopealevyille. Lyijy eluotitiin lopuksi strontiumhartsista 60 ml:lla 6 M suolahappoa. Lyijystä valmistettiin laskentapreparaatti nestetuikelaskentaa varten saostamalla lyijy oksalaattina ja lyijyn saanto määritettiin stabiilin lyijykantajan avulla gravimetrisesti. Nestetuikelaskurilla tehty mittaus tehtiin jäljempänä luvussa 2.2.9 esiteltävällä menetelmällä.⁴⁴

Lyijyhartsin valmistajan Eichromin menetelmässä²⁷ maaperänäytteiden radiolyijyn määrittämiseksi kuivatut maaperänäytteet kuivataan ensin 110 °C uunissa kuivamassan määrittämiseksi ja tuhkitetaan sitten 500 °C:ssa. Näytteisiin lisätään tuhkituksen jälkeen stabiilia lyijyä kantajaksi. Lyijy liuotetaan tuhkitetuista näytteistä märkäpolttamalla niitä dekantterilaseissa väkevässä typpihapossa. Kiinteät märkäpolttojäännökset erotetaan sentrifugoimalla ja pestään vielä tislattulla vedellä. Märkäpoltosta saatu happoliuos ja pesuvesi yhdistetään ja haihdutetaan kuiviin ja sakka liuotetaan 100 ml:an 0,1 M typpihappoa.

Eichromin menetelmässä²⁷ lyijy esikonsentroidaan ennen ekstraktiokromatografisen hartsin käyttöä kationinvaihtohartsilla. Kationinvaihtohartsi sitoo lyijyn 0,1 M typpihappoliuoksesta. Lyijy eluoidaan hartsista 50 ml:lla 8 M typpihappoa ja liuos haihdutetaan kuiviin. Tämän jälkeen lyijyn sisältävä sakka liuotetaan 1 M typpihappoon, josta se pidättyy lyijyn erottamiseen käytettävään ekstraktiokromatografiahartsiin.

Huuhdeltaessa hartsia edelleen 1 M typpihapolla rauta ja vismutti huuhtoutuvat pois hartsista, joten tämän huuhtelun ajankohdasta lasketaan ^{210}Bi :n sisäänkasvu. Polonium eluoidaan hartsista 0,1 M typpihapolla, kun lyijy puolestaan jää tässäkin happokonsentraatioissa kiinni hartsiin. Lyijy eluoidaan lopulta vedellä.

Eichromin menetelmässä esitetään kaksi vaihtoehtoista tapaa valmistaa laskentapreparaatti verrannollisuuslaskurilla tehtävää beetamittausta varten. Molempia vaihtoehtoja varten lyijy saostetaan lisäämällä rikkihappoa, jolloin muodostuu lyijysulfaattisakka. Tämän jälkeen laskentapreparaatti valmistetaan joko suodattamalla tai pesemällä sakkaa kahdesti deionisoidulla vedellä ja haihduttamalla kuivaksi.²⁷

2.2.9 Radiolyijyn ja sen tytärien mittaus liuoksesta nestetuikelaskurilla

Luvussa 2.2.7 esiteltiin kaksi menetelmää^{42,43}, joiden avulla lyijy saadaan erotettua sedimenttinäytteestä ja saostettua lyijyoksalaattina. Radiolyijyn mittausmenetelmä on samanlainen molemmissa menetelmissä. Seuraavassa tarkastellaan Blancon⁴³ kehittämää menetelmää.

Blancon menetelmässä lyijyoksalaattisakka liuotettiin nestetuikelaskentaa varten 2 ml:aan 3 M typpihappoa ja liuos sekoitettiin 15 millilitraan Ultima Gold AB -nestetuikecocktailia. Tämän jälkeen näyte mitattiin Quantulus 1220 -nestetuikelaskurilla.⁴³ Myös Säteilyturvakeskuksen menetelmässä radiolyijy mitataan nestetuikelaskurilla, mutta vasta ^{210}Bi :n kasvettua tasapainoon radiolyijyn kanssa.³⁴ Jos mitataan radiolyijyn emittoimia alhaisenergisiiä beetahiukkasia, aiheuttaa sisään kasvava vismutti ylimääräisiä pulsseja. Näin ollen mittaus olisikin tehtävä välittömästi radiolyijyn erotuksen jälkeen.⁵

Blancon menetelmä⁴³ on niin kutsuttu kahden ikkunan menetelmä. Spektristä voidaan valita ikkuna, jossa havaitaan radiolyijyn alhaisaktiivisten beetahiukkasten aiheuttamat pulssit spektrin alkupäässä. Koska ^{210}Bi :n hajotessa syntyvien beetahiukkasten maksimienergia on selkeästi korkeampi kuin radiolyijyn (ks. taulukko 2, s.17), saadaan radiolyijyn ikkunaan pulsseja myös ^{210}Bi :n beetahiukkasista. Toinen ikkuna voidaan valita spektrin korkeammista kanavista siten, että siihen ei tule lainkaan radiolyijyn aiheuttamia pulsseja. Jäljempänä radiolyijyn ja ^{210}Bi :n aiheuttamia pulsseja sisältävää ikkunaa kutsutaan ikkunaksi A ja ainoastaan ^{210}Bi :n pulsseja sisältävää ikkunaa ikkunaksi B.

Blancon mukaan ikkunoiden laskentataajuudet toteuttavat yhtälön

$$R_A = \varepsilon A(\text{Pb}) + \frac{\eta_A}{\eta_b} R_B, \quad (20)$$

jossa R_A ja R_B ovat ikkunoiden laskentataajuudet. ^{210}Bi :n laskentataajuudet eri ikkunoissa ovat η_A ja η_B . Näytteen radiolyijyn aktiivisuus on $A(\text{Pb})$ ja radiolyijyn laskentataajuus ikkunassa A on ε .⁴³

Seuraavassa esitetään yhtälön 20 johtaminen. Ikkunan A pulssit koostuvat radiolyijyn emittoimien beetahiukkasten aiheuttamista pulsseista sekä ^{210}Bi :n beetahiukkasten aiheuttamista pulsseista. Kun merkitään symbolilla $A(\text{Bi})$ ^{210}Bi :n aktiivisuutta, saadaan yhtälö

$$R_A = \varepsilon A(\text{Pb}) + \eta_A A(\text{Bi}). \quad (21)$$

Koska ikkunan B pulssit aiheutuvat yksinomaan ^{210}Bi :n hajotessa syntyvistä beetahiukkasista, voidaan kirjoittaa

$$A(\text{Bi}) = \frac{R_B}{\eta_B}, \quad (22)$$

ja sijoittamalla tämä yhtälöön 21 saadaan suoraan Blancon artikkelissa⁴³ esitetty yhtälö 20. Yhtälön 20 ensimmäinen termi $\varepsilon A(\text{Pb})$ siis esittää radiolyijyn laskentataajuutta ikkunassa A ja jälkimmäinen termi $\eta_A R_B / \eta_B$ ^{210}Bi :n laskentataajuutta samassa ikkunassa.

Blancon menetelmässä⁴³ huomioitiin myös ^{210}Po :n sisäänkasvu näytteeseen radiolyijyn erotuksen jälkeen. Tätä varten valmistettiin näyte, jossa oli tunnettu aktiivisuus ^{210}Po :a. Näyte mitattiin nestetuikelaskurilla ja näytteen spektristä etsittiin se kanava, josta poloniumin aiheuttama alfapiikki alkoi. Ikkuna B valittiin tätä pienemmiltä kanavilta. Lisäksi tarkasteltiin nestetuikelaskurin spektriä näytteelle, jossa radiolyijy oli tasapainossa tyttäriensä kanssa. Tässä spektrissä radiolyijyn jatkuva beetaspektri havaittiin ^{210}Bi :n beetaspektrin päällä. Tästä spektristä pyrittiin määrittämään ikkuna A siten, että se olisi mahdollisimman leveä ja antaisi täten suuremman laskentatehokkuuden radiolyijylle, muttei liian leveä jottei vismutin laskentataajuus ikkunassa kasvaisi kohtuuttoman suureksi. Tutkimuksessa haetussa kompromissiratkaisussa radiolyijyn laskentatehokkuudeksi saatiin $(65,7 \pm 0,9) \%$.

Edellä kuvattua menetelmää käytettäessä ei itse asiassa tarvitse edes tietää ^{210}Bi :n laskentataajuuksia ikkunoissa A ja B. Blanco *et al.* määrittivät laskentataajuuksien suhteen valmistamalla luvussa 2.2.7 kuvatun menetelmänsä mukaisesti näytteen, jossa radiolyijy oli erotettu tyttäristään. Näytettä mitattiin nestetuikelaskurilla useita kertoja 10 päivän aikana. Mittaustuloksista piirrettiin kuvaaja, jossa oli esitetty laskentataajuus ikkunassa A ikkunan B laskentataajuuden funktiona. Havaintopisteisiin sovitettiin suora, jonka kulmakerroin oli määritettävä laskentataajuuksien suhde η_A / η_B . Sovituksen korrelaatiokerroin oli 0,978, joten määrittystä voidaan pitää onnistuneena.⁴³

Yhtälön 20 termiä $\varepsilon A(\text{Pb})$ voidaan pitää kymmenen päivän tarkastelujaksolla käytännössä vakiona, sillä radiolyijyn aktiivisuus ehtii pienentyä tässä ajassa vain alle prosentin kymmenesosan. Kun radiolyijyn aktiivisuutta pidetään vakiona, yhtälö 20 vastaa suoran yhtälöä, jonka vakioterminä on radiolyijyn aiheuttama laskentataajuus ikkunassa A, kulmakerroin ^{210}Bi :n laskentataajuuksien suhde ja muuttuja ^{210}Bi :n laskentataajuus ikkunassa B.

Kun ^{210}Bi :n laskentataajuuksien suhde oli määritetty, määritettiin radiolyijyn laskentatehokkuus ε valmistamalla radiolyijynäyte jonka aktiivisuus tunnetaan. Näytteen mittauksen jälkeen radiolyijyn laskentatehokkuus ikkunassa A saatiin ratkaisemalla se yhtälöstä 20, sillä radiolyijyn aktiivisuuden lisäksi tässä vaiheessa tunnettiin myös ^{210}Bi :n laskentataajuuksien suhde. Blanco *et al.* testasivat menetelmää geologisella referenssinäytteellä ja saivat hyvin viitearvoja vastaavat tulokset. Lisäksi heidän menetelmässään näytteen SQP-vaimennusparametrilla mitattu vaimeneminen oli samanlainen kalibrointinäytteissä ja referenssinäytteissä.⁴³

2.2.10 Radiolyijyn analyysimenetelmien vertailu ja soveltaminen ajoitus-tutkimuksiin

Edellä on esitelty erilaisia menetelmiä radiolyijyn määrittämiseksi sedimenttinäytteistä. Gammaspektrometrinen radiolyijyn määrittäminen ei vaadi näytteelle mitään kemiallista käsittelyä. Koska radiolyijy määritetään suoraan sen 46,5 keV:n gammaenergian avulla, ei tarvitse myöskään huolehtia sisäänkasvusta niinkuin radiolyijyn tytärtien tapauksessa. Sedimenttinäytteiden analyysissä oletetaan kuitenkin tasapaino radiolyijyn ja tytärtien välille, sillä epätasapaino voi esiintyä vain tuoreimmassa kerroksissa.⁵ Gammaspektrometrian haasteita ovat 46,5 keV:n gammasiirtymän pieni intensiteetti sekä alhainen energia.⁵ Alhaisella energialla näytteessä tapahtuva gammasäteilyn itseabsorptio riippuu suuresti näytteen tiheyden lisäksi myös alkuainekoostumuksesta.^{29,32} Itseabsorptiota voidaan huomioida laskennallisesti tai kokeellisin menetelmin. Kokeellisista menetelmistä tarkasteltiin erityisesti Cutshallin menetelmää²⁹ luvussa 2.2.1. Gammaspektrometrisesti voidaan määrittää myös tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuus joko suoraan ^{226}Ra :n gammapiikistä tai epäsuorasti ^{214}Bi :n ja ^{214}Pb :n gammapiikeistä.^{10,47}

Alfaspektrometriseen ^{210}Po :n mittaukseen perustuvan määrittelyn toteutamisrajat ovat alhaisimmat ja mittausepävarmuudet pienimmät.^{26,34} Jos radiolyijy ja ^{210}Po ovat sedimenttinäytteissä tasapainossa, riittää että tehdään vain yksi poloniumin saostus hopealevyille. Tällöin oletetaan radiolyijyn ja ^{210}Po :n aktiivisuudet sedimentissä samaksi. Jos ei ole tukeaa tasapaino-oletukselle, joudutaan tekemään toinen saostus si-

säänkasvun jälkeen. Sisäänkasvu kestää tällöin vähintään kuukausia. Alunperin Flynnin⁴⁰ esittelemässä menetelmässä voidaan saada virheellisiä tuloksia, jos osa radiolyijystä saostuu poloniumin mukana jo ensimmäisessä erotuksessa. Tällöin saadaan tuloksena virheellisen korkea aktiivisuus ²¹⁰Po:lle sen kasvaessa sisään laskentapreparaatissa. Ensimmäisestä erotuksesta liuokseen jääneen radiolyijyn määrä ja näin ollen myös ²¹⁰Po:n sisäänkasvu jää todellista pienemmäksi.³⁷ ²¹⁰Po:n alfaspektrometriaan perustuvassa menetelmässä tukeutuneen radiolyijyn osuus radiolyijyn kokonaisaktiivisuudesta on määritettävä keskiarvona sedimentin pohjakerrosten aktiivisuuksista tai eksponenttifunktion sovituksella (ks. luku 2.1.1).

Radiolyijyn tai sen tyttären ²¹⁰Bi:n beetasäteilyn mittaukseen verrannollisuuslaskurilla tai nestetuikelaskurilla perustuvissa menetelmissä on paljon työvaiheita. Radiolyijy täytyy saada erotettua näytteistä mahdollisimman puhtaana yhdisteenä, sillä saanto määritetään usein gravimetrisesti.^{42,43} Saostusta hyödyntävissä menetelmissä^{35,42,43} joudutaan tekemään useita erilaisia saostuksia ja radiolyijyn esikonsentroiintiin käytetään myös anionin- ja kationinvaihtoa.^{27,35} Lisäksi mikä tahansa beetahajoava radionuklidi voi aiheuttaa ylimääräisiä pulsseja mittaukseen.²⁷ Ekstraktiokromatografiset strontium- ja lyijyhartsit ovat hyvin selektiivisiä radiolyijylle.^{27,44–46} Nestetuikelaskurilla mitattaessa epäpuhtaudet voivat vaimenemisen kautta vaikuttaa xtuloksiin vaikeivät olisikaan radioaktiivisia.⁴³ Määritettäessä radiolyijyä ²¹⁰Bi:n sisäänkasvusta vaaditaan vähintään parin viikon sisäänkasvu,^{5,34} kun taas luvussa 2.2.9 esitellyllä kahden ikkunan menetelmällä sisäänkasvusta ei tarvitse huolehtia. ²¹⁰Bi:n sisäänkasvu kuitenkin tuottaa myös radiolyijyn ikkunaan pulsseja, jotka nostavat radiolyijyn toteamisrajaa.⁴³ Lozanon saostuksia hyödyntävässä erottelussa erotettiin ensin kylmässä väkevässä typpihapossa sedimenttinäytteistä radiolyijy ja radium nitraatteina, minkä jälkeen ne erotettiin toisistaan.⁴² Alfaspektrometrinen ²²⁶Ra:n määrittäminen mahdollistaisi tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuden määrittämisen jokaisesta näytteestä erikseen samalla erottelulla.

3 Järvisedimenttien radiolyijyjajoitus ja radiolyijyn määrittämisen kehittäminen

3.1 Työn tarkoitus

Pro gradu -työn kokeellisessa osuudessa tehtiin radiolyijyjajoitus kahdelle järvisedimentille. Työssä tutkittiin Kuolan niemimaalla sijaitsevan Umbozero-järven sedimenttiä sekä Pohjois-Karjalassa sijaitsevan Pitkälammen sedimenttiä. Sedimenttien radiolyijypitoisuudet määritettiin kuivasta sedimentistä gammaspektrometrisesti ja ^{210}Po :n kautta alfaspektrometrisesti olettaen tasapaino sedimentin radiolyijyn ja ^{210}Po :n välille.

^{210}Po :n määrittäminen sedimentistä vaatii paljon työtä ja aikaa. Poloniumin spontaania saostumista hyödyntävää menetelmää on käsitelty edellä luvussa 2.2.4. Näytteen esikäsittelyä voidaan nopeuttaa mikroaaltolaitteistolla, mutta näytteen saattaminen poloniumin spontaanin saostumisen vaatimaan muotoon eli laimeaan suolahappoliuokseen vaatii joko pitkään kestäviä haihdutusvaiheita väkevän suolahapon kanssa tai poloniumin (ja muiden metallien) saostamisen esikäsittelyyn käytetystä happoseoksesta hydroksideina. Tämän jälkeen poloniumin saostaminen hopealevyille kestää vielä tunteja.

Radiolyijyn gammaspektrometrian haasteita käsiteltiin luvussa 2.2.1. Taustan radiolyijypiikki ja muiden radionuklidien korkeampien gammaenergioiden aiheuttama gammaspektrin Compton-tausta vaikeuttavat radiolyijyn määrittämistä gammaspektrometrisesti. Radiolyijyn 46,5 keV:n gammasiirtymän alhaisen intensiteetin (4,25 %) takia mittausten pulssimäärät jäävät etenkin alhaisilla aktiivisuuksilla pieniksi, mikä puolestaan johtaa suhteellisen suuriin epävarmuuksiin mittaustuloksissa. Gammasäteilyn itseabsorptio näytteeseen voi vaihdella eri näytteiden välillä näytteiden erilaisen tiheyksien ja alkuainekoostumuksien takia. Tässä työssä itseabsorption suuruus pyrittiin määrittämään Cutshallin²⁹ menetelmällä.

Työssä oli tavoitteena kehittää uudenlainen menetelmä radiolyijyn määrittämiseksi sedimenttinäytteistä. Alun perin tarkoituksena oli kehittää aiempia radiokemiallisia erotteluita yksinkertaisempi menetelmä, jossa radiolyijy saadaan erotettua muista radionuklideista ja mitattua gammaspektrometrisesti. Jos muut radionuklidit saataisiin poistettua, pienenesi radiolyijyn toteamisraja Compton-taustan laskiessa. Jos radiolyijy saataisiin saostettua esimerkiksi ohueksi, tasaiseksi kerrokseksi suodatinpaperille, ei itseabsorptiotakaan tapahtuisi merkittävästi.

Ekstraktiokromatografisista hartseista Eichromin valmistamia lyijy- ja strontium-

hartseja voidaan molempia käyttää lyijyn erottamiseen liuoksesta, kuten luvussa 2.2.8 todettiin. Strontiumin erotukseen voidaan käyttää myös uudempaa tuotetta, 3M Empore Strontium Diskiä.⁴⁸ Strontium Disk on kiinteäfaasiuuttoon käytettävä suodatin, jossa inerttiin tukimateriaaliin on kiinnitetty uuttoreagenssi, johon strontium uuttuu selektiivisesti. Tarkempaa tietoa siitä mikä reagenssi strontiumia uuttaa Strontium Diskissä ei kirjallisuudesta löytynyt. Tässä työssä oletettiin, että myös Strontium Diskissä uuttoreagenssina on lyijyä tehokkaasti sitova 18-kruunu-6-eetteri, jossa jakaantumiskerroin lyijylle on strontiumiakin korkeampi.^{45,46} Tämän oletuksen perusteella Strontium Diskiä voisi käyttää myös radiolyijyn erottamiseen.

Umbozero-järven sedimentille on jo aiemmin tehty radiolyijyjajoitus tutkittaessa sedimentin raskasmetalleja. Sedimentoitumisnopeudeksi laskettiin CRS-mallin avulla keskimäärin 0,81 mm/a vaihteluvälin ollessa 0,36–2,01 mm/a.⁴⁹ Radiolyijyn määrittäminen sedimentistä oli tehty ²¹⁰Po:n spontaanin saostuksen avulla.

Pitkälammen sedimentti oli aiemmin ajoitettu vuosilustojen avulla vuonna 1989 jääsormella otetusta näytteestä. Sedimentoitumisnopeus oli lustoajoituksen perusteella ollut korkea. Nopeus oli yli 2,5 mm/a koko sedimenttipatsaassa, joka lustojen perusteella laskettuna ulottui vuoteen 1288 asti. Korkeimmillaan sedimentoitumisnopeus oli ollut yli 5 mm/a.⁵⁰

3.2 Menetelmät ja laitteistot

3.2.1 Näytteet ja niiden esikäsittely

Umbozero-järven sedimenttinäytteet olivat varastoituna Radiokemian laboratoriossa. Sedimenttinäytteet oli otettu 6.7.2005 aiempaa tutkimusta⁴⁹ varten Limnos-näytteenottimella. Näytteet oli jaettu sedimentin ylimmissä kerroksissa 1 cm:n paksuisiin ja syvemmällä useiden senttimetrien paksuisiin kerroksiin. Näytteet oli kuivattu lämpökaapissa ja homogenisoitu hienontamalla huhmareessa. Taulukossa 4 (s. 39) on annettu Umbozeron sedimenttikerrosten aiempaa tutkimusta⁴⁹ varten määritetyt kuiva-aineen tiheydet.

Pitkälammen sedimenttinäytteet saatiin GTK:lta. Näytteet oli otettu 22.3.2009 jääsormella. Näytteenotto jääsormella tapahtuu laskemalla kapea kiila sedimenttiin ja pumppaamalla kiilaan metanolia tai etanolia, jonka lämpötila on -70°C . Tällöin märkä sedimentti jäätyy kiinni kiilaan ja on nostettavissa ylös. Jääsormitekniikka aiheuttaa sedimenttiin vähemmän sekoittumista ja kokoonpuristumista näytteenotossa kuin perinteinen kairaus.⁵¹ Sedimenttipatsas oli jaettu kahden senttimetrin paksuisiin kerroksiin lukuunottamatta kahta ylintä kerrosta, jotka olivat kolmen senttimet-

Taulukko 4: Umbozeron sedimentin kuiva-ainetiheydet. Kuiva-ainetiheydet ovat peräisin aiempaan tutkimukseen⁴⁹ liittyvistä julkaisemattomista taulukoista.

Sedimenttikerros [cm]	Kuiva-aineen tiheys [g/cm ³]
0–1	0,018
1–2	0,035
2–3	0,070
3–4	0,085
4–5	0,098
5–6	0,118
6–7	0,179
7–8	0,171
8–9	0,183
9–10	0,185
10–11	0,213
11–12	0,218
12–13	0,236
13–14	0,234
14–15	0,229
15–17	0,184
17–19	0,180
19–24	0,041

rin paksuisia.

Pitkälammen näytteet toimitettiin Radiokemian laboratoriolle uudelleensuljettavissa pakastepusseissa ja ne olivat osittain sulaneet. Näytteet laitettiin uudelleen pakastimeen säilytykseen. Näytteiden kylmäkuivaukseen käytettiin Christ 1–4 LSC -kylmäkuivuria. Pakastettujen näytteiden pussit avattiin ja laitettiin kylmäkuivurin hyllyille. Näytteitä kylmäkuivattiin 1,5–2 vuorokautta, minkä jälkeen ne lämmitettiin huoneen lämpötilaan 6–8 tunnin ajan ennen kylmäkuivurin ilmaamista. Pussit suljettiin uudelleen näytteiden säilytystä varten. Näytteet olivat jo valmiiksi hyvin hienojakoisia, joten niitä ei ollut tarpeen erikseen hienontaa kylmäkuivauksen jälkeen. Sedimenttikerrosten iästä on olemassa lustoajoitukseen ja visuaaliseen tarkistukseen perustuvat arviot. Taulukossa 5 (s. 40) on annettu Pitkälammen sedimenttikerrosten arvioidut iät ja näistä lasketut keskimääräiset sedimentoitumisnopeudet kunkin kahden kerroksen välillä.

Taulukko 5: Pitkälammen sedimentin arvioidut muodostumisvuodet. Muodostumisvuosista laskettuna sedimentoitumisnopeus on ollut vuosina 1975–2000 3,4 mm/a ja ennen vuotta 1975 2,4 mm/a. Arviot muodostumisvuosista on tehnyt Antti Ojala GTK:lta Grönlundin ja Asikaisen aiemman tutkimuksen⁵⁰ ja sedimentin visuaalisen tarkistuksen perusteella.

Sedimenttikerros [cm]	Muodostumisvuosi
3–6	2000
12–14	1975
18–20	1950
24–26	1925
30–32	1900
36–38	1875
42–44	1850
48–50	1825
54–56	1800

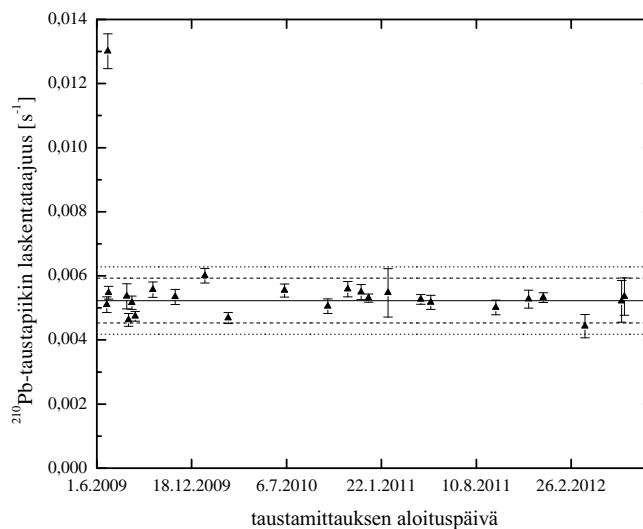
3.2.2 Kuivan sedimentin gammaspektrometrinen mittaus

Kuivatut sedimentit punnittiin gammaspektrometrin mittausta varten 15 ml Williams-purkkeihin, joilla vaaka oli taarattu. Williams-purkeissa olleet sedimentit painettiin kasaan tarkoitusta varten valmistetulla muovisella työkalulla geometrian varmistamiseksi. Tämän työvaiheen haasteena oli se, että sedimentit olivat varsin hienojakoisia ja pölysivät helposti. Näytteet pyrittiin painamalla saamaan joko 4 ml tai 10 ml tilavuuteen, sillä gammadetektorille oli tehty efektiivisyyskalibrointi kyseisillä tilavuuksilla. 10 ml näytetilavuutta käytettiin kaikille sedimenttikerroksille, joista kuivaa sedimenttiä oli riittävästi saatavilla.

Käytännössä tilavuus varmistettiin mittaamalla viivaimella sedimenttinäytteen korkeutta painamisen jälkeen. Williams-purkin säde oli 42 mm, joten näytteen tilavuus oli 4 ml korkeuden ollessa 2,9 mm ja 10 ml korkeudella 7,2 mm. Tällä tavalla mitattu tilavuus ei tosin ole järin tarkka. Kun näytteet oli painettu kasaan, Williams-purkit harjattiin ulkopuolelta. Näin päästiin eroon mahdollisesti purkkien ulkopintaan tarttuneesta sedimentistä. Harjaamisen jälkeen purkit punnittiin näytteiden massan määrittämiseksi ja suljettiin kansilla. Ennen mittauksia purkit puhdistettiin pyyhkimällä ne ulkopuolelta teknisellä etanolilla.

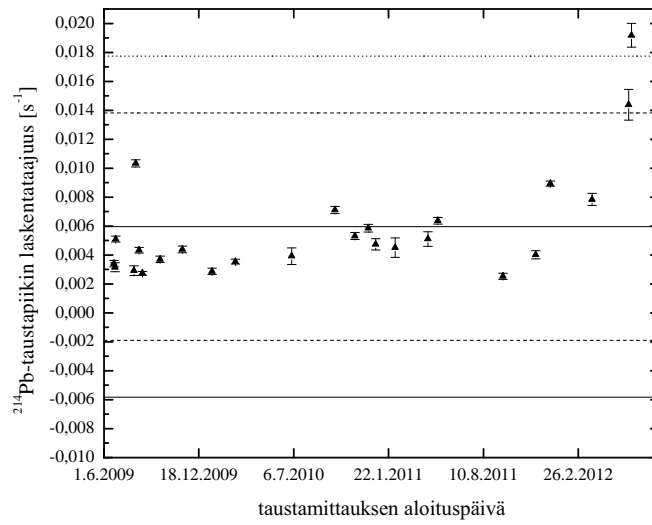
Sedimenttinäytteet mitattiin Canberran valmistamalla koaksiaalisella GX-8021 -germaniumdetektorilla. Detektori oli kytketty digitaaliseen Canberra DSA-1000 -analyysaattoriin. DSA-1000 -analyysaattori oli kytketty tietokoneeseen ja laitteistoa ohjattiin

Genie2k-ohjelmalla. Detektorin resoluutio oli 1,33 MeV:n energialla 1,8 keV ja suhteellinen tehokkuus 95,8 %. Detektorin hiiliepoksi-ikkunan paksuus oli 625 μm ja detektorin etäisyys ikkunasta 5 mm. Detektorille oli tehty jo aiemmin energiakalibrointi ja efektiivisyyskalibrointi, jossa oli käytetty 2 M typpihapossa olleita radionuklidiliuoksia. Detektorin laadunvalvonnassa seurataan taustaspektrin ^{210}Pb -, ^{214}Pb - sekä ^{137}Cs -piikkejä. Taustapiikkien laskentataajuudet ajan funktiona on esitetty kuvissa 3–5 (kuvat 4–5 s. 42). Kuvista nähdään, että ^{210}Pb - ja ^{137}Cs -taustan vaihtelu on ollut pientä, mutta ^{214}Pb :llä taustan laskentataajuus on heilahdellut enemmän ja ollut tarkastelujakson loppua kohden nousussa.

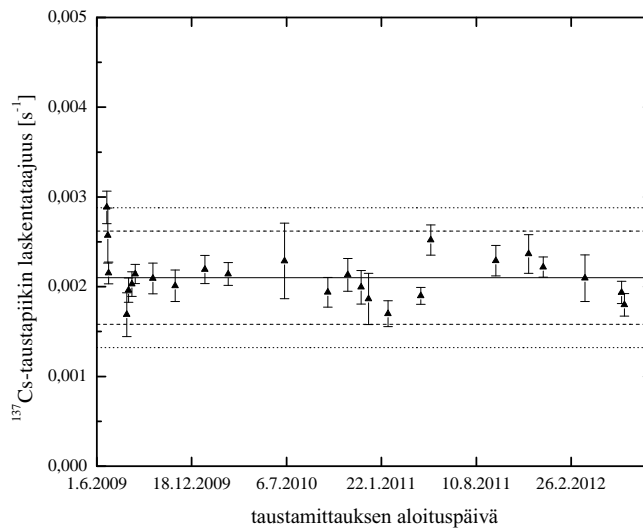


Kuva 3: Gammaspекtrometrisissa mittauksissa käytetyn germaniumdetektorin taustan ^{210}Pb -piikin laskentataajuuden vaihtelu ajan funktiona. Tiedot ovat peräisin detektorin laadunvalvonnan taustamittauksista.

Kaikki sedimenttinäytteiden mittaukset kestivät vähintään yön yli eli noin 16 tuntia. Taustan spektrin mittaamiseksi näytteen paikalle asetettiin tyhjä 15 ml Williams-purkki. Spektrit analysoitiin Canberran Genie2k-ohjelmalla (versio 3.1). Spektreistä määritettiin radionuklidien ^{137}Cs , ^{210}Pb , ^{214}Bi sekä ^{214}Pb pitoisuudet sedimenttinäytteissä. Ennen analyysia ohjelmaan syötettiin näytteen tietoihin näytteen massa ja mittausero. Ohjelma olisi mahdollistanut myös aktiivisuuspitoisuuksien korjaamisen näytteenottopäivään. Tätä mahdollisuutta ei kuitenkaan käytetty, koska näytteen radiolyysi koostui tukeutuneesta ja tukeutumattomasta radiolyysistä, joista tukeutuneen radiolyysin pitoisuutta ei voida korjata hajoamislain mukaisesti. Mittaustulokset on esitetty liitteessä A. Kaikkia Pitkälammen näytteitä ei ehditty mitata, koska detektoria tarvittiin myös muihin laboratorion töihin. Pitkälammen näytteistä mitattiin kaikki 50 cm:n syvyyteen asti ja tätä syvemältä mitattiin vain



Kuva 4: Gammaspektrometrisissa mittauksissa käytetyn germaniumdetektorin taustan ^{214}Pb -piikin laskentataajuuden vaihtelu ajan funktiona. Tiedot ovat peräisin detektorin laadunvalvonnan taustamittauksista.



Kuva 5: Gammaspektrometrisissa mittauksissa käytetyn germaniumdetektorin taustan ^{137}Cs -piikin laskentataajuuden vaihtelu ajan funktiona. Tiedot ovat peräisin detektorin laadunvalvonnan taustamittauksista.

näytteet syvyyksiltä 58–60 cm, 68–70 cm sekä 78–80 cm. Mittaustulokset on esitetty liitteessä A.

3.2.3 Itseabsorptiokorjaus Cutshallin menetelmällä

Itseabsorption määrittämiseen käytettiin Cutshallin menetelmää, jota varten valmistettiin ^{210}Pb -lähde. Lähteen valmistamiseksi käytettiin vanhaa radiolyijyliuosta, jonka aktiivisuuspitoisuutta ei nesteen haihtumisen takia tunnettu tarkasti. Muovilevyille, jonka keskelle oli porattu pieni syvennys, tiputettiin pipetillä ^{210}Pb -liuosta. Levyn annettiin kuivua vetokaapissa. Kuivumisen jälkeen syvennyksen päälle liimattiin kolme kerrosta teippiä ja lähde pyyhittiin ulkopuolelta huolellisesti etanolilla. Lähde asetettiin aktiivinen kohta alaspäin muoviseen purkkiin ja sen aktiivisuus mitattiin samalla gammadetektorilla kuin sedimenttinäytteetkin. Lähteen aktiivisuus tällä tavalla mitattuna oli (4300 ± 260) Bq (24.11.2011, 2σ).

Itseabsorption määrittämiseksi kaikille sedimenttinäytteille tehtiin tavallisen gammaspektrometrin mittauksen lisäksi toinen mittaus siten, että näytteen päälle asetettiin edellä kuvattu ^{210}Pb -lähde. Näin mitattiin näytteen aktiivisuuden ja näytteen läpi tulleen ulkoisen ^{210}Pb -lähteen gammasäteilyn intensiteettien summa. Näissä mittauksissa mittausajaksi riitti 1 tunti lähteen korkean aktiivisuuden vuoksi. Lisäksi tehtiin vastaavanlaiset mittaukset siten, että näytteen tilalla Williams-purkeissa oli 4 ml ja 10 ml 2 M typpihappoa. Tällä tavoin määritettiin lähteen gammasäteilyn intensiteetti ilman näytettä (I_0 yhtälössä 17 s. 19), sillä detektorin efektiivisyyskalibrointi oli tehty radionuklidiliuoksella joka oli 2 M typpihapossa. Sedimenttinäytteiden ja typpihaponäytteiden mittaustulokset ulkoisen ^{210}Pb -lähteen kanssa on esitetty liitteessä B. Sedimenttinäytteen tai typpihapon läpi päässyttä ulkoisen lähteen gammasäteilyn intensiteettiä kuvaa mittausohjelman laskema radiolyijyn aktiivisuus.

Mittaustulos ulkoisen lähteen kanssa on ulkoisen lähteen näytteen läpitulleen säteilyn intensiteetin I ja näytteen itseabsorptiokorjaamattoman aktiivisuuden A' summa. Koska $A' \ll I$, voidaan tehdä approksimaatio $I + A' \approx I$, eli käyttää ulkoisen lähteen gammasäteilyn näytteen läpi päässeenä intensiteettinä suoraan näytteen ja ulkoisen lähteen mittaustulosta liitteestä B. Korjauskertoimen laskemiseksi ulkoisen lähteen typpihapon läpi mitatut gammasäteilyn intensiteetit korjattiin kunkin sedimenttinäytteen ja ulkoisen lähteen mittausajankohtaan hajoamislain

$$I_0 = I' \cdot 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}} \quad (23)$$

mukaisesti. Yhtälössä 23 I_0 on korjattu arvo intensiteetille I' ja t typpihapon läpi tehdyn mittauksen ja sedimenttinäytteen läpi tehdyn mittauksen välinen aika. Ra-

diolyijyn puoliintumisaika on $T_{\frac{1}{2}} = (22,3 \pm 0,4)$ a (ks. taulukko 2, s.2). Epävarmuus intensiteetille I_0 laskettiin kaavasta

$$\Delta I_0 = \sqrt{\left(\frac{\partial I_0}{\partial I'_0} \Delta I'_0\right)^2 + \left(\frac{\partial I_0}{\partial T_{\frac{1}{2}}} \Delta T_{\frac{1}{2}}\right)^2} = \sqrt{\left(2^{-\frac{t}{T_{\frac{1}{2}}}} \cdot \Delta I'_0\right)^2 + \left(I'_0 \cdot 2^{-\frac{t}{T_{\frac{1}{2}}}} \cdot \frac{t \ln 2}{T_{\frac{1}{2}}^2} \cdot \Delta T_{\frac{1}{2}}\right)^2}. \quad (24)$$

Jatkossa kaikki aktiivisuuksien korjaukset kahden päivämäärän välillä on tehty kaavojen 23 ja 24 mukaisesti.

Cutshallin menetelmän mukaiset korjauskertoimet laskettiin kaavasta (kaava 19, ks. luku 2.2.1)

$$\frac{A}{A'} = \frac{\ln \frac{I}{I_0}}{\frac{I}{I_0} - 1},$$

jossa käytettiin edellä esiteltyjä näytteen ja typpihapon läpi mitattuja ulkoisen lähteen gammasäteilyn intensiteettejä I ja I_0 . Merkitsemällä $i = I/I_0$ saadaan kokonais-differentiaalina korjauskertoimen epävarmuudelle kaava

$$\Delta \frac{A}{A'} = \sqrt{\left(\frac{\partial}{\partial i} \frac{\ln i}{i-1} \cdot \Delta i\right)^2} = \left| \frac{\frac{1}{i} \cdot (i-1) - \ln i \cdot 1}{(i-1)^2} \cdot \Delta i \right| = \left| \frac{1 - \frac{1}{i} - \ln i}{(i-1)^2} \cdot \Delta i \right|. \quad (25)$$

Kaavaa 25 varten laskettiin intensiteettien suhteen epävarmuus kaavasta

$$\Delta i = \sqrt{\left(\frac{\partial}{\partial I} \frac{I}{I_0} \cdot \Delta I\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial I_0} \frac{I}{I_0} \cdot \Delta I_0\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)^2 + \left(\frac{I \Delta I_0}{I_0^2}\right)^2}. \quad (26)$$

Näytteiden itseabsorptiokorjattu radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus laskettiin kertomalla kunkin näytteen radiolyijyn itseabsorptiokorjaamaton aktiivisuuspitoisuus Cutshallin korjauskertoimella ja jakamalla näytteen massalla. Itseabsorptiokorjatun aktiivisuuspitoisuuden suhteellinen epävarmuus laskettiin suoraan virheen kasautumislaista näytteen Cutshallin korjauskertoimen ja itseabsorptiokorjaamattoman aktiivisuuspitoisuuden suhteellisten virheiden neliösumman neliöjuurena. Itseabsorptiokorjausta varten tehtyjen mittausten tulokset ja itseabsorptiokorjatut aktiivisuuspitoisuudet on esitetty liitteessä B.

3.2.4 Radiolyijyn määrittäminen tasapainossa olevan ^{210}Po :n avulla

Koska näytteitä oli varastoitu pitkään, voitiin radiolyijyn aktiivisuus määrittää yhdellä poloniumin erotuksella ja mittauksella. Umbozeron näytteet olivat työskenteilyn alkaessa yli 6 vuotta vanhoja ja Pitkälammen sedimentit yli 2,5 vuotta vanhoja. Näin ollen voitiin olettaa ^{210}Po :n ja radiolyijyn olevan radioaktiivisessa tasapainossa

näytteissä. Radiolyijyn määrittäminen ^{210}Po :n avulla tehtiin mukailien Radiokemian laboratorion harjoitustöissä käytettävää menetelmää. Radiolyijyn alfaspektrometrin määrittäminen on käsitelty luvussa 2.2.4.

Näytteet esikäsiteltiin märkäpolttamalla mikroaaltolaitteistolla. Kuivattuja sedimenttejä punnittiin kertakäyttöisiin punnitusastioihin 0,2–0,5 g. Näytteet siirrettiin punnitusastioista mikroaaltolaitteiston teflonputkiin, minkä jälkeen punnitusastia punnittiin uudestaan. Näytteen massa laskettiin punnitustulosten erotuksena. Näytteisiin lisättiin ^{209}Po -merkkiaineliuosta saannon määrittämiseksi. Käytettyjen merkkiaineliuosten tiedot ovat liitteessä C. Suurimmasta osasta sedimenttikerroksista tehtiin kaksi rinnakkaista näytettä, joista toinen märkäpoltettiin väkevässä typpihapossa ja toinen kuningasvedessä. Umbozeron kaikista sedimenttikerroksista ei kuitenkaan riittänyt sedimenttiä kahteen näytteeseen, joten näistä kerroksista valmistettiin ainoastaan yksi näyte joka märkäpoltettiin kuningasvedessä. Teflonputkiin lisättiin 16 ml käytettävää happoa ja putket jätettiin vetokaappiin yön yli.

Näytteet märkäpoltettiin MARS5-mikroaaltolaitteistolla ohjelmalla, joka ensin nosti lämpötilan 20 minuutin aikana 160°C :een ja piti lämpötilan vakaana tämän jälkeen 20 min. Ohjelman lopuksi lämpötila nostettiin 190°C :een 10 minuutin aikana. Ohjelman päätyttyä odotettiin, että putket olivat jäähtyneet alle 40°C :n lämpötilaan. Jäähtymisen jälkeen putkista päästettiin ylimääräinen paine pois avaamalla kansien venttiilit ennen kansien poistamista.

Näyteliuokset kaadettiin teflonputkista 100 ml dekantterilaseihin. Putket huuhdeltiin kahdesti n. 2,5 ml:lla 0,5–1 M suolahappoliuosta ja huuhteluliuokset yhdistettiin näyteliuoksiin. Liuokset haihdutettiin varovasti lämpölevyllä muutaman millilitran tilavuuteen. Liuosten annettiin jäähtyä hieman. Jäähtymisen jälkeen dekantterilaseihin lisättiin 20 ml väkevää suolahappoa ja liuokset haihdutettiin uudelleen lähes kuiviin. Polonium esiintyy suolahappoliuoksessa hapetusluvulla +IV negatiivisesti varattuna kloridikomplekseina.^{5,34} Haihdutuksen jälkeen dekantterilasien annettiin jäähtyä huoneen lämpötilaan ja ne peitettiin Parafilm-kalvolla odottamaan poloniumin saostusta. Märkäpoltto ja haihdutus veivät tavallisesti yhden työpäivän, joten saostus tehtiin aikaisintaan seuraavana päivänä.

Saostusta varten lähes kuivaksi haihdutettuihin liuoksiin lisättiin 10 ml 0,5 M suolahappoa. Liuokset suodatettiin puhtaisiin 100 ml dekantterilaseihin kiinteiden sedimentin jäännösten poistamiseksi. Osa liuoksista suodatettiin ilman imua ja osa imun avulla. Dekantterilasit huuhdeltiin kahdesti 5 ml:lla 0,5 M suolahappoliuosta ja myös huuhteluliuokset suodatettiin näyteliuoksen joukkoon. Kiinteä sedimenttijäännös hylättiin.

Suodatuksen jälkeen liuoksiin lisättiin 3 ml kylläistä hydratsiinihydrokloridiliuosta. Liuokset kuumennettiin lämpölevyllä kiehuvaan ja annettiin jäähtyä hieman. Tällä tavalla pelkistettiin lyijy ja muut saostusta häiritsevät aineet (ks. luku 2.2.4), jotta ne eivät pelkistyisi hopealevylle saostuksen aikana. Liuoksiin lisättiin vielä 0,5 ml kylläistä hydratsiinihydrokloridiliuosta pelkistävien olosuhteiden valmistamiseksi. Pelkistävässä olosuhteissa polonium esiintyy hapetusluvulla +II.^{5,39} Liuokseen lisättiin myös 1 ml 10 % askorbiinihappoliuosta. Askorbiinihapolla pelkistettiin rauta hapetusluvulta +III hapetusluvulle +II, jottei se saostuisi hopealevylle poloniumin kanssa.³³ Askorbiinihapon lisääminen muutti liuoksen värin kellertävästä kirkkaaksi.

Polonium saostettiin hopealevylle tarkoitukseen suunnitellussa astiassa. Saostukseen käytettävä hopealevy pestiin ensin toluenissa rasvojen poistamiseksi ja huuhdeltiin deionisoidulla vedellä. Levyn annettiin kuivua paperin päällä vetokaapissa. Saostusastiat koostuivat muovisesta lieriöstä, jonka pohjan ulkopuolella oli kierteet. Pohjalle asetettiin kuminen tiivisterengas ja hopealevy, joka toimi astian pohjana. Tämän jälkeen muovinen ulkopohja kierrettiin kiinni astiaan ja täten kiinnitettiin hopealevy tiiviisti paikalleen. Näyteliuos kaadettiin saostusastiaan ja dekantterilasi huuhdeltiin deionisoidulla vedellä siten että liuoksen lopputilavuus oli noin 50 ml. Astia peitettiin kannella, josta roikkui magneettisekoittaja. Poloniumin annettiin saostua kolmen tunnin ajan liuoksesta hopealevylle vesihauteessa, jonka lämpötila oli noin 80 °C. Liuosta sekoitettiin koko ajan magneettisekoittajalla.

Saostuksen jälkeen liuos kaadettiin jäteastiaan ja kuumen saostusastian annettiin jäähtyä hetken ajan käsittelyn helpottamiseksi. Astia purettiin ja hopealevy poistettiin. Hopealevy huuhdeltiin ensin deionisoidulla vedellä ja lopuksi teknisellä etanolilla kuivumisen nopeuttamiseksi. Levyn annettiin kuivua vetokaapissa paperin päällä. Ennen mittausta kuivuneita levyjä säilytettiin pienissä suljettavissa muovipusseissa.

Poloniumpreparaattien alfaspektrit mitattiin Canberran valmistamalla AlphaAnalyst-spektrometrilla, jossa oli käytettävissä neljä mittauskammiota poloniumnäytteille. Detektoreina käytettiin PIPS-detektoreita, joiden pinta-ala oli 450 mm². Detektorien energia- ja efektiivisyyskalibroinnit tehtiin kalibroitipreparaatilla, joka sisälsi radionuklideja ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm ja ²³⁷Np. Näytteiden tietoihin syötettiin mittaushjelmassa näytteiden päättymisajankohta, käytetyn merkkiaineen määrä ja sedimenttinäytteen massa. Mittaustulokset ovat liitteenä C.

3.2.5 Merkkiainekokeet Strontium Diskillä

Strontium Diskin esitteessä esitellään menetelmä radiostrontiumin määrittämiseksi vesinäytteestä. Valmistajan menetelmässä litran vesinäyte happamoidaan lisäämäl-

lä siihen väkevää typpihappoa siten, että happokonsentraatio on 3 M. Haluttaessa näytteestä voidaan myös esisuodattaa pois mahdolliset kiinteät aineet. Strontium Disk esikäsitellään kastelemalla se 10 ml:lla metanolia ja suodattimen annetaan liota siinä minuutti. Tämän jälkeen metanoli imetään suodattimen läpi. Seuraavaksi Strontium Diskin läpi suodatetaan 20 ml 2 M typpihappoliuosta ja näyteliuos ja lopuksi suodatin huuhdellaan vielä 20 ml:lla 2 M typpihappoliuosta. Typpihappoliuoksen virtausnopeus ei saisi olla yli 50 ml/min. Strontium pidättyy suodattimeen kvantitatiivisesti näytteestä, jossa strontiumia on enintään 3 mg. Strontium määritetään suodattimesta joko verrannollisuuslaskurilla tai nestetuikelaskurilla.⁴⁸

Strontium Diskillä tehtiin kolme merkkiainekoetta. Ensimmäisessä kokeessa pipetoitiin noin 10 Bq ²¹⁰Pb-merkkiaineoliuosta 100 ml mittapulloon, jonka pohjalla oli 2 M typpihappoliuosta. Liuos laimennettiin mittapullon merkkiin asti 2 M typpihapolla ja sekoitettiin. Tästä liuksesta pipetoitiin nestetuikepulloon näyte, jonka tilavuus oli 10 ml. Näyte mitattiin samalla gammadetektorilla kuin sedimenttinäytteetkin. Tälle näytteelle ei tarvinnut tehdä itseabsorptiokorjausta, sillä myös detektorin efektiivisyyskalibroinnissa oli käytetty 2 M typpihappoliuosta.

Loput liuksesta suodatettiin Strontium Diskin läpi edellä kuvatun menetelmän mukaisesti. Strontium Disk, jonka halkaisija oli 47 mm, asetettiin Milliporen valmistamaan suodatinpidikkeeseen ja päälle kierrettiin kansi kumitiivisteineen. Liuokset annosteltiin Strontium Disk -suodattimen läpi 20 ml kertakäyttöisellä ruiskulla. Suodatin valmisteltiin 10 ml:lla metanolia, jossa suodatin sai liota minuutin ajan. Tämän jälkeen suodattimen läpi laskettiin 20 ml 2 M typpihappoa ja jäljelle jääneet 90 ml näyteliuksesta. Lopuksi mittapullo huuhdeltiin 20 ml:lla 2 M typpihappoa, joka laskettiin myös suodattimen läpi. Liuoksen virtaus suodattimen läpi pyrittiin pitämään koko ajan hitaana, eikä se missään vaiheessa ylittänyt ohjearvoa 50 ml/min. Suodatinpidike avattiin, suodatin poistettiin ja sen annettiin kuivua vetokaapissa muovisessa purkissa, jota käytettiin myös mittaustastiana. Kuivumisen jälkeen suodatin mitattiin gammaspektrometrisesti. Itseabsorptio oletettiin pieneksi, sillä Strontium Disk oli niin ohut. Taustamittaus tehtiin mittaamalla tyhjää muovipurkkia.

Kaksi muuta merkkiainekoetta tehtiin ²¹⁰Pb-liuksella, jonka aktiivisuuspitoisuus oli $(1,086 \pm 0,035)$ Bq/ml (1.1.2009, 2σ). Tätä liuosta pipetoitiin mikroaaltolaitteiston teflonputkiin 1,00 ml ja 0,200 ml. Putkiin lisättiin 16 ml väkevää typpihappoa ja niiden annettiin seistä yön yli vetokaapissa. Seuraavana päivänä liukset käsiteltiin mikroaaltolaitteistolla samalla ohjelmalla kuin ²¹⁰Po:n analyysissäkin, koska haluttiin selvittää alentaako märkäpoltto saantoa. Märkäpoltton jälkeen liuosten annettiin jäähtyä lähes huoneen lämpötilaan. Putket avattiin ja liukset siirrettiin 150 ml dekantterilaseihin ja laimennettiin käyttäen yhteensä 84 ml deionisoitua vettä. Väkevään

happoliuokseen lisättiin ensin vettä, minkä jälkeen liuos kaadettiin dekantterilasiin ja putki huuhdeltiin vielä kahdesti lopulla vedellä. Näin liuos saatiin Strontium Diskin vaatimaan noin 2 M typpihappokonsentraatioon. Liuokset suodatettiin Strontium Diskien läpi ja suodattimille tehtiin gammasektrometrinen mittausta kuten edellä.

3.2.6 Strontium Diskin hyödyntäminen radiolyijyn gammasektrometrisessä määrittämisessä

Radiolyijyn erottamista Strontium Diskillä ja suodattimen gammasektrometrin mittausta testattiin Umbozeron sedimenttinäytteillä. Noin 0,5 g sedimenttiä punnittiin teflonputkiin ja liuottimeksi lisättiin väkevää typpihappoliuosta. Seuraavana päivänä sedimenttinäytteet märkäpoltettiin ja suodatettiin kuten edellä merkkiainekoikeden yhteydessä. Koska näytteet haluttiin mitata gammasektrometrisesti, ei minäänlaista esisuodatusta tehty. Tällä tavalla myös mahdollisesti sedimentin kiinteisiin jäännöksiin jäänyt radiolyijy saatiin mukaan mittaukseen.

Samanlaista menetelmää testattiin myös suuremmalla näytemäärällä Pitkälammen sedimenttinäytteillä. Näitä sedimenttejä punnittiin teflonputkiin 1,5–2 g. Suuremman näytemäärän märkäpoltaminen vaati myös suuremman määrän väkevää typpihappoa, joten näihin näytteisiin käytettiin 20 ml väkevää typpihappoa ja suodatuksen jälkeiseen huuhteluun ja laimennukseen 102 ml deionisoitua vettä. Liuokset suodatettiin kuten edellä. Suuremman näytemäärän suodattaminen osoittautui varsin hankalaksi sakan tuottaman vastuksen takia, joten näytemäärää tässä menetelmässä ei voida kasvattaa.

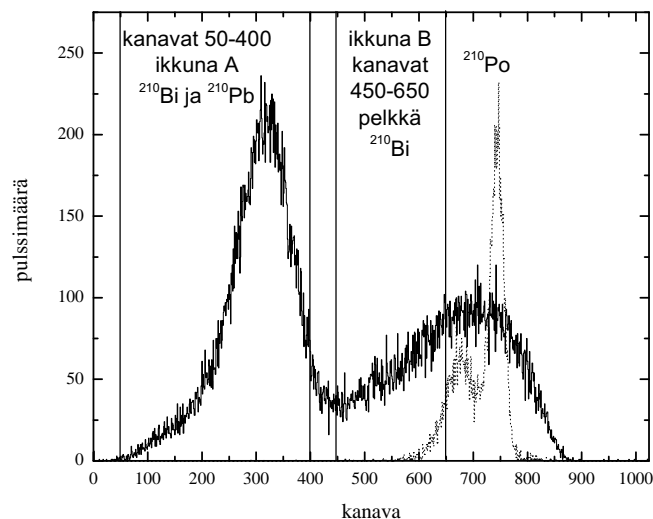
Strontium Diskejä oli hankala käsitellä märkänä, sillä ne olivat varsin hauraita. Kaksi suodatinta rikkoutui suodattimen kiinnityksen tai suodatuksen aikana. Liuokset valuiivat näistä suodattimista läpi hyvin nopeasti. Tästä pääteltiin, että suodattimeen oli tullut reikä. Pitkälammen sedimenttikerrosten syvyyksiltä 14–16 cm ja 16–18 cm näytteet menetettiin tämän takia.

3.2.7 Strontium Diskin hyödyntäminen radiolyijyn määrittämisessä nestetuikelaskurilla

Strontium Diskin tuote-esitteen mukaan strontiumin mittauksen Strontium Diskistä voi tehdä nestetuikelaskurilla. Tällöin Strontium Disk, jolle näyte on suodatettu, asetetaan nestetuikepulloon ja kastellaan nestetuikecocktaililla.⁴⁸ Tätä ideaa pyrittiin soveltamaan myös tässä työssä. Nestetuikelaskennassa yritettiin hyödyntää Blancon artikkelissa⁴³ esiteltyä kahden ikkunan menetelmää (ks. luku 2.2.9).

Edellisessä luvussa esiteltiin gammaspektrometrian yhteydessä Strontium Diskillä tehtyjä merkkiainekokeita. Ensimmäisessä merkkiainekokeessa käytetty Strontium Disk, johon ^{210}Bi oli ehtinyt kasvaa tasapainoon radiolyijyn kanssa yli kuukauden aikana, rullattiin ja laitettiin nestetuikepulloon. Pulloon lisättiin 22 ml Ultima Gold AB -tuikeainetta, jota myös Blancon tutkimuksessa⁴³ käytettiin. Tällä tuikeaineen määrällä suodatin saatiin kokonaan peittymään tuikeaineeseen. Poloniumpiikin rajaamiseksi pois nestetuikelaskennassa käytettävistä ikkunoista hyödynnettiin Quantulus 1220 -nestetuikelaskurin pulssinmuotoanalyysin (pulse shape analysis, lyhenne PSA) avulla tapahtuvaa alfa-beetaerottelua. Edellä mainitulle näytteelle tehtiin useita mittauksia erilaisilla PSA-parametrin arvoilla.

Kuvassa 6 on esitetty näytteen alfa- ja beetaspektrit PSA-arvolla 170 sekä mittauksissa käytettyjen ikkunoiden valinta. Tällä PSA-arvolla nähdään alfaspektrissä ^{210}Po -piikki ja lisäksi sen vasemmalla puolella jonkin verran ^{210}Bi :n jatkuvaa spektriä. ^{210}Bi :stä aiheutuvia beetapulsseja on siis vuotanut alfaspektriin. PSA-arvo 170 valittiin, koska ikkunoiden selvittämiseksi haluttiin käyttää sellaista PSA-arvoa ettei alfa-pulsseja vahingossa vuotaisi beetaspektrin puolelle. ^{210}Po -piikki näyttäisi rajoittuvan vasemmalla puolella kanavien 675–700 välille. Kuvaan on merkitty sedimenttinäytteen suodatukseen käytettyjen Strontium Diskien mittauksia varten valitut ikkunat.



Kuva 6: ^{210}Pb -merkkiaineliuoksesta Strontium Diskin läpi suodattamalla valmistetun nestetuikelaskentanäytteen beeta- ja alfaspektrit. ^{210}Bi on näytteessä tasapainossa radiolyijyn kanssa ja lisäksi havaitaan osittain sisäänkasvaneen ^{210}Po :n alfapiikki. Beetaspektri on piirretty yhtenäisellä viivalla ja alfaspektri katkoviivalla. Kuvaan on merkitty pystyviivoilla valitut ikkunat ja näytteessä esiintyvät radionuklidit.

Ikkuna A valittiin mahdollisimman leveäksi, jotta radiolyijylle saataisiin korkea laskentatehokkuus. Ikkuna B pyrittiin valitsemaan siten, että siihen tulisi vain ^{210}Bi :n beetapulseja. Vasemmalla puolella rajaksi valittiin spektrin silmämääräisesti arvioitu minimikohta ja oikealla puolella kohta, jossa ^{210}Po -piikki oli laskenut nollaan. Ikkunan B minimikanava olisi voitu määrittää paremmin näytteellä, jossa oli pelkästään radiolyijyä. Tässä työssä tehtyyn ratkaisuun päädyttiin siksi, että Strontium Diskejä oli käytettävissä rajallisesti. Lisäksi ^{210}Bi :n sisäänkasvu alkaa välittömästi radiolyijyn erotuksen jälkeen, joten ^{210}Bi :n aiheuttamia pulseja nähtäisiin joka tapauksessa useita tunteja kestävässä mittauksessa. Alfasppektrissä kanavilla 500–675 havaitut pulssit tulkittiin alfa-beetaerottelussa alfa-analysoittorille vuotaneiksi beetapulsseiksi.

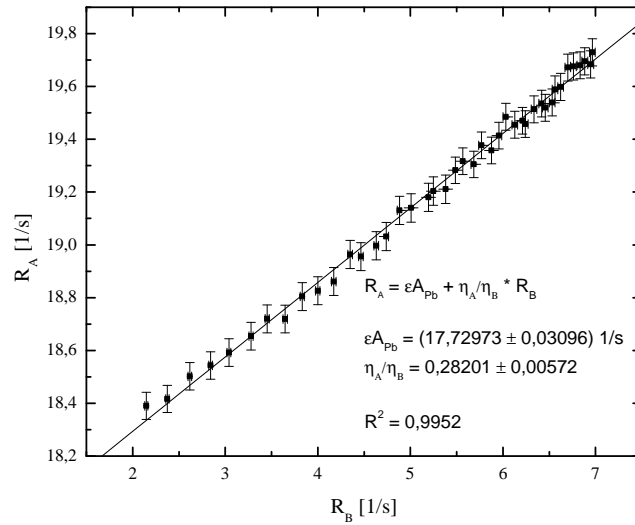
Ikkunoiden määrittämisen jälkeen tehtiin taustamittaus. Näyte taustamittauksista varten valmistettiin rullaamalla käyttämätön Strontium Disk nestetuikepulloon ja lisäämällä siihen 22 ml Ultima Gold AB -nestetuikectoailia. Taustaa mitattiin 36 tuntia. Taulukossa 6 on annettu taustan laskentataajuudet ikkunoissa A ja B. Jatkossa kaikista esitetyistä laskentataajuuksista on vähennetty tausta.

Taulukko 6: Strontium Diskien mittauksissa käytettyjen ikkunoiden taustan laskentataajuudet.

Ikkuna	Kanavat	Taustan laskentataajuus [1/s]
A	50–400	$0,0300 \pm 0,0010$
B	450–650	$0,0162 \pm 0,0008$

^{210}Pb :n laskentatehokkuuden ja ^{210}Bi :n laskentatehokkuuksien suhteiden määrittämiseksi valmistettiin uusi kalibrintinäyte. Tähän kalibrintinäytteeseen punnittiin ruiskun ja injektioneulan avulla $(0,1885 \pm 0,0003)$ g ^{210}Pb -liuosta, jonka aktiivisuuspitoisuus oli $108,771 \text{ Bq/g} \pm 3,2 \%$ (1.1.2009, 2σ). Näin saatiin liuos, jonka aktiivisuus oli $20,3 \pm 0,7 \text{ Bq}$. Liuos laimennettiin mittapullossa 100 ml:ksi 2 M typpihapolla ja suodatettiin Strontium Diskin läpi kuten edeltävissä kokeissa. Tämä Strontium Disk mitattiin ensin gammaspektrometrisesti, minkä jälkeen sille tehtiin seuraavan kahden viikon aikana useita kahdeksan tunnin mittauksia nestetuikelaskurilla ^{210}Bi :n sisäänkasvun seuraamiseksi. Lisäksi mitattiin kuusi kertaa näytteen SQP-vaimennustekijä, joka vaihteli välillä 907,26–908,75. Kuvassa 7 (s. 51) on esitetty ikkunan A laskentataajuus ikkunan B laskentataajuuden funktiona.

Suoran sovitus kalibrintimittauksien tuloksiin onnistui hyvin korrelaatiokertoimen R^2 arvolla 0,9952. ^{210}Bi :n ikkunoiden A ja B laskentataajuuksien välinen suhde on suoran kulmakerroin η_A/η_B , jonka arvoksi saatiin $0,282 \pm 0,006$. Laskentatehokkuus ε radiolyijylle laskettiin suoran yhtälön vakiotermistä $\varepsilon A(\text{Pb})$ olettamalla kalibrintinäytteen radiolyijyn pidättyneen Strontium Diskiin kvantitatiivisesti. Näin saatiin las-



Kuva 7: Strontium Diskien nestetuikelaskentamittausten efektiivisyyskalibrointisuora.

kentatehokkuuden arvoksi $0,79 \pm 0,04$. Tarkalleen ottaen edellä mainittu arvo on itse asiassa laskentatehokkuuden ja radiolyijyn saannon tulo.

Nestetuikelaskurilla mitattiin ensiksi Strontium Diskit, joille oli suodatettu Umbozeron 0,5 g sedimenttinäytteet. Näissä näytteissä kuitenkin tapahtui paljon vaimenemista, joten menetelmää varten valitut ikkunat eivät olleet näille näytteille sopivat. Myöskään kalibrointinäytteen avulla määritettyjä laskentatehokkuuksia ei tällöin voida soveltaa radiolyijyn aktiivisuuspitoisuuden laskemiseen. Strontium Diskien läpi suodatettuja 2 gramman sedimenttinäytteitä ei mitattu nestetuikelaskurilla lainkaan, sillä vaimeneminen olisi ollut näillä näytteillä vielä suurempaa. Koska kalibrointisuoraa varten jouduttiin seuraamaan ^{210}Bi :n sisäänkasvua kahden viikon ajan, veisi usean näytteen vaimennussarjan mittaaminen useita kuukausia.

Koska vaimennussarjan tekeminen olisi vienyt kohtuuttoman paljon aikaa, pyrittiin menetelmää parantamaan siten, että vaimeneminen mittaussäilytysnäytteissä ja kalibrointinäytteessä olisi yhtä suurta. Ylimääräisiä väliastioita ei kuitenkaan haluttu käyttää, sillä menetelmässä ei ole tapaa määrittää erikseen lyijyn kemiallista saantoa. Väliastioiden välttämiseksi asetettiin ruiskusuodatin Strontium Diskin sisältäneen suodatinpidikkeen ja liuoksen annostelijana käytetyn ruiskun väliin. Näin liuos saatiin esisuodatettua ja esisuodatettu liuos valui suoraan Strontium Diskille heti esisuodatuksen jälkeen. Tällaista menetelmää varten näytemäärä pienennettiin 0,2 grammaan sedimenttiä, jotta ruiskusuodatin ei tukkeutuisi. Tällä menetelmällä suodatettiin useita sekä Umbozeron että Pitkälammen sedimenttinäytteitä. Näille näytteille tehtiin mit-

taukset pelkästään nestetuikelaskurilla. Gammasektrometrisia mittauksia ei tehty näille Strontium Diskeille, koska näyttemäärät olivat niin pieniä, että näytteiden aktiivisuudet olisivat jääneet alle mittauksen toteamisrajan.

Sedimenttinäytteiden radiolyijyn aktiivisuuspitoisuudet laskettiin Blancon⁴³ menetelmän mukaisesti. Aktiivisuuspitoisuus laskettiin ratkaisemalla yhtälöstä 20 radiolyijyn aktiivisuus ja jakamalla se massalla. Täten radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus näytteessä oli

$$C(\text{Pb}) = \frac{A(\text{Pb})}{m} = \frac{R_A - \frac{\eta_A}{\eta_B} R_B}{\varepsilon m}. \quad (27)$$

Aktiivisuuspitoisuuden epävarmuudeksi saatiin kokonaisdifferentiaalilla avulla

$$\begin{aligned} \Delta C(\text{Pb}) &= \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial R_A} \Delta R_A\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial R_B} \Delta R_B\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial \frac{\eta_A}{\eta_B}} \Delta \frac{\eta_a}{\eta_b}\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial \varepsilon} \Delta \varepsilon\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial m} \Delta m\right)^2} \\ &= \frac{1}{\varepsilon m} \sqrt{\Delta R_A^2 + \left(R_B \Delta \frac{\eta_A}{\eta_B}\right)^2 + \left(\frac{\eta_A}{\eta_B} \Delta R_B\right)^2 + \left(R_A - \frac{\eta_A}{\eta_B} R_B\right)^2 \left(\left(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2\right)} \end{aligned} \quad (28)$$

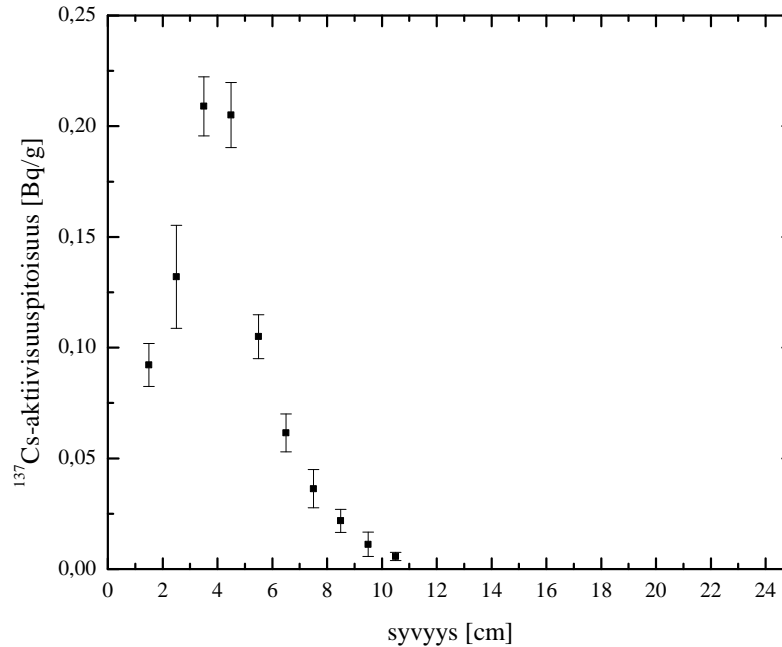
3.3 Tulokset

Tässä luvussa esitetään ensin gammasektrometrisesti määritetyt sedimenttien ¹³⁷Cs-pitoisuudet. Seuraavaksi ovat vuorossa gamma- ja alfaspektrometrisesti sekä Strontium Diskiä hyödyntävällä menetelmällä määritetyt tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuudet. Lopuksi arvioidaan sedimenttikerrosten iät tukeutumattoman radiolyijyn avulla. Suurin osa tuloksista esitetään tässä luvussa kuvaajien muodossa. Sedimenttinäytteiden suuren määrän vuoksi tulosten taulukointi veisin liikaa tilaa tekstin lomassa. Tulokset on esitetty taulukoina liitteissä A-F.

3.3.1 Sedimenttien ¹³⁷Cs-profililit

¹³⁷Cs:n osalta tuloksia ei ole korjattu näytteenottopäivään, sillä ajoituksessa tarvitaan tietoa ainoastaan siitä kuinka syvällä ¹³⁷Cs:n maksimipitoisuudet ovat. ¹³⁷Cs-pitoisuudet on esitetty liitteessä A. Keskimääräinen toteamisraja ¹³⁷Cs:lle oli 0,008 Bq/g. Kuvassa 8 (s. 53) on esitetty Umbozeron sedimentin ¹³⁷Cs-pitoisuus syvyyden funktiona. Kuvassa nähdään suurimmat ¹³⁷Cs-pitoisuudet kerroksissa, jotka ovat syvyyksillä 3–4 cm ja 4–5 cm. Nämä näyttävät kuvaajassa kuuluvan samaan piikkiin, jolloin piikin keskikohta olisi 4 cm:n syvyydellä. Muita maksimeja kuvaajassa ei ole nähtävissä. Yli 11 cm:n syvyydellä ¹³⁷Cs:a ei havaittu. Koska ydinasekoikeista aiheutuva ¹³⁷Cs-laskeuma on levinnyt lähes koko pohjoiselle pallonpuoliskolle²¹

ja Tsernobylistä peräisin oleva ^{137}Cs -laskeuma on päätynyt meteorologisista syistä ydinvoimalasta luoteeseen päin⁵², voidaan päätellä maksimin olevan peräisin lähinnä ydinkoelaskeumasta.

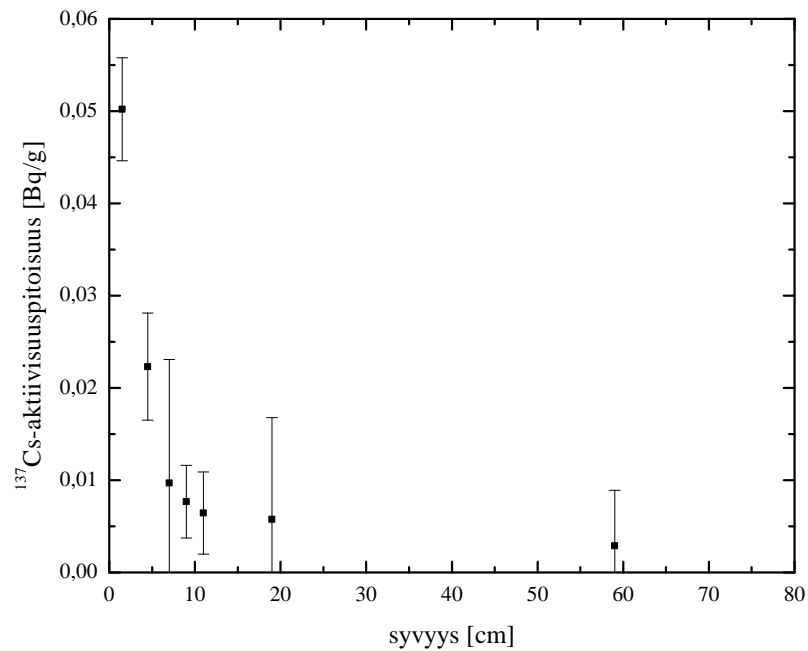


Kuva 8: Umbozeron sedimentin ^{137}Cs -profiili.

Pitkälammen sedimentissä puolestaan havaittiin ^{137}Cs :a vain muutamassa kerroksessa, eikä ^{137}Cs :a voida täten käyttää hyödyksi sedimentin ajoituksessa. Pitkälammen sedimentin ^{137}Cs -profiili on esitetty kuvassa 9 (s. 54) ja mittaustulokset ovat liitteen A taulukossa 21. ^{137}Cs -pitoisuus Pitkälammen sedimentissä on suurimmillaan sedimentin pintakerroksessa ja pienenee nopeasti syvemmälle mentäessä. Mitään erillisiä huippukohtia kuvaajassa ei ole nähtävissä.

3.3.2 Tukeutumattoman radiolyijyn määrittäminen gammaspektrometrisesti

Kaikki tässä käsiteltävät gammaspektrometrinen mittausten tulokset on esitetty liitteen A taulukoissa. Gammaspektrometrinen mittausten toteamisrajat on esitetty taulukossa 7 (s. 54). Radiolyijyn osalta taulukossa annettu toteamisraja koskee itseabsorptiokorjaamatonta radiolyijyn aktiivisuuspitoisuutta. Vaikka itseabsorptiokorjaus tehtäisiinkin, tulee toteamisrajan verran radiolyijyä olla havaittavissa ilman itseabsorptiokorjausta, jotta edes saataisiin tulos, jolle tehdä itseabsorptiokorjaus. Keskimääräinen toteamisraja radiolyijyille oli 0,054 Bq/g, eli korkeampi kuin joidenkin sedimenttinäytteiden radiolyijypitoisuus. Pienimmillään radiolyijyn toteamisraja oli



Kuva 9: Pitkälammen sedimentin ^{137}Cs -profiili.

0,018 ja suurimmillaan 0,112 Bq/g. Suurehko vaihtelu johtuu pääasiassa näytteiden erilaisista massoista. Lisäksi on huomattava, että pienimmät toteamisrajat on saatu viikonlopun yli kestäneissä mittauksissa. ^{214}Bi :n ja ^{214}Pb :n keskimääräiset toteamisrajat olivat 0,016 Bq/g ja 0,012 Bq/g. Nämä toteamisrajat jäivät alle pienimpien mitattujen radiolyijypitoisuuksien.

Taulukko 7: Työssä tarkasteltujen radionuklidien suurimmat ja pienimmät sekä keskimääräiset toteamisrajat gammaspektrometrisissa mittauksissa.

Radionuklidi	Pienin [Bq/g]	Suurin [Bq/g]	Keskiarvo [Bq/g]
^{137}Cs	0,003	0,018	0,008
^{210}Pb	0,018	0,112	0,054
^{214}Bi	0,007	0,037	0,016
^{214}Pb	0,004	0,026	0,012

Cutshallin menetelmän mittaustulokset ja Cutshallin korjauskertoimet ovat liitteessä B. Taulukossa 8 (s. 55) on esitetty Cutshallin korjauskertoimen vaihteluväli ja keskiarvo eri sedimenteissä. Pitkälammen sedimenttinäytteiden keskimääräinen Cutshallin korjauskerroin oli 1,018 vaihteluvälin ollessa 0,985–1,046. Umbozeron sedimenttinäytteiden korjauskertoimet olivat pienempiä, sillä ne vaihtelivat välillä 0,961–0,994 ja niiden keskiarvo oli 0,981. Pitkälammen sedimenttinäytteillä itseabsorptio oli siis

voimakkaampaa kuin Umbozeron näytteillä. Kaikki kertoimet ovat kuitenkin välillä 0,95–1,05, joten itseabsorption huomiotta jättämisestä aiheutuvan suhteellisen virheen suuruus olisi alle 5 %.

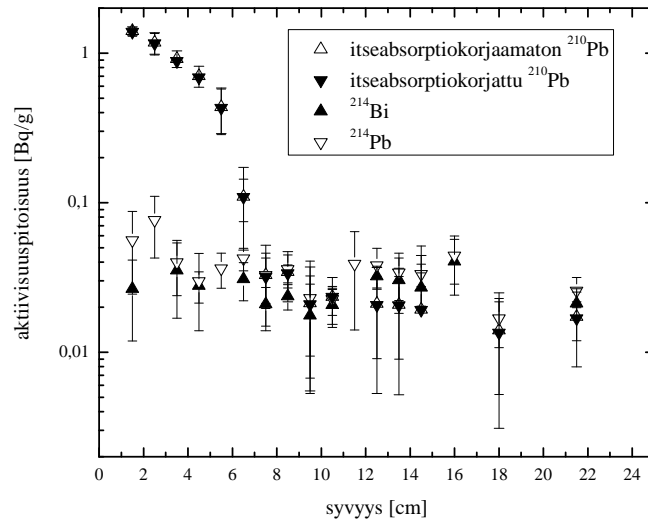
Taulukko 8: Cutshallin korjauskertoimen pienin ja suurin arvo sekä keskiarvo Umbozeron ja Pitkälammen sedimentinäytteissä.

Järvi	Pienin	Suurin	Keskiarvo
Umbozero	0,961	0,994	0,981
Pitkälampi	0,985	1,046	1,018

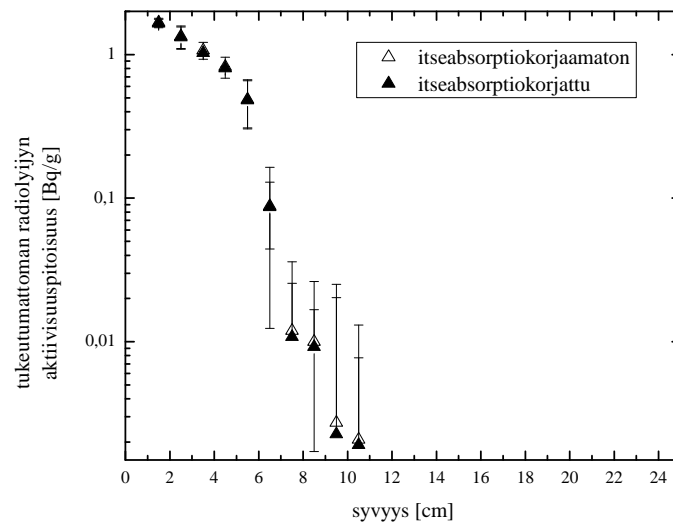
Umbozeron sedimentin radiolyijyn kokonaisaktiivisuuspitoisuus syvyyden funktiona on esitetty kuvassa 10 (s. 56) sekä itseabsorptiokorjaamattomana että Cutshallin menetelmällä itseabsorptiokorjattuna. Lisäksi samassa kuvassa on esitetty myös ^{214}Bi :n ja ^{214}Pb :n aktiivisuuspitoisuudet, sillä näitä radionuklideja käytettiin tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuuden määrittämiseen. Radiolyijy saatiin gammaspektrometrisesti määritettyä lukuunottamatta sedimenttikerroksia syvyyksillä 11–12 cm ja 15–17 cm. ^{214}Bi :a ei havaittu syvyyksillä 11–12 cm eikä 17–19 cm. Kuvasta 10 nähdään, että ^{214}Bi :n ja ^{214}Pb :n aktiivisuuspitoisuudet pysyvät melko hyvin vakiona koko sedimenttipatsaassa. Radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus laskee syvyyden funktiona melko jyrkästi ja saavuttaa tukeutuneen tasonsa noin 8–10 cm:n syvyydellä.

Umbozeron sedimentin tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus on esitetty kuvassa 11 (s. 56) itseabsorption suhteen korjaamattomana sekä Cutshallin menetelmällä korjattuna. Tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus laskettiin vähentämällä kokonaispitoisuudesta tukeutunut radiolyijypitoisuus eli ^{214}Bi :n ja ^{214}Pb :n aktiivisuuspitoisuuksien painotettu keskiarvo. Niissä kerroksissa, joissa ei havaittu ^{214}Bi :a, on käytetty tukeutuneen radiolyijyn pitoisuutena suoraan ^{214}Pb :n aktiivisuuspitoisuutta. Tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuus sedimentissä pienenee likimain eksponentiaalisesti 6 cm:n syvyyteen asti, minkä jälkeen pieneneminen on loivempaa.

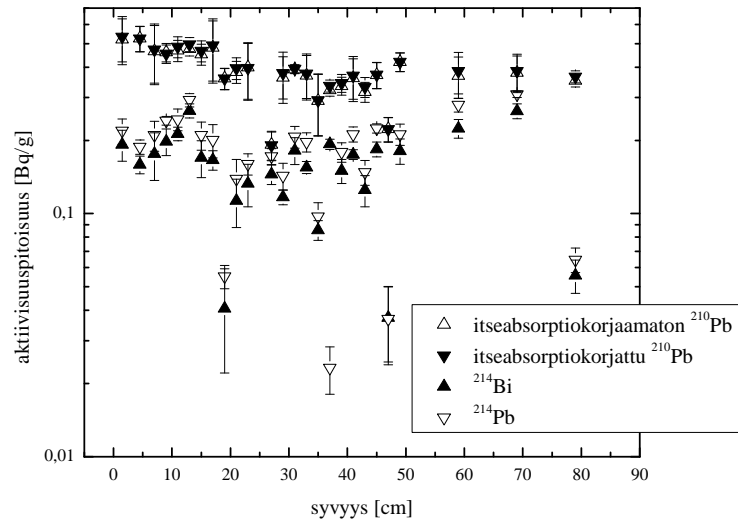
Pitkälammen sedimentin radiolyijyn kokonaisaktiivisuuspitoisuus itseabsorptiokorjauksella ja ilman sekä tukeutuneen radiolyijyn määritykseen käytettyjen nuklidien aktiivisuuspitoisuudet syvyyden funktiona on esitetty kuvassa 12 (s. 57). Pitkälammen sedimentistä havaittiin kaikista kerroksista kuvaajassa esitetyt radionuklidit. Tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus on selvästi suurempi kuin Umbozeron sedimentissä (vrt. kuva 10) ja radiolyijyn kokonaisaktiivisuuspitoisuus vaihtelee suuresti edestakaisin. Tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus Pitkälammen sedimentissä on esitetty kuvassa 13 (s. 57). Myös tukeutunut aktiivisuuspitoisuus heilahtelee useissa kohdissa kuvaajaa vuoroin ylös ja alas eikä pienene systemaattisesti syvyyden funktiona.



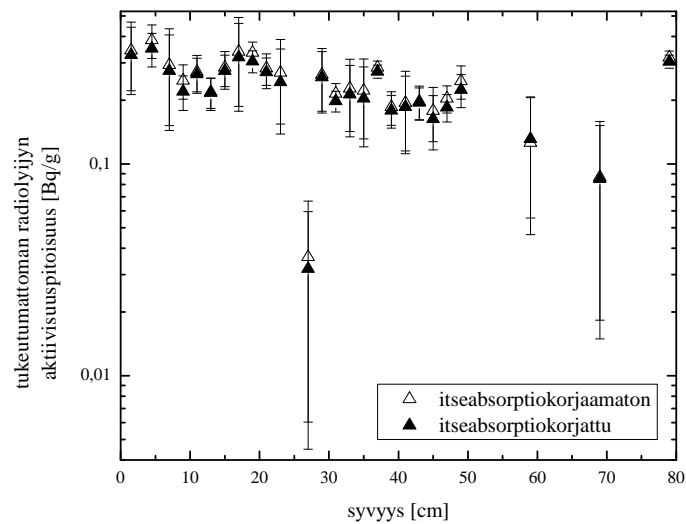
Kuva 10: Gammaspektrometrisesti määritetyt radionuklidien ^{210}Pb (itseabsorptiokorjaamaton ja Cutshallin menetelmällä itseabsorptiokorjattu) sekä ^{214}Bi ja ^{214}Pb aktiivisuuspitoisuudet Umbozeron sedimentissä



Kuva 11: Umbozeron sedimentin gammaspektrometrisesti määritetyn tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus syvyyden funktiona.



Kuva 12: Gammaspektrometrisesti määritetyt radionuklidien ^{210}Pb (itseabsorptio-
korjaamaton ja Cutshallin menetelmällä itseabsorptio-
korjattu), ^{214}Bi ja ^{214}Pb aktii-
visuuspitoisuudet Pitkälammen sedimentissä



Kuva 13: Pitkälammen sedimentin gammaspektrometrisesti määritetty tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus syvyyden funktiona.

3.3.3 Tukeutumattoman radiolyijyn määrittäminen ^{210}Po -analyysien avulla

Radiolyijyn alfaspektrometrinen määrittäminen tulokset ovat liitteenä C. ^{210}Po :n avulla tehtävässä radiolyijyn määrittämisessä oletettiin ^{210}Po :n olevan tasapainossa radiolyijyn kanssa, sillä näytteet olivat useamman vuoden ikäisiä. ^{210}Po :n määrittäminen ei anna tietoa radiolyijyä uraanisarjassa edeltävistä nuklideista kuten gammaspektrometrinen määrittäminen, joten tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus määritetään alfaspektrometrisesti pohjimmaisten sedimenttikerrosten radiolyijypitoisuuksien keskiarvona. Tällöin oletetaan, että näiden kerrosten tukeutumaton radiolyijy on kuollut pois. Radiolyijyn kokonaispitoisuus vastaa siis näissä kerroksissa tukeutumattomuutta.

Alfaspektrometrisesti määritetyn radiolyijyn pienimmät ja suurimmat toteamisrajat sekä poloniumin saanto on esitetty taulukossa 9. Toteamisrajat ja saanto on ilmoitettu erikseen kuningasvedessä ja typpihapossa märkäpoltetuille näytteille. Osassa typpihapossa märkäpoltettuja näytteitä saanto jäi alle 10 %:in, kun taas kuningasvedessä märkäpoltetuilla näytteillä saanto oli yli 30 % ja parhaimmillaan täydellinen. Typpihapossa märkäpolttamalla päästiin parhaimmillaan lähes kvantitatiiviseen poloniumin erotukseen. Keskimääräinen saanto oli kuningasvedessä märkäpoltetuille näytteille noin 80 % ja typpihapossa märkäpoltetuille näytteille noin 60 %. Saannon perusteella kuningasvesi on siis sedimenttinäytteiden märkäpolttoon parempi liuotin. Saannon vaihtelu vaikutti myös toteamisrajoihin, sillä keskimääräinen radiolyijyn toteamisraja typpihapossa märkäpoltetuille näytteille oli noin 3,2 mBq/g, eli selvästi korkeampi kuin kuningasvedessä märkäpoltettujen näytteiden keskimääräinen hieinan alle yhden mBq:n toteamisraja.

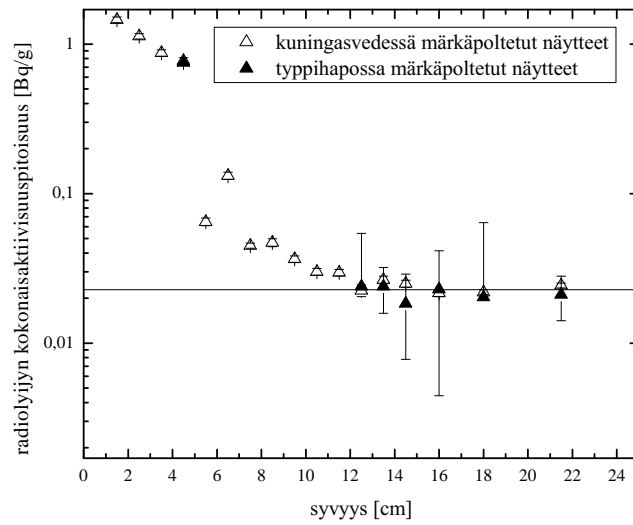
Taulukko 9: ^{210}Po :n avulla määritetyn radiolyijyn toteamisrajan ja poloniumin saannon pienimmät ja suurimmat arvot sekä keskiarvot kuningasvedessä ja typpihapossa märkäpoltetuille näytteille.

Happo	Toteamisraja [Bq/g]			Saanto [%]		
	Pienin	Suurin	Keskiarvo	Pienin	Suurin	Keskiarvo
Kuningasvesi	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	32,70	102,4	79,41
Typpihappo	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	5,57	96,62	61,71

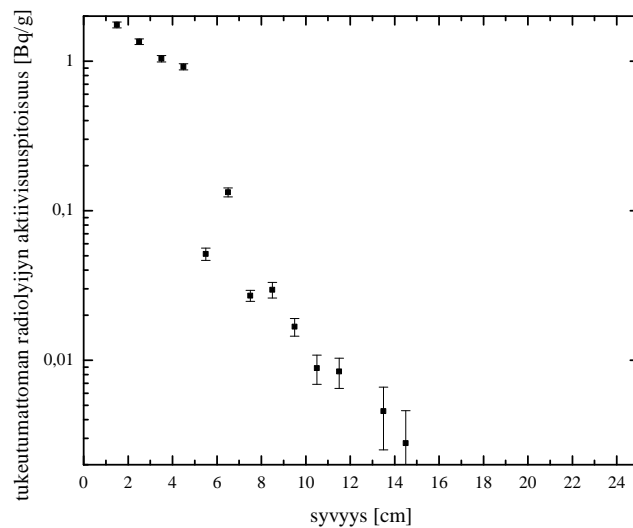
Radiolyijyn kokonaisaktiivisuuspitoisuus Umbozeron sedimentissä syvyyden funktiona ^{210}Po :n kautta määritettynä on esitetty kuvassa 14 (s. 60). Aktiivisuuspitoisuus on annettu poloniumsaostuksen päättymishetkellä. Tukeutunut aktiivisuuspitoisuus laskettiin kolmen alimman sedimenttikerroksen painotettuna keskiarvona, joka oli kuningasvedessä märkäpoltetuille näytteille $0,0227 \pm 0,0006$ Bq/g ja typpihapossa märkäpoltetuille näytteille $0,021 \pm 0,007$ Bq/g. Painotetussa keskiarvossa suuremman

painokertoimen saivat ne tulokset, joiden epävarmuudet olivat pienimmät. Kuningasvedessä märkäpoltettujen näytteiden avulla määritetty tukeutunut aktiivisuuspitoisuus on ilmaistu kuvassa 14 vaakaviivalla. Umbozeron sedimentin tukeutumaton radiolyijypitoisuus näytteenottopäivään 6.7.2005 korjattuna on esitetty kuvassa 15 (s. 60). Kuvassa on esitetty vain kuningasvedessä märkäpoltetuille näytteille saadut tulokset, sillä typpihapossa märkäpoltettiin vain muutama näyte. Tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuus pienenee syvyyden funktiona lähes eksponentiaalisesti.

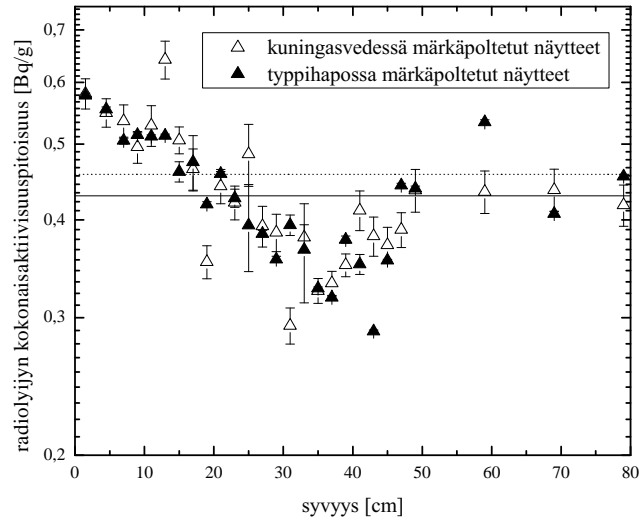
Pitkälammen sedimentin radiolyijyn kokonaispitoisuus syvyyden funktiona on esitetty kuvassa 16 (s. 61). Tukeutunut radiolyijypitoisuus oli kuningasvedessä märkäpoltetuista näytteistä laskettuna $0,43 \pm 0,02$ Bq/g ja typpihapossa märkäpoltetuista näytteistä laskettuna $0,458 \pm 0,002$ Bq/g. Suuri osa mittaustuloksista jää alle näin määritetyn tukeutuneen pitoisuuden. Pitkälammen sedimentin tukeutumaton radiolyijypitoisuus syvyyden funktiona on esitetty kuvassa 17 (s. 61). Tukeutumaton aktiivisuuspitoisuus on laskettu erikseen kuningasvedessä ja typpihapossa märkäpoltetuille näytteille, minkä jälkeen pitoisuudet on korjattu näytteenottopäivään 22.3.2009. Tämän jälkeen tukeutumaton aktiivisuuspitoisuus on laskettu kahden näytteen radiolyijypitoisuuden epävarmuuksien suhteen painotettuna keskiarvona. Jos jompikumpi näytteistä antoi negatiivisen tuloksen, hylättiin kyseisen sedimenttikerroksen tulos. Tällä tavalla laskettuna ^{210}Po :n määritykseen perustuvalla menetelmällä havaittiin tukeutumattonta radiolyijyä yllättäen vain 22 cm:n syvyyteen asti, kun taas gammaspektrometrinen mittausten tuloksista laskettuna tukeutumattonta radiolyijyä oli havaittavissa koko sedimenttipatsaassa.



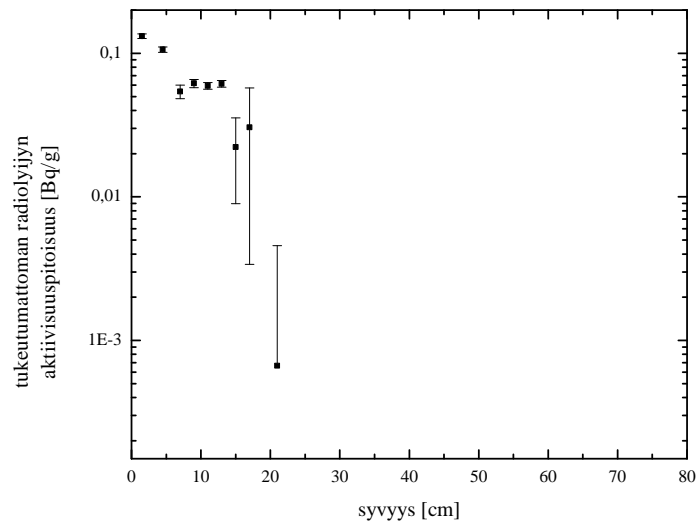
Kuva 14: Umbozeron sedimentin radiolyijyn kokonaisaktiivisuuspitoisuus syvyyden funktiona mitattuna ^{210}Po :n kautta. Märkäpoltto kuningasvedessä tehtiin kaikille näytteille ja typpihapossa vain muutamalle näytteelle. Kuvaajat ovat lähes täysin päällekkäin. Vaakaviiva kuvaa kuningasvedessä märkäpoltetuista näytteistä lasketua tukeutunutta radiolyijypitoisuutta.



Kuva 15: Umbozeron sedimentin tukeutumaton radiolyijypitoisuus syvyyden funktiona mitattuna ^{210}Po :n kautta.



Kuva 16: Pitkälammen sedimentin radiolyijyn kokonaispitoisuus syvyyden funktiona mitattuna ^{210}Po :n kautta. Kaikille näytteille tehtiin märkäpoltto kuningasvedessä ja typpihaossa. Kuvaajat ovat lähes täysin päällekkäin. Yhtenäinen vaakaviiva kuvaa kuningasvedessä märkäpoltetuista näytteistä laskettua ja katkonainen vaakaviiva typpihaossa märkäpoltetuista näytteistä laskettua tukeutunutta radiolyijypitoisuutta.



Kuva 17: Pitkälammen sedimentin tukeutumaton radiolyijypitoisuus syvyyden funktiona mitattuna ^{210}Po :n kautta.

3.3.4 Strontium Diskeille tehtyjen merkkiainekokeiden saanto

Taulukossa 10 on esitetty merkkiainekokeiden saannot. Ensimmäisessä merkkiainekokeessa valmistettiin radiolyijyliuos, jonka aktiivisuuspitoisuus määritettiin gammaspektrometrisesti ja suodatettiin tunnettu tilavuus tätä liuosta Strontium Diskin läpi. Kaksi seuraavaa merkkiainekoetta tehtiin märkäpolttamalla tunnettu aktiivisuus merkkiaineliuosta väkevässä typpihapossa, laimentamalla ne ja suodattamalla Strontium Diskin läpi kuten sedimenttinäytteille käytetyssä menetelmässä. Lisäksi saanto on laskettu myös Strontium Diskien nestetuikelaskentaa varten valmistetun kalibrointinäytteen gammaspektrometrisesti selvitetystä aktiivisuudesta. Radiolyijyn saanto vaihteli välillä 90–131 %, mistä voidaan päätellä radiolyijyn pidättävän tehokkaasti Strontium Diskiin. Toisaalta tulosten epävarmuudet ovat suuret ja yhdessä kokeista saatiin selvästi yli 100 % saanto, joka ei ole järkevä tulos.

Taulukko 10: Strontium Diskillä tehtyjen merkkiainekokeiden saannot. Kaksi ensin mainittua merkkiainekoetta on tehty suodattamalla liuos Strontium Diskin läpi ja kaksi jälkimmäistä merkkiainekoetta samalla menetelmällä kuin sedimenttinäytteiden analyysi.

Suodatettu aktiivisuus [Bq]	Havaittu aktiivisuus [Bq]	Saanto [%]
8,8±1,6	10,3±0,7	117±22
20,3±0,7	27±3	131±12
1,09±0,04	1,1±0,3	104±27
0,217±0,007	0,20±0,08	90±33

3.3.5 Sedimenttien ²¹⁰Pb:n määrittäminen Strontium Diskillä gammaspektrometrisesti

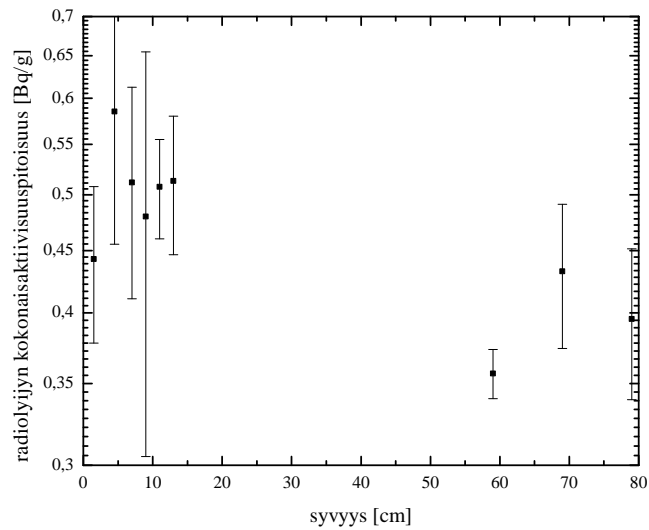
Taulukossa 11 on esitetty radiolyijyn toteamisrajat niille Strontium Diskeille, jolle tehtiin gammaspektrometriset mittaukset 0,5 gramman ja 1,5–2 gramman typpihapossa märkäpoltettujen sedimenttinäytteiden suodatuksen jälkeen. Kummallakin näytekoolla toteamisrajat ovat selvästi suuremmat kuin alfa- ja gammaspektrometriassa. Umbozeron sedimenttinäytteiden tukeutunut aktiivisuuspitoisuus oli alle 0,5 gramman näytteen radiolyijyn toteamisrajojen, joten Umbozeron näytteistä ei voitu määrittää tukeutumaton radiolyijyä tällä menetelmällä. Näin ollen Umbozeron 0,5 g näytteitä ei käsitellä tässä enempää.

Strontium Diskien gammaspektrometrian tulokset ovat liitteessä D. Pitkälammen sedimenttinäytteiden kokonaisradiolyijypitoisuus korjattuna kunkin näytteen suoda-

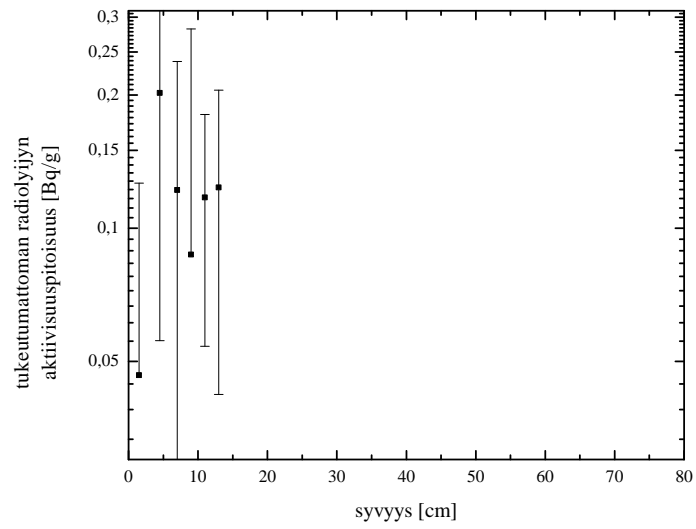
Taulukko 11: Strontium Diskien gammaspektrometrinen mittausten pienimmät, suurimmat sekä keskimääräiset toteamisrajat radiolyijylle.

Näytteen massa [g]	Pienin [Bq/g]	Suurin [Bq/g]	Keskiarvo [Bq/g]
0,5	0,249	0,356	0,310
1,5–2,0	0,073	0,139	0,101

tuspäivään on esitetty kuvassa 18. Kolmesta alimmasta kerroksesta painotettuna keskiarvona laskettu tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus oli $0,40 \pm 0,04$ Bq/g. Tukeutumaton radiolyijypitoisuus kussakin kerroksessa laskettiin vähentämällä kokonaispitoisuudesta tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus ja korjaamalla saatu pitoisuus näytteenottopäivään 22.3.2009. Tukeutumaton radiolyijypitoisuus Strontium Diskin ja gammaspektrometrian avulla määritettynä on esitetty kuvassa 19. Tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus ei laske syvyyden funktiona eksponentiaalisesti. Lähes kaikki mittaustulokset eri syvyyksillä ovat toistensa epävarmuusrajojen sisäpuolella, joten myöskään suuremmalla 1,5–2 gramman näytemäärällä tukeutumattoman radiolyijyn määrittäminen ei onnistunut.



Kuva 18: Pitkälammen sedimentin radiolyijypitoisuus määritettynä 1,5–2 gramman näytteestä Strontium Diskin ja gammaspektrometrian avulla.

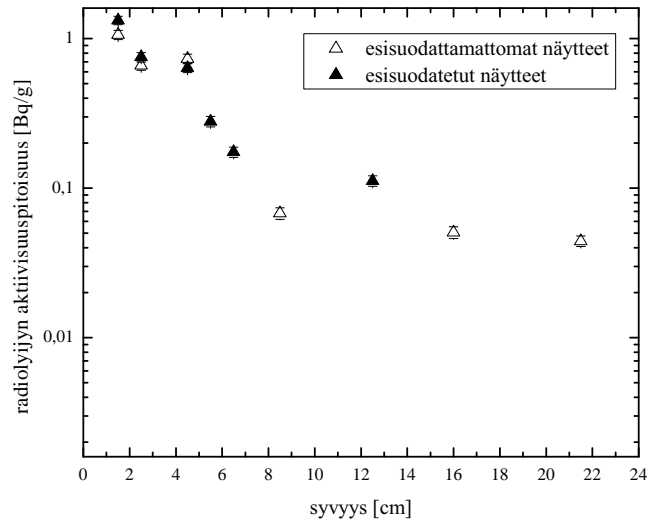


Kuva 19: Pitkälammen sedimentin tukeutunut radiolyijypitoisuus määritettynä 1,5–2 gramman näytteestä Strontium Diskin ja gammaspektrometrian avulla.

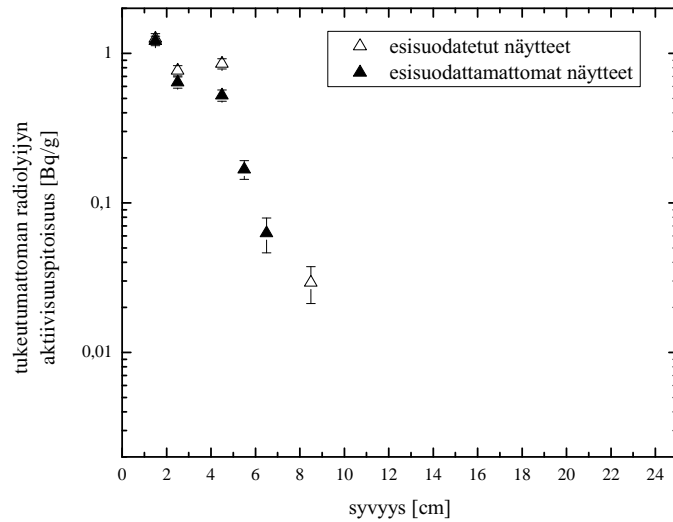
3.3.6 Sedimenttien ^{210}Pb :n määrittäminen Strontium Diskillä ja nestetuikelaskurilla

Nestetuikelaskentamittausten tulokset on esitetty liitteessä E. Kuvassa 20 (s. 66) on esitetty Umbozeron Strontium Diskin läpi suodatettujen näytteiden nestetuikelaskurilla määritetyt kokonaisradiolyijypitoisuudet. Kuvassa on esitetty myös alunperin gammaspektrometriasta mittausta varten valmistetuille esisuodattamattomille näytteille nestetuikelaskurilla tehtyjen mittauksien tulokset. Gammaspektrometriaa varten näytteitä ei esisuodatettu, sillä mukaan mittausnäytteeseen haluttiin myös mahdollisesti sedimentin märkäpoltosta jääneeseen kiinteään sakkain adsorboitunut radiolyijy. Esisuodatus otettiin mukaan menetelmään siksi, että esisuodattamattomilla näytteillä ilmeni nestetuikelaskennassa vaimenemista. Vaimenemisen oletettiin johtuvan märkäpoltosta näyteliuosten joukkoon jääneestä kiinteästä sakkain. Esisuodattamattomien ja esisuodatettujen näytteiden mittaustulokset ovat pintakerrosta lukuunottamatta toistensa epävarmuuksien sisällä. Luotettavampana on pidettävä esisuodatettujen näytteiden tuloksia, sillä niissä vaimeneminen oli pienempää. Esisuodatettujen näytteiden tukeutuneeksi radiolyijyn aktiivisuuspitoisuudeksi laskettiin kerrosten 15–17 cm ja 19–24 cm painotettuna keskiarvona $0,047 \pm 0,003$ Bq/g. Ilman esisuodatusta analysoitujen näytteiden tukeutuneeksi radiolyijyn aktiivisuuspitoisuudeksi saatiin kerroksen 12–13 cm aktiivisuuspitoisuus $0,112 \pm 0,009$ Bq/g. Umbozeron sedimentin tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus oli alfaspektrometrisesti määritettynä noin 0,02 Bq/g, joten nestetuikelaskennalla määritetyt tukeutuneen radiolyijyn pitoisuudet olivat selvästi tätä suurempia. Tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus edellä mainituille näytteille on esitetty kuvassa 21 (s. 66).

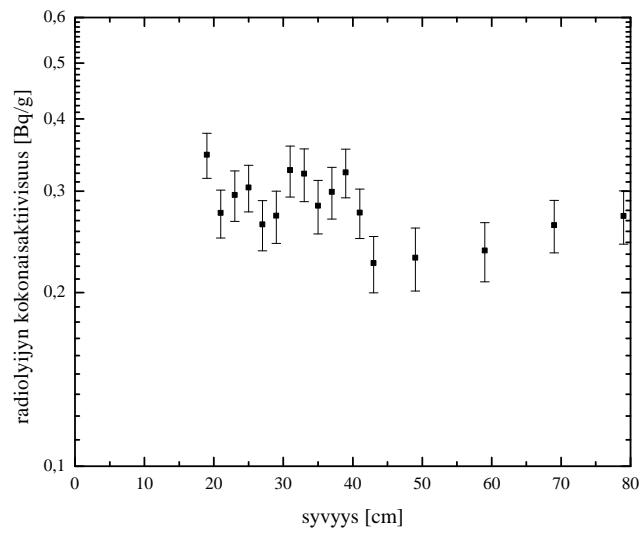
Pitkälammen Strontium Diskillä ja nestetuikelaskurilla määritetyt radiolyijyn kokonaisaktiivisuuspitoisuudet on esitetty kuvassa 22 (s. 67) ja tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuudet kuvassa 23 (s. 67). Kuvasta 23 nähdään, että tulosten epävarmuudet ovat suuret ja että eri kerrosten tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuudet ovat epävarmuuksiansa puitteissa samat. Tästä johtuen näitä tuloksia ei voida käyttää ajoitukseen.



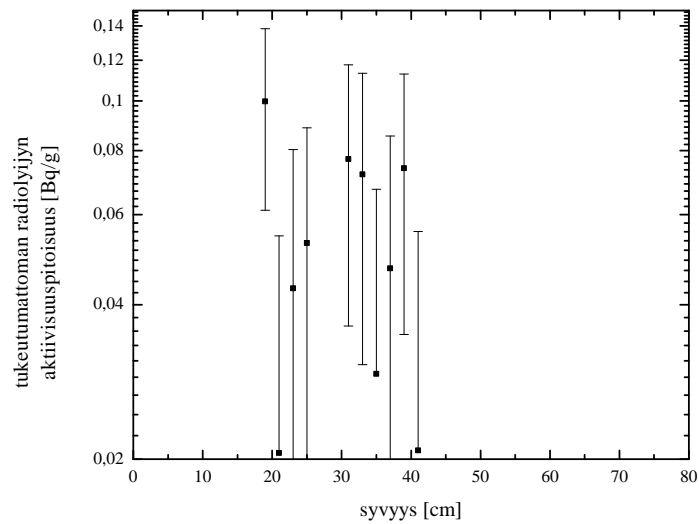
Kuva 20: Umbozeron sedimentin Strontium Diskillä ja nestetuikelaskurilla määritetyt radiolyijyn kokonaispitoisuudet esisuodatetuille ja esisuodattamattomille näytteille.



Kuva 21: Umbozeron sedimentin Strontium Diskillä ja nestetuikelaskurilla määritetyt tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuudet esisuodatetuille ja suodattamattomille näytteille.



Kuva 22: Pitkälammen sedimentin Strontium Diskillä ja nestetuikelaskurilla määritetyt radiolyijyn kokonaispitoisuudet.



Kuva 23: Pitkälammen sedimentin Strontium Diskillä ja nestetuikelaskurilla määritetyt tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuudet.

3.3.7 Umbozeron sedimentin ajoitustulokset eri menetelmillä

Seuraavassa tarkastellaan Umbozeron sedimentin ajoitustuloksia, jotka on laskettu eri analyysimenetelmillä. Strontium Diskiä ja nestetuikelaskentaa hyödyntävässä menetelmässä on ajoituslaskuja varten yhdistetty ilman esisuodatusta ja esisuodatusta käyttäen tehtyjen määritysten tulokset, sillä muutoin tuloksia olisi vain vähän. Sedimentin radiolyijyajoituksessa sovellettiin ensiksi CFCS-mallia sekä yksinkertaisempaa mallia, jossa syvyyttä ei mitattu kumulatiivisella kuivamassalla vaan pituusyksiköissä. Taulukossa 12 on esitetty Umbozero-järven keskimääräinen sedimentoitumisnopeus millimetreinä vuodessa. Sedimentoitumisnopeus laskettiin tukeutumattoman radiolyijypitoisuuden arvoihin syvyyden funktiona sovitetusta eksponenttifunktiosta. Sedimentoitumisnopeus on laskettu erikseen itseabsorptiokorjaamattomista ja -korjatuista gammaspektrometrinen mittauksen tuloksista sekä ^{210}Po -analyysien ja Strontium Diskien nestetuikelaskennan avulla saaduista tuloksista. Keskimääräinen sedimentoitumisnopeus vaihteli eri menetelmillä välillä 0,47–0,92 mm/a. Taulukosta 12 nähdään, että gammaspektrometrisesti määritetty sedimentoitumisnopeus 0,65 mm/a on suurempi kuin alfaspektrometrisesti määritetty nopeus 0,475 mm/a ja että gammaspektrometrian tuloksiin sovitetulle funktiolle korrelaatiokerroimen R^2 arvo on lähempänä yhtä. Strontium Diskiä ja nestetuikelaskentaa hyödyntävällä menetelmällä määritettynä sedimentoitumisnopeudeksi saatiin alfa- ja gammaspektrometriaan verrattuna suurempi arvo 0,92 mm/a. Tälle sedimentoitumisnopeudelle myös korrelaatiokerroimen arvo 0,9028 on suurempi kuin muilla menetelmillä määritetyille arvoille.

Taulukko 12: Umbozero-järven keskimääräinen sedimentoitumisnopeus V ääritettynä eksponenttifunktion sovituksella tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuudelle syvyyden funktiona eri radiolyijyn määrittämenetelmillä. Taulukossa on annettu myös funktion sovituksen korrelaatiokerroin R^2 .

Menetelmä	V [mm/a]	R^2
Gammaspektrometria ilman itseabsorptiokorjausta	$0,65 \pm 0,07$	0,8908
Gammaspektrometria itseabsorptiokorjauksella	$0,85 \pm 0,04$	0,8485
Alfaspektrometria	$0,48 \pm 0,02$	0,7595
Strontium Diskien nestetuikelaskenta	$0,92 \pm 0,09$	0,9028

Taulukossa 13 (s. 69) on esitetty Umbozero-järven keskimääräiset massasedimentoitumisnopeudelle CFCS-mallin mukaisesti laskettuna. Keskimääräinen massasedimentoitumisnopeus vaihteli menetelmästä riippuen välillä 50–81 g/m²a. Eksponenttifunktion sovituksen korrelaatiokerroin oli kaikilla menetelmillä parempi mitattaessa sy-

vyyttä kumulatiivisena kuivamassana eikä pelkästään pituusyksiköissä. Tämä johtuu siitä, että mittaamalla syvyyttä kumulatiivisella kuivamassalla voidaan huomioda sedimentin kokoonpuristumisen vaikutus. Kuten pituusyksikköinä syvyyttä mittaattaessa, myös kumulatiivisen kuivamassan tapauksessa alfaspektrometrisesti määritetty sedimentoitumisnopeus jäi pienemmäksi kuin muilla menetelmillä ollen 50,9 g/m²a. Strontium Diskien nestetuikelaskennalla määritetty massasedimentoitumisnopeus ja gammaspektrometrisesti määritetyt massasedimentoitumisnopeudet itseabsorptiokorjattuna ja -korjaamattomana ovat kaikki välillä 61–81 g/m²a.

Taulukko 13: Umbozero-järven keskimääräinen massasedimentoitumisnopeus U määritettynä eksponenttifunktion sovituksella tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuudelle sedimentin kumulatiivisen kuivamassan funktiona eri radiolyijyn määrittämenetelmillä. Taulukossa on annettu myös funktion sovituksen korrelaatiokerroin R^2 .

Menetelmä	U [g/m ² a]	R^2
Gammaspektrometria ilman itseabsorptiokorjausta	61±7	0,9423
Gammaspektrometria itseabsorptiokorjauksella	81±4	0,9071
Alfaspektrometria	51±2	0,8499
Strontium Diskien nestetuikelaskenta	76±15	0,9214

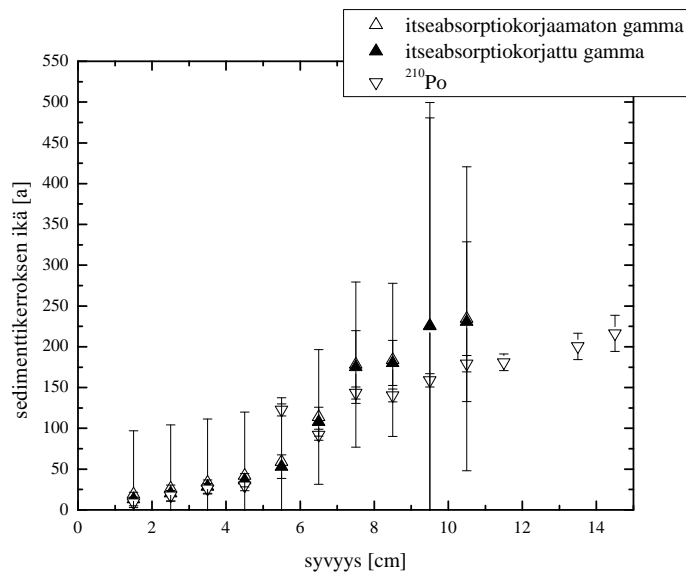
CIC-mallin ja CRS-mallin ajoitustulokset ovat liitteenä F. CIC-mallin hyödyntämiseksi sovitettiin eksponenttifunktio neljään ylimpään sedimenttikerrokseen sedimentin pinnan tukeutumattoman radiolyijypitoisuuden arvioimiseksi. Eri menetelmillä määritetty pintakerroksen tukeutumattoman radiolyijypitoisuus on esitetty taulukossa 14 (s. 70). Strontium Diskiä lukuunottamatta korrelaatiokertoimen arvo on yli 0,99 kaikilla menetelmillä ja tulokset ovat toistensa epävarmuuksien rajoissa. Strontium Diskillä määritetty pintakerroksen tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuus on 20 Bq/g. Tämä arvo on noin kymmenkertainen verrattuna muihin menetelmiin, joilla tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuudeksi pintasedimentissä saatiin 2,3–3 Bq/g. Taulukon 14 arvojen avulla laskettiin sedimenttikerrosten iät kullakin syvyydellä. CIC-ajoitusta ei tehty Strontium Diskiä käyttävällä menetelmällä, sillä pintasedimentin tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuuden ollessa 20 Bq/g tulisi 1–2 cm:n syvyydellä olevan sedimenttikerroksen iäksi yli 100 vuotta.

CIC-mallin mukaisesti lasketut sedimenttikerrosten iät alfa- ja gammaspektrometrisesti määritettyinä on esitetty kuvassa 24 (s. 70). Eri menetelmillä määritetyistä tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuuksista lasketut iät ovat varsin lähellä toisiaan 5 cm:n syvyyteen asti, minkä jälkeen gammaspektrometrian tulokset itseabsorptiokorjauksella ja ilman antavat korkeammat iät kuin alfaspektrometria. Gammaspektrometristen mittausten tuloksista laskettujen ikien epävarmuudet ovat kuitenkin suuria

Taulukko 14: Tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuus Umbozeron sedimentin pinnalla A_0 eri radiolyijyn määrittämenetelmien avulla määritettynä. Taulukossa on annettu myös eksponenttifunktion sovituksen korrelaatiokerroin R^2 .

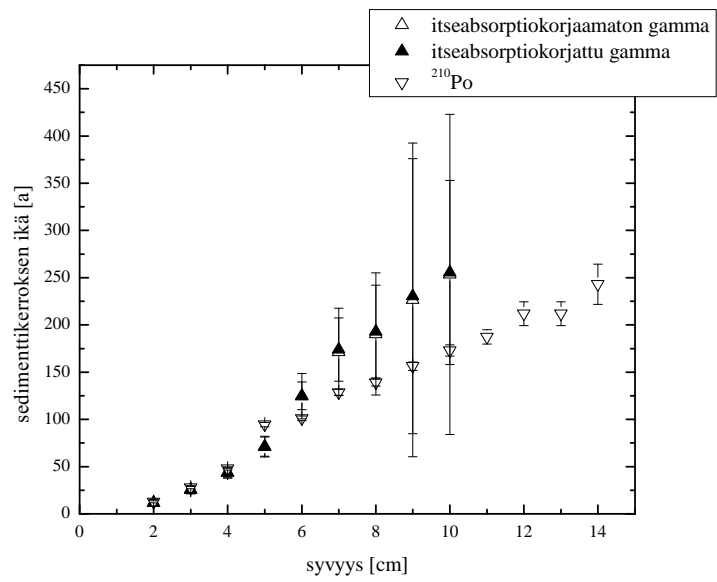
Menetelmä	A_0 [Bq/g]	R^2
Gammaspektrometria ilman itseabsorptiokorjausta	$3,0 \pm 7,4$	0,9999
Gammaspektrometria itseabsorptiokorjauksella	$2,5 \pm 0,7$	1,0000
Alfaspektrometria	$2,3 \pm 0,5$	0,9955
Strontium Diskien nestetuikelaskenta	$20,1 \pm 26,4$	0,8775

ja myös alfaspektrometrisesti määritetyistä radiolyijypitoisuuksista lasketut iät jäävät näiden epävarmuuksien sisäpuolelle.



Kuva 24: Umbozeron sedimenttikerrosten CIC-mallin mukaiset iät syvyyden funktiona eri radiolyijyn määrittämenetelmillä saaduista tuloksista laskettuna.

CRS-mallin avulla lasketut iät on esitetty kuvassa 25 (s. 71). Myös CRS-mallin mukaiset sedimenttikerrosten iät ovat kaikilla menetelmillä lähes samat pintakerroksissa, mutta gammaspektrometrisesti, sekä itseabsorptiokorjauksella että ilman, määritetyt iät ovat korkeammat kuin ^{210}Po :n alfaspektrometrian avulla määritetyt. Myös CRS-mallin tapauksessa kaikki mittaustulokset ovat toistensa epävarmuuksien rajoissa.



Kuva 25: Umbozeron sedimenttikerrosten CRS-mallin mukaiset iät syvyyden funktiona eri radiolyijyn määrittämenetelmillä saaduista tuloksista laskettuna.

3.3.8 Pitkälammen keskimääräinen sedimentoitumisnopeus

Pitkälammen sedimenttiin ei voitu soveltaa CFCS-mallia, sillä sedimenttikerrosten tiheydet eivät olleet tiedossa. Yksinkertaisen mallin eksponenttifunktion sovituksella saadut tulokset on annettu taulukossa 15. Taulukossa ei ole Strontium Diskien nestetuikelaskennalla määritettyä sedimentoitumisnopeutta, sillä tällä menetelmällä määritettynä tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus vaihteli syvyyden funktiona niin epäsäännöllisesti, ettei eksponenttifunktion sovitusta voitu tehdä. Gammaspektrometrisesti määritettyjen sedimentoitumisnopeuksien suhteelliset epävarmuudet ovat 100 %. Alfaspektrometrisesti määritetty sedimentoitumisnopeus 12 mm/a on puolestaan varsin korkea ja senkin suhteellinen epävarmuus on 50 %.

Taulukko 15: Pitkälammen keskimääräinen sedimentoitumisnopeus V määritettynä eksponenttifunktion sovituksella tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuudelle syvyyden funktiona eri radiolyijyn määrittymenetelmillä. Taulukossa on annettu myös funktion sovituksen korrelaatiokerroin R^2 .

Menetelmä	V [mm/a]	R^2
Gammaspektrometria ilman itseabsorptiokorjausta	$1,8 \pm 1,4$	0,0777
Gammaspektrometria itseabsorptiokorjauksella	$2,6 \pm 2,4$	0,0912
Alfaspektrometria	$11,6 \pm 5,6$	0,9002

CIC-mallia ei voitu soveltaa Pitkälammen sedimentin radiolyijyjajoitukseen, sillä tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus syvyyden funktiona ei pienene syvyyden funktiona kuten CIC-mallin oletuksesta seuraisi. Kaikkia CRS-mallin soveltamiseen tarvittavia tietoja ei ole, sillä sedimentin kuiva-ainetiheyksiä ei ole tiedossa. Vaikka tiheydet tunnettaisiinkin, ei tähän sedimenttiin voida soveltaa CRS-mallia, koska kuvasta 12 (s. 57) nähdään ettei sedimentin tukeutumaton radiolyijy ole kuollut pois edes 80 cm:n syvyydellä.

3.4 Tulosten tarkastelu ja pohdinta

Seuraavassa vertaillaan eri menetelmillä määritettyjä radiolyijypitoisuuksia. Vertailu tehdään erikseen tukeutuneen radiolyijyn pitoisuuksille ja radiolyijyn kokonaispitoisuuksille sedimentissä. Radiolyijyn määrittymenetelmien vertailussa ei ole järkevää tehdä erikseen vertailua tukeutumattomalle aktiivisuuspitoisuudelle, sillä tukeutuneen radiolyijypitoisuuden arvoon vaikuttaa paitsi kokonaisradiolyijypitoisuuden suuruus, myös se onko radiolyijy määritetty suoraan vai epäsuorasti. Lopuksi tarkastellaan eri ajoitusmalleilla laskettuja sedimenttikerrosten ikiä.

3.4.1 Tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus eri analyysimenetelmillä

Taulukossa 16 on esitetty Umbozeron ja Pitkälammen sedimenttien tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuudet. Tukeutunut aktiivisuuspitoisuus määritettiin sedimentistä ^{214}Bi :n ja ^{214}Pb :n aktiivisuuspitoisuuksien painotettuna keskiarvona jokaiselle kerrokselle ja näistä arvoista on taulukossa annettu suurin ja pienin. Alfaspекtrometrisesti ja Strontium Diskiä hyödyntävissä menetelmissä tukeutunut radiolyijypitoisuus laskettiin alimpien sedimenttikerrosten keskiarvona olettaen, että tukeutumaton radiolyijy on syvällä sedimentissä kuollut pois. Taulukossa on annettu alfaspекtrometrisesti määritetty tukeutunut radiolyijypitoisuus erikseen typpihapossa ja kuningasvedessä märkäpoltetuista näytteistä määritettynä. Alfaspекtrometrisesti määritetyistä tukeutuneen radiolyijyn pitoisuuksista nähdään, että märkäpolttoon käytetyllä hapolla ei ollut merkittävää vaikutusta tulokseen.

Taulukko 16: Umbozeron ja Pitkälammen sedimenttien tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus eri menetelmillä määritettynä.

Menetelmä	Umbozero [Bq/g]	Pitkälampi [Bq/g]
Gammaspektrometria (suurin)	0,08±0,04	0,301±0,008
Gammaspektrometria (pienin)	0,017±0,007	0,037±0,010
Alfaspекtrometria	0,0227±0,0006	0,43±0,02
Alfaspекtrometria	0,021±0,007	0,458±0,008
Strontium Diskien gammaspektrometria	ei havaittu	0,40±0,04
Strontium Diskien nestetuikelaskenta	0,047±0,003	0,26±0,02

Taulukosta 16 nähdään, että Umbozeron sedimentin ^{210}Po -analyysillä määritetty tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus, joka on noin 0,02 Bq/g, sijoittuu gammaspektrometrisesti määritettyjen tukeutuneiden aktiivisuuspitoisuuksien vaihteluvälille 0,017–0,08 Bq/g. Täten voidaan päätellä, että syvimmistä kerroksista otetuissa sedimenttinäytteissä ei ole enää jäljellä tukeutumaton radiolyijy. Nestetuikelaskennalla määritetty tukeutunut radiolyijypitoisuus 0,047 Bq/g on kuitenkin selvästi suurempi kuin alfaspекtrometrisesti määritetty.

Pitkälammen sedimentistä määritettiin gammaspektrometrisesti tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuudeksi 0,037–0,301 Bq/g. Suurin arvo oli siis lähes kymmenkertainen verrattuna pienimpään. Alfaspекtrometrian avulla saatiin tukeutuneen radiolyijyn pitoisuuden arvoksi noin 0,44 Bq/g, joka on suuri verrattuna gammaspektrometrisesti määritettyyn. Strontium Diskien nestetuikelaskennalla määritetty tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus 0,26 Bq/g sen sijaan oli pienempi kuin alfaspекtrometrisesti määritetty ja mahtuu myös gammaspektrometrisesti määritettyjen arvojen

vaihteluvälille.

Pitkälammen sedimentin gammaspektrometrisesti määritetty tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus poikkeaa selvästi muilla menetelmillä määritetyistä. Tämä johtuu siitä, että myös syvimmissä sedimenttikerroksissa oli vielä havaittavissa tukeutumaton radiolyijyä. Gammaspektrometrisesti määritetyt tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuudet voivat poiketa alfaspektrometrisesti ja Strontium Diskien nestetuike-laskennalla määritetyistä pitoisuuksista siitä syystä, että gammaspektrometrinen määrittäminen ^{214}Bi :n ja ^{214}Pb :n avulla on suora tapa määrittää tukeutumaton radiolyijy. Alfaspektrometrian ja Strontium Diskin avulla epäsuorasti määritettyjen tukeutuneen radiolyijyn pitoisuuksien sen sijaan tulisi olla keskenään samat, sillä nämä kuvaavat molemmat syvimmillä olevien sedimenttikerrosten kokonaisradiolyijypitoisuuksien keskiarvoa. Umbozeron sedimentin tapauksessa tukeutumaton radiolyijy ei havaittu enää syvimmissä sedimenttikerroksissa. Näin ollen Umbozeron sedimentille pätee oletus siitä, että tukeutumaton radiolyijy on kuollut pois syvimmistä kerroksista.

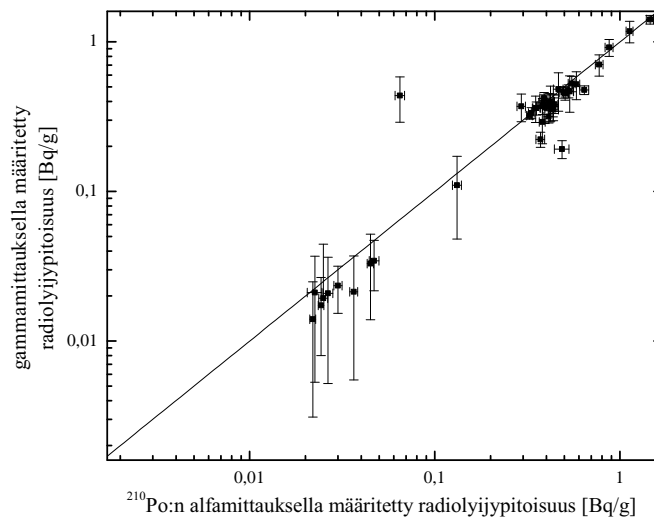
3.4.2 Kokonaisradiolyijypitoisuus eri menetelmillä määritettynä

Seuraavassa vertaillaan eri menetelmillä määritettyä radiolyijyn kokonaispitoisuutta sedimenteissä. Tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuuksien vertailu menetelmien välillä ei ole yhtä luotettavaa siksi, että gammaspektrometriassa radiolyijyn tukeutunut aktiivisuuspitoisuus määritettiin suoraan kullekin kerrokselle ja muissa menetelmissä epäsuorasti olettaen tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus yhtä suureksi kaikissa sedimenttikerroksissa. Tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuuden määrittämisessä vähennettiin sedimentin kokonaisradiolyijypitoisuudesta tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus.

Radiolyijyn kokonaispitoisuutta vertailtaessa on huomattava, että eri näytteillä voi olla eri referenssipäivä radiolyijyn kokonaispitoisuudelle. Kokonaisaktiivisuuspitoisuuksia ei voida korjata tiettyyn referenssiajankohtaan hajoamislain mukaisesti, sillä osa aktiivisuudesta on tukeutunut. Tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus on kussakin näytteessä käytännössä vakio, sillä sitä pitää yllä pitkäikäisempien emonuklidien hajoaminen. Koska kaikki mittaukset on tässä työssä tehty noin 8 kuukauden sisällä, ei kokonaisaktiivisuuspitoisuuksissa tulisi olla eri referenssipäivien kanssa suurta eroa. Tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus voi muuttua 8 kuukauden aikana vain noin 2 %. Näin ollen samalle näytteelle eri menetelmillä määritettyjä radiolyijyn kokonaispitoisuuksia voidaan verrata toisiinsa. Koska ^{210}Po :n kautta tapahtuvan radiolyijyn määrittäksen virherajat ovat pienet, verrataan muilla menetelmillä määri-

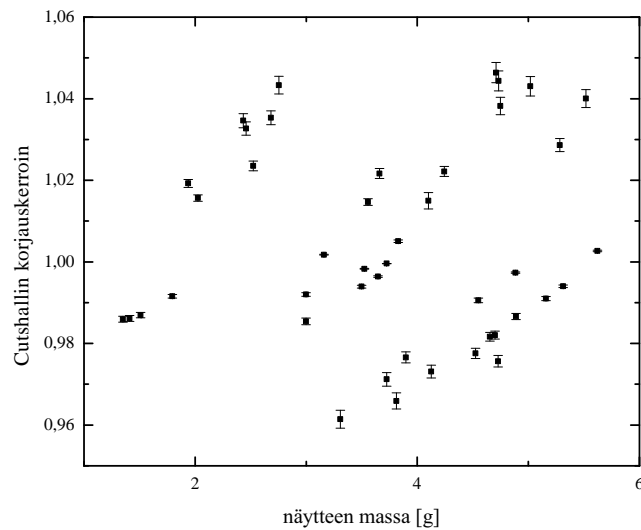
tettyjä radiolyijypitoisuuksia ^{210}Po :n alfaspektrometrian avulla määritettyihin.

Kuvassa 26 on esitetty graafisesti ^{210}Po -menetelmällä ja sedimentin gammaspektrometrisellä mittauksella määritettyjen aktiivisuuspitoisuuksien vertailu. Suurimmassa osassa pisteistä radiolyijypitoisuudet ovat toistensa epävarmuuksien puitteissa tai ainakin lähellä toisiaan. Itseabsorptio gammaspektrometriassa ei selitä suurimpia poikkeamia, sillä Cutshallin korjauskertoimet vaihtelivat mittauksissa välillä 0,95–1,05. Näin ollen itseabsorptiosta voisi aiheutua enintään 5 % virhe gammaspektrometrisesti määritettyyn radiolyijypitoisuuteen. Itseabsorption vaikutus voi olla joko itseabsorptiokorjaamatonta pitoisuutta kasvattava tai pienentävä, sillä Cutshallin korjauskerroin sai sekä ykköstä suurempia että pienempiä arvoja.



Kuva 26: Gammaspektrometrisesti ja alfaspektrometrisesti määritettyjen radiolyijypitoisuuksien vertailu. Kuvaan piirretyn suoran pisteissä radiolyijypitoisuudet ovat molemmilla menetelmillä määritettyinä samat.

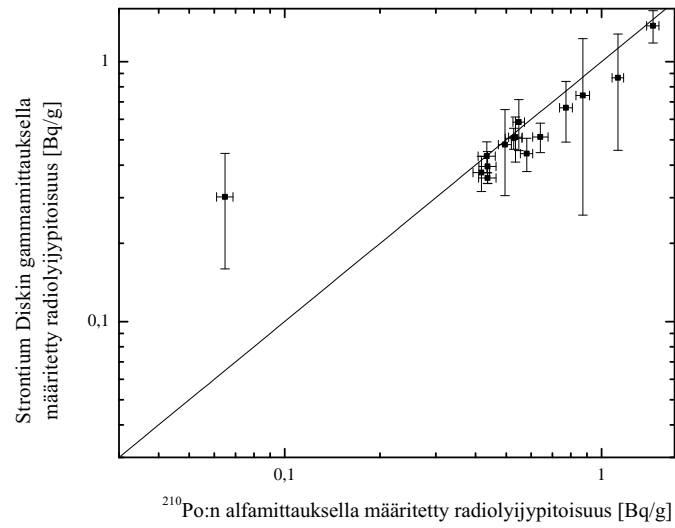
Kuvassa 27 (s. 76) on esitetty gammaspektrometrisesti mitattujen näytteiden Cutshallin korjauskerroin näytteen massan funktiona. Kuvassa ei nähdä minkäänlaista selkeää riippuvuutta näytteen massan ja Cutshallin korjauskertoimen välillä. Itseabsorptio ei näytä kasvavan massan funktiona kuten olisi odotettavissa, jos näytteiden koostumus olisi samanlainen. Koska eri näytteiden välillä on epäsäännöllistä vaihtelua Cutshallin korjauskertoimessa, on syy itseabsorption vaihteluun ilmeisesti näytteiden erilaisissa alkuainekoostumuksissa ja tiheyksissä. Itseabsorptio ei kuitenkaan tässä työssä käytetyillä enintään muutaman gramman näytemäärillä ollut merkittävää ja sen huomiotta jättäminen olisi aiheuttanut enintään 5 %:n virheen määritettyihin radiolyijypitoisuuksiin.



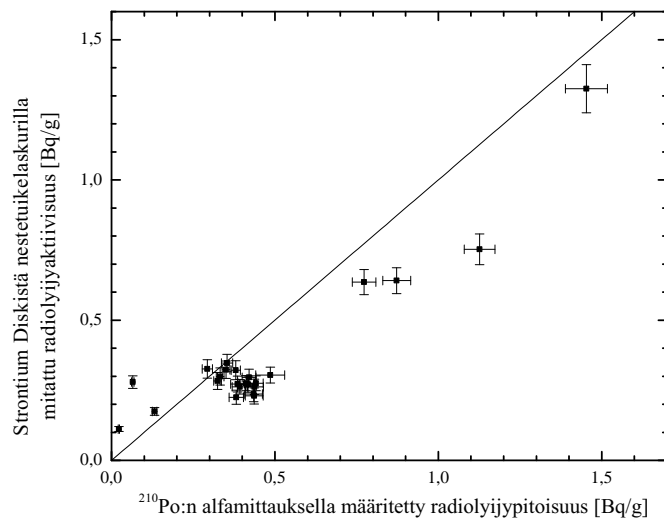
Kuva 27: Cutshallin korjauskerroin gammaspektrometrisesti mitatun näytteen massan funktiona.

Strontium Diskeille tehdyillä gammaspektrometrisilla mittauksilla saatuja tuloksia verrataan alfaspektrometrian tuloksiin kuvassa 28 (s. 77). Strontium Diskeille tehtyjen gammaspektrometristen mittausten tuloksista nähdään, että Strontium Diskeille tehtyjen gammaspektrometrisesti määritetyt radiolyijypitoisuudet ovat useilla näytteillä epävarmuuksien puitteissa samat kuin alfaspektrometrisesti määritetyt. Osalla näytteistä radiolyijypitoisuus jää kuitenkin pienemmäksi kuin alfaspektrometrisesti määritetty. Koska Strontium Diskeille merkkiaineliuoksilla tehdyt saantokokeet antoivat jopa yli 100 % tuloksia gammaspektrometrisesti määritetylle saannolle (ks. luku 3.3.4), voidaan päätellä ettei radiolyijy ehkä sitoudu Strontium Diskiin tasaisesti. Jos radiolyijy päätyy enemmän keskelle Strontium Diskiä kuin reunoille, saadaan gammaspektrometrisesti liian suuria mittaustuloksia. Jos taas radiolyijyä joutuu Strontium Diskin reunoille, saadaan liian pieniä mittaustuloksia. Tällainen tilanne voi aiheutua esimerkiksi keskelle Strontium Diskiä suodattuneesta sakasta, joka ohjaa jäljellä olevaa liuosta kohti reunoja.

Kuvassa 29 (s. 77) on esitetty Strontium Diskien nestetuikelaskennan tulokset alfaspektrometrisesti määritettyjen tulosten funktiona. Kuvasta nähdään, että nestetuikelaskennalla Strontium Diskistä määritetty radiolyijypitoisuus on parhaimmillaan yhtä suuri kuin alfaspektrometrisesti määritetty, mutta jää useilla näytteillä selvästi pienemmäksi. Lisäksi muutamalla näytteellä saadaan jopa alfaspektrometrian tuloksiin verrattuna liian suuria radiolyijypitoisuuksia. Syytä tähän voidaan etsiä paitsi epätäydellisestä radiolyijyn pidätyksestä Strontium Diskiin, myös näytteiden välisistä eroista vaimenemisessa.

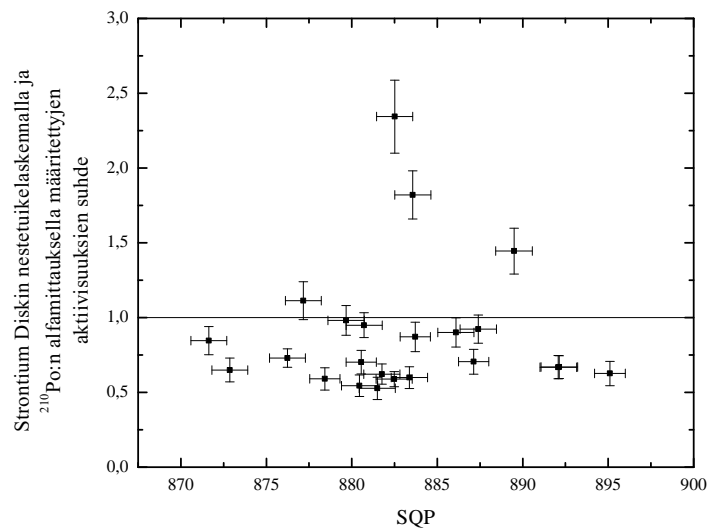


Kuva 28: Strontium Diskille tehdyillä gammaspektrometrisilla mittauksilla ja ^{210}Po :n alfaspektrometrisilla määrittäyksillä määritettyjen radiolyijypitoisuuksien vertailu. Kuvaan piirretyn suoran pisteissä radiolyijypitoisuudet ovat molemmilla menetelmillä määritettyinä samat.



Kuva 29: Strontium Diskien nestetuikelaskentamittauksilla ja ^{210}Po :n alfaspektrometrian avulla määritettyjen radiolyijypitoisuuksien vertailu. Kuvaan piirretyn suoran pisteissä radiolyijypitoisuudet ovat molemmilla menetelmillä määritettyinä samat.

Kuvassa 30 on esitetty Strontium Diskin nestetuikelaskennalla sekä ^{210}Po :n alfaspektrometrian avulla määritettyjen radiolyijypitoisuuksien suhde vaimennustekijä SQP:n funktiona. SQP-vaimennustekijä mitataan kullekin näytteelle mittaamalla nestetuikelaskurin ulkoista ^{226}Ra -standardia siten, että standardi on näytteen alla. SQP-arvo kuvaa sitä kanavanumeroa, jota alemmille kanaville jää 99,5 % ulkoisen ^{226}Ra -standardin spektristä.⁵³ Näin ollen vaimeneminen on sitä voimakkaampaa, mitä pienempi SQP-arvo on. Kuvasta nähdään, ettei vaimeneminen selitä menetelmien välisiä radiolyijypitoisuuksien vaihteluita, sillä useilla eri SQP-arvoilla päästään lähelle aktiivisuuksien suhteen arvoa yksi, mutta vielä useammilla pitoisuuksien suhde jää pienemmäksi. Näin ollen lyijyn saannon vaihtelu näytteiden ja kalibrointinäytteen välillä voisi olla syynä siihen, etteivät uudella menetelmällä saadut ja alfaspektrometrisesti määritetyt tulokset ole yhteneviä. Saanto ei tällöin ole myöskään välttämättä kvantitatiivinen.



Kuva 30: Strontium Diskien nestetuikelaskennalla ja ^{210}Po :n alfaspektrometrian avulla määritettyjen radiolyijypitoisuuksien suhde vaimennustekijän SQP funktiona. Vaakaviivalle osuvissa pisteissä radiolyijypitoisuus on sama.

3.4.3 Analyysimenetelmien soveltuvuus käytännön työhön

Gammaspektrometrinen radiolyijyn määrittäminen on sikäli helpointa, että mitään radiokeemiallista erottelua ei tarvitse tehdä. Työssä käytetty vajaan vuorokauden mittausaika on pitkä, mikä haittaa työskentelyä suuren näytemäärän kanssa. Toisaalta muita aikaavieviä työvaiheita ei ole. Itseabsorptio ei ollut merkittävää tässä työssä mitatuilla sedimenttinäytteillä. Cutshallin menetelmällä voidaan määrittää itseabsorptio

kustakin näytteestä ja menetelmää kannattaakin käyttää tarpeeksi aktiivisella radiolyijylähteellä, jolloin sedimenttinäytteen mittausajan ulkoisen ^{210}Pb -lähteen kanssa ei tarvitse olla pitkä. Johtuen radiolyijyn gammasäteilyn heikosta intensiteetistä toteamisrajat ovat suuremmat kuin muilla menetelmillä ja radiolyijyn aktiivisuuspitoisuuden epävarmuus jää suureksi. Radiolyijyn gammaspektrometrinen määrittäminen on kuitenkin se, että gammaspektrometrisesti voidaan määrittää samalla kertaa myös radiolyijyn edeltäjät ^{214}Pb ja ^{214}Bi tukeutuneen radiolyijyn määrittämiseksi. Muilla radiolyijyn määrittämenetelmillä tämä ei olisi mahdollista. Gammaspektrometrisessä mittauksessa saadaan määritetyksi radiolyijyn ja sen edeltäjien ohella myös ^{137}Cs , jonka pitoisuuksien tunteminen auttaa ajoitusta. Tässä työssä Umbozeron sedimentin radiolyijyaajoitusta tuki ^{137}Cs -piikin avulla saatu tieto ydinkoelaskemasta syvyydellä 3–5 cm, mutta Pitkälammen sedimentin ^{137}Cs -profiilista ei ollut ajoituksessa hyötyä. Radiolyijyn määrittäminen tyttärenäytteenä ^{210}Po :n avulla on varsin työläs. Menetelmä vaatii mikroaaltoavusteisen märkäpoltton lisäksi myös pitkään kestäneen haihdutusvaiheen ennen saostusta, joka sekin kesti tunteja. Analyysissä märkäpoltto ja haihdutusvaihe kestivät yhden työpäivän ja saostukseen meni toinenkin päivä. Näytteiden mittaukset kestivät vielä lisäksi yön yli, mutta käytettävissä oli onneksi neljä mittauskammiota tämäntyyppisille näytteille. Koska tausta on alfaspektrometriassa alhainen, saatiin tulokset, joiden epävarmuudet olivat hyvin pieniä. Myös toteamisrajat olivat erittäin alhaiset.

Työssä kehitetyn Strontium Diskiä ja nestetuikelaskentaa hyödyntävän menetelmän haittapuolena oli se, ettei radiolyijy todennäköisesti kaikissa tapauksissa pidäntynyt kvantitatiivisesti Strontium Diskiin. Lyijyn saanto vaihteli suuresti eikä vaihtelu selittänyt nestetuikelaskentamittausten vaimentumisella, kuten kuvasta 30 nähdään. Mikäli lyijyn saannon määrittäminen tässä menetelmässä löydettäisiin keino, voitaisiin menetelmällä päästä hyviin tuloksiin. Menetelmän toteamisrajaksi 8 tunnin mittauksessa saatiin Currien kaavasta laskettuna 0,04 Bq/g olettaen lyijyn saanto täydelliseksi ja näytteen massaksi 0,2 g. Toteamisraja oli suurempi kuin alfaspektrometrisessä ja samaa suuruusluokkaa kuin gammaspektrometrisessä mittauksessa, vaikka mittausaika oli vain 8 tuntia. Lisäksi näytteiden käsittelyyn kului vähemmän aikaa, sillä märkäpoltto ja 12 näytteen suodatus oli mahdollista tehdä yhden työpäivän aikana. Alfaspektrometrin määrittäminen pienemmän työmäärän vuoksi menetelmä voisi soveltua käytännön työskentelyyn sedimenttinäytteiden kanssa, sillä ajoitusta varten sedimenttinäytteitä joudutaan analysoimaan usein suuria määriä. Tässä käytetty mittausaika oli lyhyempi kuin alfa- ja gammaspektrometrisissä mittauksissa ja mittausaika pidentämällä toteamisrajakin saataisiin alhaisemmaksi. Lisäksi nestetuikelaskurilla mitattavan näytteen vaihto tapahtuu automaattisesti, joten menetelmä

vähentää työmäärää myös mittausvaiheessa.

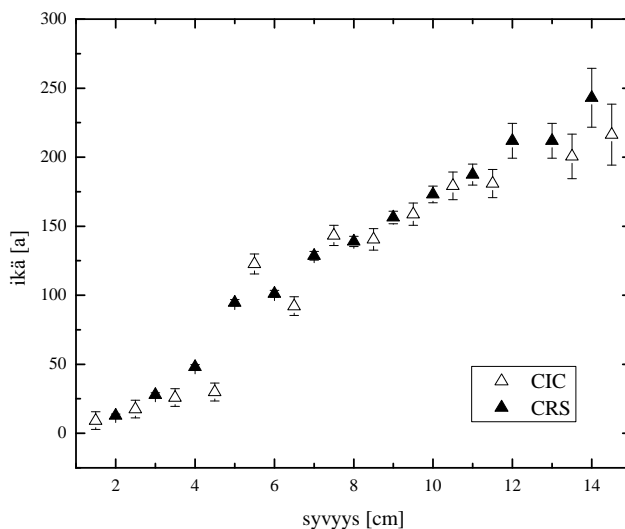
3.4.4 Ajoitustulosten tarkastelu

Umbozeron näytteiden yksinkertaisen mallin mittaustuloksista (taulukko 12, s. 68) nähdään, että gammaspektrometrisesti itseabsorptiokorjausta hyödyntämällä saatiin parhaiten Umbozeron aiemmin määritettyä keskimääräistä sedimentoitumisnopeutta⁴⁹ 0,81 mm/a vastaava tulos. Itseabsorptiokorjaamattoman gammaspektrometrisen mittauksen ja alfaspektrometrisen ²¹⁰Po:n kautta tapahtuneen määrittelyn avulla saadut tulokset olivat selvästi alhaisempia. Eri menetelmillä määritetyt massasedimentoitumisnopeudet poikkesivat jonkin verran toisistaan, eivätkä olleet tulosten epävarmuuksien puitteissa samat.

Umbozeron sedimentin CIC- ja CRS-malleilla määritetyt iät olivat kaikilla kolmella menetelmällä lähes samat 5 cm:n syvyyteen asti, mutta tätä syvemmillä alfaspektrometrisesti määritetyistä radiolyijypitoisuuksista laskettu ikä oli selvästi nuorempi kuin gammaspektrometrian tuloksista laskettu ikä. Tämä ero alfa- ja gammaspektrometristen mittausten tuloksista selittyy ainakin osittain sillä, että tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus määritettiin eri tavalla. Gammaspektrometrisissä mittauksissa tukeutunut radiolyijy määritettiin radiolyijyä hajoamisketjussa edeltävien ²¹⁴Bi:n ja ²¹⁴Pb:n avulla, kun taas alfaspektrometriassa pohjakerrosten radiolyijypitoisuus oletettiin tukeutuneeksi radiolyijyn aktiivisuudeksi ja vähennettiin kaikkien kerrosten kokonaisradiolyijypitoisuudesta.

Umbozeron sedimentin CIC- ja CRS-malleilla saatuja ikiä on vertailtu kuvassa 31 (s. 81), jossa iät on esitetty alfaspektrometrisesti määritettyihin radiolyijypitoisuuksiin perustuen. Kuvasta nähdään, että eri malleilla määritetyt iät vastaavat toisiaan varsin hyvin. CRS-mallissa oletetaan vakioksi ainoastaan radiolyijyn vuo sedimenttiin ja CIC-mallissa radiolyijyn vuon lisäksi oletetaan vakioksi myös massasedimentoitumisnopeus. Koska mallien määräämät iät sedimenttikerroksille vastaavat toisiaan hyvin, voidaan päätellä CRS-mallin oletuksen lisäksi myös CIC-mallin oletuksen massasedimentoitumisnopeuden vakioisuudesta pätevän. Massasedimentoitumisnopeuden voidaan päätellä olleen vakio myös taulukon 13 hyvien korrelaatiokerrointen perusteella.

Umbozeron sedimentin suurin ¹³⁷Cs-pitoisuus havaittiin noin 4 cm:n syvyydellä (ks. kuva 8, s. 53). CRS-mallilla alfaspektrometrisesti saaduista tuloksista laskettuna sedimentin ikä 5 cm:n syvyydellä on (48 ± 2) vuotta, mikä tarkoittaa sedimentoitumisen tapahtuneen 1950-luvun loppupuolella. Ero vuoteen 1963 ei ole suuri. Koska sedimentoitumisnopeus on ollut pieni, ei Tsernobylin aiheuttamaa piikkiä vuodelta 1986 havaita erikseen. CIC-mallin mukaisesti määritettynä kerrokset ovat jonkin verran



Kuva 31: Umbozeron sedimentin alfaspektrometrisesti CRS- ja CIC-mallien mukaan määritettyjen ikien vertailu.

vanhempia. Alfaspektrometrisesti määritettynä Umbozeron sedimentti sai nuoremmat iät kuin gammaspektrometrisesti.

Pitkälammen sedimentin iänmäärittäminen yksinkertaisen mallin mukaisesti ei onnistunut yhtä hyvin kuin Umbozeron. Korrelaatiokerroin oli eksponenttifunktion sovituksessa pienempi kuin Umbozero-järven tapauksessa radiolyijyn alfaspektrometristä määrittäystä lukuunottamatta. Korkeasta korrelaatiokerroimen arvosta huolimatta sedimentoitumisnopeudelle alfaspektrometrisesti määritetty arvo 12 mm/a oli selvästi suurempi kuin aiemmin lustoista määritetty⁵⁰ sedimentoitumisnopeus noin 2,5 mm/a. Gammaspektrometrisesti määritettyjen sedimentoitumisnopeuksien suhteelliset epävarmuudet olivat 100 % ja Strontium Diskillä ja nestetuikelaskennalla määritettyihin tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuuksiin ei edes voitu sovittaa eksponenttifunktiota.

Pitkälammen sedimentissä havaittiin gammaspektrometrisesti tukeutumattonta radiolyijyä kerroksissa, jotka ovat lustoja yli 200 vuotta vanhoja. Lisäksi sedimentin ¹³⁷Cs-profiili laskee pinnan huippuarvostaan jyrkästi. Näiden seikkojen perusteella voidaan päätellä, että Pitkälammen sedimentti on sekoittunut. Sedimentti oli myös hyvin hienojakoista ja vesipitoisuus sedimentissä oli suuri, joten sekoittuminen on tämänkin perusteella uskottava selitys sille ettei radiolyijyjajoitus Pitkälammen sedimentille onnistunut.

4 Yhteenveto

Radiolyijyjajoituksessa tarvitaan tietoa sedimentin tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuudesta syvyyden funktiona. Tukeutumattoman radiolyijyn määrittämiseksi täytyy tietää sekä tukeutuneen että kokonaisradiolyijyn aktiivisuuspitoisuus. Tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuus sedimentissä ei vaihtelee ajan funktiona, sillä se syntyy sedimentin ^{226}Ra :n hajotessa.⁹ Radiolyijyn analyysimenetelmistä gammaspektrometria mahdollistaa tukeutuneen radiolyijyn määrittämisen kerroksittain hajomisketjussa radiolyijyä edeltävien ^{214}Bi :n ja ^{214}Pb :n avulla.^{10,47} Esimerkiksi alfa- ja beetaspektrometrisissa radiolyijyn määrittämissä joudutaan oletamaan tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus samaksi koko sedimenttipatsaassa.⁹

Kummassakaan tässä tutkimuksessa ajoitetuista sedimenteistä tukeutuneen radiolyijyn pitoisuus ei ollut tarkasti vakio ja etenkin Pitkälammen sedimentin tapauksessa tukeutuneen radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus vaihteli kerroksittain. Alfaspectrometrisessa radiolyijyn määrittämisessä ei saatu tietoa sedimenttikerrosten tukeutuneen radiolyijypitoisuuden vaihteluissa ja tämä hankaloitti etenkin Pitkälammen sedimentin ajoitusta. Täten on perusteltua todeta, että radiolyijyn ajoituksessa gammaspektrometrisia mittauksia on syytä tehdä tukeutuneen radiolyijyn määrittämiseksi, vaikka sedimenttien radiolyijypitoisuus olisikin niin pieni ettei itse radiolyijyä havaita.

Kokonaisradiolyijypitoisuuden määrittämisessä gammaspektrometria johti tässä työssä suurehkoihin epävarmuuksiin ja alfaspectrometriaa korkeampi toteamisraja aiheutti sen, ettei radiolyijyä Umbozeron sedimentissä edes havaittu kaikista kerroksista. Alfaspectrometrinen radiolyijyn määrittäminen ^{210}Po :n kautta puolestaan tarjoaa alhaiset toteamisrajat ja on siten huomattavasti herkempi menetelmä.^{26,34} Sedimenttien ajoituksessa radiolyijyn ja ^{210}Po :n voidaan aivan viime vuosina muodostuneita kerroksia lukuunottamatta olettaa olevan radioaktiivisessa tasapainossa.⁵ Tasapainon hyödyntäminen helpottaa radiolyijyn alfaspectrometrista määrittäystä, sillä radiolyijyn sisäänkasvu ensimmäisen poloniumsaostuksen jälkeen ei tarvitse odottaa. Umbozeron ja Pitkälammen sedimenttien ^{210}Po -analyysit veivät paljon aikaa. Sedimentin gammaspektrometria vaati huomattavasti vähemmän työtä, eikä itseabsorptio muutaman gramman näytemassoilla ollut merkittävää mitattujen Cutshallin menetelmän korjauskertoimien perusteella. Suuremmilla näytemäärillä gammaspektrometriset mittaukset sujuisivat nopeammin ja itseabsorptio voitaisiin huomioida helposti Cutshallin menetelmällä. Tässä työssä käytettävissä oli riittävän aktiivinen ^{210}Pb -lähde, jotta sedimenttinäytteiden mittaukset sen kanssa veivät vain tunnin. Tämä on varsin lyhyt aika verrattuna itse näytteen vajaan vuorokauden pituiseen mittaukseen.

Uutta menetelmää radiolyijyn määrittämiseksi pyrittiin kehittämään hyödyntäen ra-

diolyijyn määrittämisessä Strontium Diskiä⁴⁸. Tälläkään menetelmällä ei saada tietoa radiolyijyn edeltäjästä hajoamisketjussa, joten tukeutunut radiolyijypitoisuus joudutaan oletamaan samaksi kaikissa sedimenttikerroksissa. Menetelmän toteamisraja oli 0,04 Bq/g, joka oli samaa luokkaa kuin gammaspektrometriassa. Kahdeksan tunnin mittausaika oli kuitenkin paljon lyhyempi kuin muissa menetelmissä. Analyysiin kuluva aika oli huomattavasti lyhyempi kuin alfaspektrometrisessä radiolyijyn määrittämisessä, sillä yhden työpäivän aikana pystyttiin märkäpolttamaan ja suodattamaan Strontium Diskien läpi 12 näytettä. ²¹⁰Po:n analyysissä vastaavassa ajassa saataisiin näytteet valmiiksi poloniumin saostukseen hopealevyille ja saostukseen kuluisi vielä tuntikausia. Märkäpolton jälkeiset haihdutusvaiheet vaativat myös paljon työtunteja, sillä näytteitä tuli roiskumisen ehkäisemiseksi vahtia. Strontium Diskiä hyödyntävä menetelmä helpotti työskentelyä myös sikäli, että nestetuikelaskuri vaihtoi mitattavaa näytettä automaattisesti. Mittausta helpottaa se, ettei kahden ikkunan menetelmässä tarvitse huolehtia radiolyijyn tytärten sisäänkasvusta.⁴³

Uudella menetelmällä ei kuitenkaan saatu alfa- ja gammaspektrometriin määrittämiin verrattavia tuloksia, vaan radiolyijypitoisuudet jäivät useimmissa tapauksissa uudella menetelmällä määritettynä pienemmiksi kuin alfa- ja gammaspektrometrisesti. Vaimeneminen nestetuikelaskennassa ei kuitenkaan selittänyt tulosten poikkeamia alfaspektrometrisesti määritetyistä radiolyijypitoisuuksista. Niinpä lyijyn saanto todennäköisesti vaihteli näytteittäin. Menetelmää voitaisiin parantaa kehittämällä saannon määrittämistä. Typpihappoliuoksesta lyijy pidättyy Strontium Diskiin mahdollisesti lyijy(II)nitraattina, joten lyijykantajan lisäyksellä saanto pystyttäisiin ehkä määrittämään suodatuksen jälkeen suodattimelta gravimetrisesti. Tosin Strontium Diskin esitteessä⁴⁸ kvantitatiivinen saanto kerrotaan saatavan enintään 3 mg strontiumia sisältävästä näytteestä, joten lyijykantajaa ei voitane lisätä niin paljon että se saataisiin punnittua tarkasti.

Umbozeron sedimentin ajoituksessa käytettiin alfa- ja gammaspektrometrian lisäksi myös uudella Strontium Diskiä ja nestetuikelaskentaa hyödyntävällä menetelmällä määritettyjä radiolyijypitoisuuksia. Umbozeron sedimentin ajoituksessa hyödynnettiin kaikkia työssä esiteltyjä ajoitusmalleja, kun taas Pitkälammen sedimentin radiolyijyprofiili oli monimutkainen ja sille saatiin vain arvio keskimääräisestä sedimentoitumisnopeudesta. Umbozeron ajoitustulokset olivat verrattavissa tuloksiin, jotka olivat aiemmin julkaisseet Jernström *et al.*⁴⁹ Pitkälammen sedimentin todettiin sekoittuneen, sillä sen ¹³⁷Cs-pitoisuus oli suurimmillaan sedimentin pinnassa ja laski jyrkästi. Lisäksi tukeutumaton radiolyijy havaittiin syvemmillä kuin lustoajoituksen perusteella⁵⁰ olisi ollut odotettavissa.

Viitteet

1. Baskaran, M. *J. Environ. Radioact.* **2011**, *102*, 500–513.
2. Appleby, P. G. *Holocene* **2008**, *18*, 83–93.
3. Appleby, P. G.; Oldfield, F. teoksessa *Uranium Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*; Ivanovich, M., Harmon, R. S., (toim.); Oxford Science Publications: Oxford, 1982; luku Application of ^{210}Pb to sedimentation studies, ss. 730–760.
4. Carroll, J.; Lerche, I. *Sedimentary processes: quantification using radionuclides; Radioactivity in the environment*; Elsevier: Amsterdam, 2003; Vol. 5; ss. 9–26.
5. Lehto, J.; Hou, X. *Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Techniques and Methodology*; Wiley-VCH: Weinheim, 2011; ss. 217–228.
6. Chu, S.; Ekström, L.; Firestone, R. WWW Table of Radioactive Isotopes. <http://nucleardata.nuclear.lu.se/nucleardata/toi>, 12.5.2012.
7. Goldberg, E. D. teoksessa *Radioactive dating: proceedings of a symposium organized by the International Atomic Energy Agency in co-operation with the Joint Commission on Applied Radioactivity (ICSU) and held in Athens 19-23 November 1962*; IAEA,, (toim.); IAEA: Vienna, 1963; luku Geochronology with ^{210}Pb , ss. 121–131.
8. Appleby, P. G.; Oldfield, F. *Catena* **1978**, *5*, 1–8.
9. Sanchez-Cabeza, J.; Ruiz-Fernández, A. C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, *82*, 183–200.
10. Rizzo, S.; Basile, S.; Caruso, A.; Cosentino, C.; Tranchina, L.; Brai, M. *Water, Air, Soil Pollut.* **2009**, *202*, 109–120.
11. Origin Reference V7.5 SR6. OriginLab Corporation.
12. Di Leonardo, S.; Bellanca, A.; Capotondi, L.; Cundy, A.; Neri, R. *Sci. Total Environ.* **2007**, *388*, 168–183.
13. Robbins, J. A. teoksessa *Biogeochemistry of Lead*; Nriago, J. P., (toim.); Elsevier, 1978; ss. 285–393.
14. Tylmann, W.; Turczynski, M.; Kinder, M. *Geologija - Vilniaus Universitetas* **2009**, *67-68*, 125–130.

15. Hollins, S. E.; Harrison, J.; Jones, B.; Zawadzki, A.; Heijnis, H.; Hankin, S. J. *Paleolimnol.* **2011**, *46*, 579–596.
16. Ahn, Y. S.; Nakamura, F.; Chun, K. W. *Geomorphology* **2010**, *114*, 284–293.
17. Souza, V.; Hazin, C.; Lima, R. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **2007**, *580*, 690–693.
18. Diaz-Asencio, M.; Alvarado, J.; Alonso-Hernandez, C.; Quejido-Cabezas, A.; Ruiz-Fernandez, A.; Sanchez-Sanchez, M.; Gomez-Mancebo, M.; Froidevaux, P.; Sanchez-Cabeza, J. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *196*, 402–411.
19. Sanchez-Cabeza, J.; Ani-Ragolta, I.; Masque, P. *Limnol. Oceanogr.* **2000**, *45*, 990–995.
20. Kirchner, G. *J. Environ. Radioact.* **2011**, *102*, 490–494.
21. Aoyama, M.; Hirose, K.; Igarashi, Y. *J. Environ. Monit.* **2006**, *8*, 431–438.
22. Häkkinen, U.; Lakanen, E. *Ann. Agric. Fenn.* **1968**, *7*, 123–125.
23. Pan, S.; Xu, Y.; Wang, A.; Povinec, P. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2012**, *292*, 1207–1214.
24. Carroll, J.; Lerche, I.; Abraham, J.; Cisar, D. *Appl. Radiat. Isot.* **1999**, *50*, 793–804.
25. MacKenzie, A. B.; Hardie, S. M. L.; Farmer, J. G.; Eades, L. J.; Pulford, I. D. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 1298–1304.
26. Ebaid, Y. Y.; Khater, A. E. M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2006**, *270*, 609–619.
27. Eichrom Technologies, Lead-210 in Soil, Method OTS01. <http://www.eichrom.com/radiochem/methods/> - Eichrom Methods - Lead in Soil, 17.7.2012.
28. Reinikainen, P.; Meriläinen, J. J.; Virtanen, A.; Veijola, H.; Äystö, J. *Appl. Radiat. Isot.* **1997**, *48*, 1009–1019.
29. Cutshall, N. H.; Larsen, I. L.; Olsen, C. R. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **1983**, *206*, 309–312.
30. Pilleyre, T.; Sanzelle, S.; Miallier, D.; Faïn, J.; Courtine, F. *Radiat. Meas.* **2006**, *41*, 323–329.
31. Hernández Suárez, F. J. Optimization of environmental gamma spectrometry using Monte Carlo methods. Väitöskirja, Uppsala University, 2002.

32. Hussain, N.; Kim, G.; Church, T. M.; Carey, W. *Appl. Radiat. Isot.* **1995**, *47*, 473–477.
33. Matthews, K. M.; Kim, C.-K.; Martin, P. *Appl. Radiat. Isot.* **2007**, *65*, 267–279.
34. Vesterbacka, P.; Klemola, S.; Salahel-Din, K.; Saman, M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2009**, *281*, 441–448.
35. Jia, G.; Belli, M.; Blasi, M.; Marchetti, A.; Rosamilia, S.; Sansone, U. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2001**, *247*, 491–499.
36. Chen, Q.; Aarkrog, A.; Nielsen, S. P.; Dahlgaard, H.; Lind, B.; Kolstad, A. K.; Yu, Y. *Procedures for Determination of $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{237}Np , $^{234,238}\text{U}$, $^{228,230,232}\text{Th}$, ^{99}Tc and ^{210}Pb - ^{210}Po in Environmental Materials, Report R-1263(EN)*; Risø National Laboratory: Roskilde, 2001; ss. 27–33.
37. Henricsson, F.; Ranebo, Y.; Holm, E.; Roos, P. *J. Environ. Radioact.* **2011**, *102*, 415–419.
38. Sanchez-Cabeza, J. A.; Masqué, P.; Ani-Ragolta, I. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1998**, *227*, 19–22.
39. Vesterbacka, P.; Ikäheimonen, T. K. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *545*, 252–261.
40. Flynn, W. W. *Anal. Chim. Acta* **1968**, *43*, 221–227.
41. Aarkrog, A.; Hou, X.; Dahlgaard, H.; Nielsen, S. P. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2001**, *249*, 587–593.
42. Lozano, J. C.; Vera Tomé, F. V.; Blanco Rodríguez, P.; Prieto, C. *Appl. Radiat. Isot.* **2010**, *68*, 828–831.
43. Blanco, P.; Lozano, J. C.; Gómez Escobar, V.; Vera Tomé, F. *Appl. Radiat. Isot.* **2004**, *60*, 83–88.
44. Vajda, N.; LaRosa, J.; Zeisler, R.; Danesi, P.; Kis-Benedek, G. *J. Environ. Radioact.* **1997**, *37*, 355–372.
45. Eichrom Technologies, Sr Resin. http://www.eichrom.com/products/info/sr_resin.cfm, 27.7.2012.
46. Eichrom Technologies, Pb Resin. http://www.eichrom.com/products/info/pb_resin.cfm, 27.7.2012.
47. Sikorski, J.; Bluszcz, A. *Geochronometria* **2008**, *31*, 65–75.

48. Empore, Strontium RAD Disks. http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Empore/extraction/products/disks/product-listing/, Strontium, 12.7.2012.
49. Jernström, J.; Lehto, J.; Dauvalter, V.; Hatakka, A.; Leskinen, A.; Paatero, J. *Environ. Monit. Assess.* **2010**, *161*, 93–105.
50. Grönlund, E.; Asikainen, E. *Laborativ Arkeologi* **1992**, 43–48.
51. Renberg, I.; Hansson, H. *Limnol. Oceanogr.* **1993**, *38*, 1317–1321.
52. Nita, D. C.; Cosma, C.; Begy, R. C. *AES Bioflux* **2011**, *3*, 229–235.
53. L'Annunziata, M. F.; Kessler, M. J. teoksessa *Handbook of Radioactivity Analysis*; L'Annunziata, M. F., (toim.); Elsevier: Amsterdam, 2003; luku Liquid Scintillation Analysis: Principles and Practice, ss. 347–535.

Liitteet

- A Sedimenttinäytteiden gammamittausten tulokset
- B Itseabsorption huomioimiseksi tehdyt gammamittaukset
- C Sedimenttinäytteiden ²¹⁰Po-analyysien tulokset
- D Strontium Diskien gammamittausten tulokset
- E Strontium Diskien nestetuikelaskennan tulokset
- F Umbozeron sedimentin ajoitustulokset

A Sedimenttinäytteiden gammamittausten tulokset

Umbozero

Taulukko 17: Umbozeron gammamitattujen sedimenttinäytteiden tiedot. Kaikkien punnitustulosten epävarmuus on 0,002 g.

Kerros [cm]	Massa [g]	Geometria [ml]	Mittauksen aloitus
1–2	1,4092	4	8.11.2011 10:41
2–3	1,5102	4	9.11.2011 12:27
3–4	3,3064	10	10.11.2011 10:23
4–5	3,8965	10	11.11.2011 14:01
5–6	1,3493	4	12.11.2011 9:25
6–7	4,5491	10	13.11.2011 14:21
7–8	3,7255	10	14.11.2011 10:04
8–9	4,654	10	15.11.2011 14:15
9–10	4,6995	10	17.11.2011 11:59
10–11	5,3135	10	18.11.2011 13:28
11–12	1,7959	4	22.11.2011 14:47
12–13	4,5252	10	24.11.2011 11:32
13–14	4,8882	10	2.12.2011 15:59
14–15	5,1585	10	3.12.2011 18:07
15–17	4,1262	10	7.12.2011 13:38
17–19	3,813	10	8.12.2011 8:16
19–24	4,7273	10	12.12.2011 15:18

Taulukko 18: Gammamittauksella määritettyjen radionuklidien aktiivisuuspitoisuudet Umbozeron sedimentissä toteamisrajoineen yksikössä Bq/g. Aktiivisuuden referenssijankohhta on esitetty kullekin näytteelle taulukossa 17.

Kerros [cm]	¹³⁷ Cs	MDA	²¹⁰ Pb	MDA	²¹⁴ Bi	MDA	²¹⁴ Pb	MDA
1-2	0,0922±0,0098	0,0178	1,408±0,092	0,112	0,0266±0,0147	0,0314	0,0559±0,0314	0,0241
2-3	0,132±0,024	0,0166	1,178±0,193	0,110	ei havaittu	0,0363	0,0765±0,0338	0,0248
3-4	0,209±0,014	0,0084	0,918±0,118	0,058	0,0353±0,0184	0,0159	0,0399±0,0160	0,0122
4-5	0,205±0,015	0,0077	0,704±0,113	0,053	0,0279±0,0067	0,0137	0,0298±0,0159	0,0118
5-6	0,105±0,010	0,0018	0,437±0,147	0,106	ei havaittu	0,0341	0,0363±0,0096	0,0256
6-7	0,0615±0,0086	0,0063	0,110±0,062	0,045	0,0309±0,0089	0,0124	0,0423±0,0073	0,0982
7-8	0,0363±0,0087	0,0070	0,0329±0,0190	0,043	0,0210±0,0061	0,0124	0,0328±0,0132	0,0099
8-9	0,0218±0,0052	0,0047	0,0344±0,0127	0,030	0,0237±0,0046	0,0091	0,0358±0,0090	0,0062
9-10	0,0112±0,0056	0,0055	0,0213±0,0158	0,035	0,0176±0,0109	0,0107	0,0230±0,0177	0,0083
10-11	0,00574±0,00184	0,0035	0,0235±0,0082	0,018	0,0207±0,0061	0,0067	0,0226±0,0050	0,0041
11-12	ei havaittu	0,0140	ei havaittu	0,112	ei havaittu	0,0280	0,0390±0,0249	0,0193
12-13	ei havaittu	0,0057	0,0211±0,0158	0,035	0,0322±0,0054	0,0108	0,0380±0,0116	0,0084
13-14	ei havaittu	0,0055	0,0208±0,0156	0,038	0,0304±0,0122	0,0107	0,0341±0,0119	0,0084
14-15	ei havaittu	0,0270	0,0193±0,0251	0,020	0,0271±0,0069	0,0072	0,0332±0,0057	0,0043
15-17	ei havaittu	0,0076	ei havaittu	0,063	0,0405±0,0164	0,0140	0,0442±0,0157	0,0114
17-19	ei havaittu	0,0035	0,0140±0,0109	0,025	ei havaittu	0,0070	0,0168±0,0061	0,0053
19-24	ei havaittu	0,0030	0,0173±0,0094	0,021	0,0212±0,0041	0,0076	0,0257±0,0059	0,0046

Taulukko 19: Umbozeron sedimentin tukeutuneen ja tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus gammamittauksella määritettynä. Tukeutumaton aktiivisuuspitoisuus on korjattu näytteenottopäivään 6.7.2005.

Kerros [cm]	Tukeutunut ^{210}Pb [Bq/g]	Tukeutumaton ^{210}Pb [Bq/g]
1–2	$0,032\pm 0,014$	$1,68\pm 0,12$
2–3	$0,08\pm 0,04$	$1,3\pm 0,3$
3–4	$0,038\pm 0,013$	$1,07\pm 0,15$
4–5	$0,028\pm 0,007$	$0,82\pm 0,14$
5–6	$0,036\pm 0,010$	$0,5\pm 0,2$
6–7	$0,038\pm 0,006$	$0,09\pm 0,08$
7–8	$0,023\pm 0,006$	$0,01\pm 0,03$
8–9	$0,026\pm 0,005$	$0,01\pm 0,02$
9–10	$0,019\pm 0,010$	$0,00\pm 0,03$
10–11	$0,021\pm 0,004$	$0,00\pm 0,011$
11–12	$0,04\pm 0,03$	^{210}Pb ei havaittu
12–13	$0,033\pm 0,005$	$-0,01\pm 0,03$
13–14	$0,032\pm 0,009$	$-0,01\pm 0,03$
14–15	$0,031\pm 0,005$	$-0,01\pm 0,04$
15–17	$0,042\pm 0,012$	^{210}Pb ei havaittu
17–19	$0,017\pm 0,007$	$0,00\pm 0,02$
19–24	$0,023\pm 0,004$	$-0,007\pm 0,013$

Pitkälampi

Taulukko 20: Pitkälammen gammamitattujen sedimenttinäytteiden tiedot. Kaikkien punnitustulosten epävarmuus on 0,002 g.

Kerros [cm]	Massa [g]	Geometria [ml]	Mittauksen aloitus
0–3	2,5245	4	9.2.2012 14:12
3–6	3,5247	10	10.2.2012 14:02
6–8	2,0247	4	13.2.2012 13:09
8–10	2,999	10	14.2.2012 13:31
10–12	2,6834	4	15.2.2012 17:27
12–14	2,7538	4	18.2.2012 14:35
14–16	2,4583	4	20.2.2012 14:21
16–18	1,9385	4	21.2.2012 13:14
18–20	3,6457	10	22.2.2012 16:51
20–22	2,4331	4	23.2.2012 13:15
22–24	2,9985	10	24.2.2012 15:04
24–26	3,4987	10	25.2.2012 11:14
26–28	5,0186	10	27.2.2012 18:29
28–30	3,8279	10	28.2.2012 12:46
30–32	4,0995	10	29.2.2012 9:53
32–34	5,6213	10	1.3.2012 15:27
34–36	5,5192	10	2.3.2012 13:30
36–38	5,2831	10	5.3.2012 17:15
38–40	4,2431	10	2.2.2012 9:35
40–42	4,7097	10	7.3.2012 16:06
42–44	3,1589	10	8.3.2012 16:54
44–46	4,884	10	14.3.2012 17:06
46–48	3,7255	10	15.3.2012 11:52
48–50	4,7313	10	8.2.2012 13:21
58–60	3,5576	10	31.1.2012 15:52
68–70	4,7473	10	3.2.2012 19:22
78–80	3,6598	10	6.2.2012 14:21

Taulukko 21: Gammamittauksella määritettyjen radionuklidien aktiivisuuspitoisuudet Umbozeron sedimentissä toteamisrajoiheen yksikössä Bq/g. Aktiivisuuden referenssijankohhta on esitetty kullekin näytteelle taulukossa 20.

Kerros [cm]	¹³⁷ Cs	MDA	²¹⁰ Pb	MDA	²¹⁴ Bi	MDA	²¹⁴ Pb	MDA
0-3	0,0502±0,0056	0,0102	0,521±0,111	0,067	0,192±0,028	0,019	0,219±0,027	0,015
3-6	0,0223±0,0059	0,0058	0,526±0,063	0,034	0,159±0,014	0,011	0,188±0,013	0,008
6-8	0,0097±0,0134	0,0118	0,466±0,127	0,081	0,176±0,040	0,024	0,210±0,030	0,018
8-10	0,00767±0,00395	0,00772	0,461±0,041	0,066	0,198±0,025	0,018	0,241±0,011	0,014
10-12	0,00643±0,00445	0,0102	0,469±0,047	0,075	0,213±0,014	0,021	0,244±0,026	0,017
12-14	ei havaittu	0,0072	0,476±0,032	0,047	0,265±0,018	0,015	0,293±0,019	0,011
14-16	ei havaittu	0,0118	0,452±0,045	0,071	0,170±0,030	0,022	0,210±0,028	0,017
16-18	ei havaittu	0,0142	0,482±0,138	0,090	0,166±0,016	0,027	0,201±0,032	0,022
18-20	0,0058±0,0110	0,0077	0,360±0,037	0,057	0,041±0,019	0,016	0,056±0,007	0,013
20-22	ei havaittu	0,0105	0,383±0,040	0,067	0,113±0,026	0,020	0,139±0,028	0,016
22-24	ei havaittu	0,0106	0,400±0,105	0,072	0,133±0,027	0,020	0,160±0,016	0,016
24-26	0,00316±0,00289	0,0062	0,192±0,027	0,037	0,145±0,014	0,012	0,172±0,013	0,008
26-28	ei havaittu	0,0072	0,363±0,079	0,048	0,117±0,009	0,013	0,143±0,019	0,011
28-30	ei havaittu	0,0083	0,392±0,016	0,056	0,182±0,023	0,015	0,207±0,022	0,012
30-32	ei havaittu	0,0070	0,370±0,077	0,047	0,155±0,009	0,014	0,197±0,018	0,010

jatkuu seuraavalla sivulla

Taulukko 21 jatkuu

Kerros [cm]	^{137}Cs	MDA	^{210}Pb	MDA	^{214}Bi	MDA	^{214}Pb	MDA
32-34	ei havaittu	0,0055	0,291±0,083	0,038	0,086±0,008	0,011	0,097±0,014	0,009
34-36	ei havaittu	0,0031	0,322±0,019	0,023	0,193±0,010	0,008	0,023±0,006	0,005
36-38	ei havaittu	0,0062	0,335±0,029	0,043	0,150±0,017	0,012	0,179±0,017	0,009
38-40	ei havaittu	0,0056	0,361±0,073	0,041	0,175±0,008	0,012	0,212±0,016	0,004
40-42	ei havaittu	0,0067	0,317±0,030	0,046	0,125±0,019	0,012	0,148±0,018	0,011
42-44	ei havaittu	0,0036	0,372±0,046	0,028	0,184±0,013	0,011	0,224±0,010	0,006
44-46	ei havaittu	0,0063	0,223±0,026	0,041	0,037±0,013	0,012	0,037±0,013	0,010
46-48	ei havaittu	0,0083	0,421±0,037	0,058	0,181±0,022	0,016	0,212±0,022	0,020
48-50	ei havaittu	0,0061	0,369±0,072	0,043	0,224±0,020	0,012	0,280±0,019	0,009
58-60	0,00286±0,00603	0,0054	0,380±0,066	0,043	0,264±0,019	0,012	0,309±0,009	0,009
68-70	ei havaittu	0,0033	0,352±0,021	0,023	0,056±0,009	0,008	0,065±0,008	0,006
78-80	ei havaittu	0,0078	0,371±0,080	0,054	0,187±0,022	0,015	0,222±0,010	0,017

Taulukko 22: Pitkälammen sedimentin tukeutuneen ja tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuus gammamittauksella määritettynä. Tukeutumaton aktiivisuuspitoisuus on korjattu näytteenottopäivään 22.3.2009.

Kerros [cm]	Tukeutunut ^{210}Pb [Bq/g]	Tukeutumaton ^{210}Pb [Bq/g]
0–3	0,21±0,02	0,34±0,13
3–6	0,174±0,010	0,38±0,07
6–8	0,20±0,03	0,29±0,15
8–10	0,235±0,010	0,25±0,05
10–12	0,220±0,013	0,27±0,06
12–14	0,278±0,013	0,22±0,04
14–16	0,19±0,03	0,29±0,06
16–18	0,172±0,014	0,3±0,2
18–20	0,054±0,006	0,34±0,05
20–22	0,12±0,02	0,28±0,05
22–24	0,153±0,014	0,27±0,12
24–26	0,159±0,010	0,04±0,04
26–28	0,122±0,008	0,26±0,09
28–30	0,20±0,02	0,21±0,03
30–32	0,163±0,008	0,23±0,09
32–34	0,089±0,007	0,22±0,10
34–36	0,062±0,005	0,29±0,03
36–38	0,165±0,012	0,19±0,04
38–40	0,183±0,008	0,19±0,08
40–42	0,137±0,013	0,20±0,04
42–44	0,210±0,008	0,18±0,06
44–46	0,037±0,010	0,20±0,03
46–48	0,20±0,02	0,25±0,05
48–50	0,254±0,014	0,13±0,08
58–60	0,301±0,008	0,09±0,08
68–70	0,061±0,006	0,32±0,03
78–80	0,216±0,009	0,17±0,09

B Itseabsorption huomioimiseksi tehdyt gammamittaukset

Tässä liitteessä on esitetty Cutshallin menetelmän (ks. luku 2.2.1) vaatimat itseabsorption huomioimiseksi tehdyt mittaukset. Näytteiden massat ja mittausgeometriat on annettu edellä liitteessä A. Tässä liitteessä merkitään symbolilla I_0 ulkoisen ^{210}Pb -lähteen 46,5 keV gammasäteilyn intensiteettiä mitattuna 2 M typpihapon läpi ja vastaavasti symbolilla I säteilyn intensiteettiä mitattuna näytteen läpi.

Ulkoisen ^{210}Pb -lähde

Taulukko 23: Ulkoisen ^{210}Pb -lähteen gammamittaustulokset mitattaessa lähdeä 2 M typpihapon läpi.

Geometria [ml]	Mittauksen aloitus	I_0 [Bq]
4	1.12.2011 14:16	$2415 \pm 84,61$
10	30.11.2011 16:24	$2432 \pm 94,5$

Umbozero

Taulukko 24: Ulkoisen ^{210}Pb -lähteen gammamittaustulokset mitattaessa lähdetiä Umbozeron sedimenttinäytteen läpi, näytteiden Cutshalin korjauskertoimet sekä kokonaisradiolyijyn ja tukeutumattoman radiolyijyn aktiivisuuspitoisuudet.

Kerros [cm]	Mittauksen alku	I [Bq]	Korjauskerroin	Kokonaisradiolyijy [Bq/g]	Tukeutumaton radiolyijy [Bq/g]
1-2	2.12.2011 10:44	2483±93,03	0,9861±0,0008	1,39±0,10	1,65±0,12
2-3	2.12.2011 11:45	2479±93,29	0,9869±0,0007	1,2±0,2	1,3±0,3
3-4	3.12.2011 16:12	2629±103,3	0,961±0,003	0,883±0,015	1,03±0,03
4-5	3.12.2011 17:15	2549±105,7	0,9766±0,0014	0,69±0,02	0,80±0,03
5-6	2.12.2011 13:23	2484±88,15	0,9859±0,0008	0,43±0,15	0,5±0,2
6-7	12.12.2011 13:16	2476±104,1	0,9906±0,0006	0,11±0,04	0,09±0,05
7-8	12.12.2011 14:17	2575±106,4	0,971±0,002	0,032±0,011	0,011±0,015
8-9	16.12.2011 11:00	2520±104,3	0,9817±0,0011	0,034±0,005	0,009±0,008
9-10	16.12.2011 12:01	2518±99	0,9821±0,0011	0,021±0,012	0,00±0,02
10-11	16.12.2011 13:20	2458±100,7	0,9940±0,0004	0,023±0,003	0,002±0,006
11-12	2.12.2011 14:28	2456±93,19	0,9916±0,0005	^{210}Pb ei havaittu	^{210}Pb ei havaittu
12-13	7.12.2011 9:32	2543±99,99	0,9776±0,0013	0,021±0,012	-0,02±0,02
13-14	16.12.2011 14:39	2495±98,13	0,9866±0,0008	0,021±0,012	-0,01±-0,02
14-15	1.12.2011 10:43	2476±98,09	0,9910±0,0006	0,02±0,04	-0,01±-0,04
15-17	12.12.2011 12:14	2565±105,2	0,973±0,002	^{210}Pb ei havaittu	^{210}Pb ei havaittu
17-19	12.12.2011 11:00	2603±107,3	0,966±0,002	0,014±0,009	-0,004±0,013
19-24	16.12.2011 9:17	2551±104,7	0,9756±0,0014	0,017±0,005	-0,007±0,008

Pitkälampi

Taulukko 25: Ulkoisen ^{210}Pb -lähteen gammamittaustulokset mitattaessa lähdeettä Pitkälammen sedimentinäytteen läpi, näytteiden Cutshallin korjauskertoimet sekä kokonaisradioliijyn ja tukeutumattoman radioliijyn aktiivisuuspitoisuudet.

Kerros [cm]	Mittauksen alku	I [Bq]	Korjauskerroin	Kokonaisradioliijy [Bq/g]	Tukeutumaton radioliijy [Bq/g]
0-3	10.2.2012 12:50	2291±86,35	1,0235±0,0012	0,54±0,12	0,36±0,13
3-6	12.3.2012 10:39	2419±100,3	0,99831±0,00010	0,52±0,07	0,38±0,07
6-8	14.2.2012 11:48	2326±82,66	1,0157±0,0008	0,47±0,13	0,30±0,15
8-10	15.2.2012 15:20	2488±102,7	0,9854±0,0009	0,45±0,04	0,24±0,05
10-12	18.2.2012 13:11	2237±79,53	1,035±0,002	0,49±0,05	0,29±0,06
12-14	20.2.2012 12:00	2202±82,51	1,043±0,003	0,50±0,04	0,24±0,04
14-16	21.2.2012 10:49	2248±84,91	1,033±0,002	0,47±0,05	0,30±0,06
16-18	22.2.2012 9:40	2308±86,9	1,0192±0,0010	0,49±0,15	0,3±0,2
18-20	23.2.2012 11:29	2432±100,1	0,9964±0,0003	0,36±0,04	0,33±0,04
20-22	24.2.2012 13:08	2239±84,46	1,035±0,002	0,40±0,05	0,30±0,05
22-24	25.2.2012 10:08	2453±96,5	0,9920±0,0005	0,40±0,11	0,27±0,12
24-26	28.2.2012 10:51	2443±101,2	0,9939±0,0004	0,19±0,03	0,04±0,04
26-28	28.2.2012 9:49	2217±92,57	1,0430±0,003	0,38±0,09	0,28±0,10
28-30	29.2.2012 8:29	2389±99,17	1,0051±0,0003	0,40±0,02	0,22±0,03

jatkuu seuraavalla sivulla

Taulukko 25 jatkuu

Kerros [cm]	Mittauksen alku	I [Bq]	Korjauskerroin	Kokonaisradiolyijy [Bq/g]	Tukeutumaton radiolyijy [Bq/g]
30-32	2.3.2012 12:14	2342±300,2	1,015±0,002	0,38±0,08	0,23±0,09
32-34	2.3.2012 10:55	2400±160,7	1,0027±0,0003	0,30±0,09	0,22±0,10
34-36	5.3.2012 10:49	2229±92,53	1,040±0,003	0,33±0,02	0,30±0,03
36-38	6.3.2012 12:50	2279±95,02	1,029±0,002	0,34±0,03	0,20±0,04
38-40	7.3.2012 9:05	2308±96,91	1,0222±0,0013	0,37±0,08	0,20±0,09
40-42	8.3.2012 10:27	2201±86,76	1,046±0,003	0,33±0,04	0,21±0,04
42-44	14.3.2012 9:17	2402±99,72	1,00175±0,00010	0,37±0,05	0,18±0,06
44-46	15.3.2012 10:41	2423±100,5	0,9974±0,0002	0,22±0,03	0,20±0,03
46-48	16.3.2012 12:29	2412±94,89	0,99959±0,00003	0,42±0,04	0,25±0,05
48-50	9.2.2012 13:09	2215±91,32	1,044±0,003	0,39±0,08	0,14±0,09
58-60	8.2.2012 10:43	2348±96,77	1,0147±0,0009	0,39±0,07	0,09±0,08
68-70	7.2.2012 15:26	2242±93,1	1,038±0,003	0,37±0,03	0,33±0,03
78-80	7.2.2012 13:38	2316±96,3	1,0217±0,0013	0,38±0,09	0,18±0,09

C Sedimenttinäytteiden ^{210}Po -analyysien tulokset

Tässä liitteessä on esitetty ^{210}Po -määritysten näytteiden tiedot ja analyysien tulokset. Kaikkien punnitustulosten epävarmuus on 0,0003 g. Umbozeron näytteille käytettiin ^{209}Po -merkkiaineliuosta, jossa merkkiaine oli 2 M typpihapossa. Liuoksen aktiivisuuspitoisuus oli $0,5915 \pm 0,0158$ Bq/ml (2σ , 9.5.2009). Pitkälammen näytteille käytettiin edellä mainitun liuoksen loputtua uutta liuosta 2 M typpihapossa. Pitkälammen näytteille käytetyn liuoksen aktiivisuuspitoisuus oli $0,7229 \pm 0,0014$ Bq/g (2σ , 6.2.2012).

Umbozero

Taulukko 26: Umbozeron sedimenttinäytteiden tiedot ja ^{210}Po -tulokset. Aktiivisuudet on korjattu saostuksen lo-
petushetkeen.

Kerros [cm]	Massa [g]	Merkkiaine [ml]	Liuotin	Saostuksen loppu	^{210}Po [Bq/g]	Saanto [%]
1-2	0,4729	1,00	kuningasvesi	16.12.2011 12:47	1,4530±0,0646	78,88
2-3	0,4938	1,00	kuningasvesi	16.12.2011 12:53	1,1260±0,0471	84,17
3-4	0,5071	1,00	kuningasvesi	16.12.2011 12:56	0,8727±0,0430	76,39
4-5	0,5061	1,00	kuningasvesi	16.12.2011 12:58	0,7728±0,0361	82,68
4-5	0,5098	1,00	typpihappo	16.12.2011 15:55	0,75261±0,00216	87,74
5-6	0,5107	1,00	kuningasvesi	16.12.2011 15:59	0,0648±0,0039	84,68
6-7	0,4873	0,35	kuningasvesi	18.11.2011 12:38	0,1316±0,0074	68,69
7-8	0,4788	0,35	kuningasvesi	18.11.2011 12:43	0,0449±0,0018	88,58
8-9	0,4978	0,35	kuningasvesi	18.11.2011 12:47	0,0470±0,0029	52,74
9-10	0,5076	0,35	kuningasvesi	18.11.2011 12:50	0,0365±0,0018	81,52
10-11	0,5091	0,35	kuningasvesi	18.11.2011 15:42	0,0300±0,0016	67,82
11-12	0,4783	0,35	kuningasvesi	18.11.2011 15:46	0,0296±0,0015	73,60
12-13	0,5077	0,35	kuningasvesi	9.11.2011 12:57	0,0225±0,0021	85,89
12-13	0,4838	0,35	typpihappo	9.11.2011 13:01	0,02394±0,03026	79,28
13-14	0,4801	0,35	kuningasvesi	9.11.2011 12:46	0,0265±0,0016	73,11
13-14	0,4842	0,35	typpihappo	9.11.2011 12:52	0,02396±0,00813	75,56

jatkuu seuraavalla sivulla

Taulukko 26 jatkuu

Kerros [cm]	Massa [g]	Merkitäine [ml]	Liuotin	Saostuksen loppu	^{210}Po [Bq/g]	Saanto [%]
14-15	0,4892	0,35	kuningasvesi	11.11.2011 12:17	0,0250±0,0014	80,43
14-15	0,5076	0,35	typpihappo	11.11.2011 12:14	0,01837±0,01057	87,51
15-17	0,4857	0,35	kuningasvesi	11.11.2011 12:23	0,0216±0,0012	84,94
15-17	0,5068	0,35	typpihappo	11.11.2011 12:20	0,02297±0,01852	78,79
17-19	0,4788	0,35	kuningasvesi	11.11.2011 16:01	0,0219±0,0009	71,19
17-19	0,4829	0,35	typpihappo	11.11.2011 15:58	0,02031±0,04359	69,50
19-24	0,4940	0,35	kuningasvesi	11.11.2011 16:06	0,0243±0,0009	59,26
19-24	0,5041	0,35	typpihappo	11.11.2011 16:03	0,02110±0,00695	67,95

Taulukko 27: Umbozeron sedimentin tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuus näytteenottopäivänä 6.7.2005 määritettynä ^{210}Po :n avulla.

Kerros [cm]	Tukeutumaton radiolyijy [Bq/g]
1–2	$1,43 \pm 0,07$
2–3	$1,10 \pm 0,05$
3–4	$0,85 \pm 0,05$
4–5	$0,75 \pm 0,04$
5–6	$0,042 \pm 0,004$
6–7	$0,109 \pm 0,008$
7–8	$0,022 \pm 0,002$
8–9	$0,024 \pm 0,003$
9–10	$0,014 \pm 0,002$
10–11	$0,007 \pm 0,002$
11–12	$0,007 \pm 0,002$
12–13	$0,000 \pm 0,003$
13–14	$0,004 \pm 0,002$
14–15	$0,0023 \pm 0,0015$

Pitkälampi

Taulukko 28: Pitkälammen sedimenttinäytteiden tiedot ja ^{210}Po -tulokset. Aktiivisuudet on korjattu saostuksen lopetushetkeen.

Kerros [cm]	Massa [g]	Merkitäaine [ml]	Liuotin	Saostuksen loppu	^{210}Po [Bq/g]	Saanto [%]
0-3	0,4082	1,00	kuningasvesi	20.2.2012 15:53	0,58032±0,02577	86,16
0-3	0,3898	1,00	typpihappo	20.2.2012 15:51	0,57711±0,00405	83,18
3-6	0,5074	1,00	kuningasvesi	20.2.2012 15:55	0,54855±0,02293	86,84
3-6	0,4589	1,00	typpihappo	20.2.2012 15:54	0,55412±0,00370	83,22
6-8	0,3185	0,70	kuningasvesi	24.2.2012 14:33	0,53513±0,02633	87,03
6-8	0,3065	0,70	typpihappo	24.2.2012 0:00	0,50529±0,00518	82,80
8-10	0,4993	0,70	kuningasvesi	24.2.2012 14:35	0,49585±0,02311	73,23
8-10	0,5028	0,70	typpihappo	24.2.2012 14:30	0,51384±0,00334	86,55
10-12	0,5067	0,50	kuningasvesi	27.2.2012 15:46	0,52849±0,03161	81,87
10-12	0,4971	0,50	typpihappo	27.2.2012 15:44	0,51160±0,00236	85,68
12-14	0,4124	0,50	kuningasvesi	27.2.2012 15:49	0,64150±0,03580	66,24
12-14	0,4345	0,50	typpihappo	27.2.2012 15:48	0,51274±0,00242	92,59
14-16	0,3035	0,35	kuningasvesi	27.2.2012 18:59	0,50590±0,02004	83,82
14-16	0,3369	0,35	typpihappo	27.2.2012 18:58	0,46111±0,01374	20,82
16-18	0,3018	0,35	kuningasvesi	27.2.2012 19:01	0,46482±0,02817	87,00
16-18	0,3035	0,35	typpihappo	27.2.2012 19:00	0,47437±0,03857	7,97

jatkuu seuraavalla sivulla

Taulukko 28 jatkuu

Kerros [cm]	Massa [g]	Merkkiaine [ml]	Liuotin	Saostuksen loppu	^{210}Po [Bq/g]	Saanto [%]
18-20	0,5032	0,35	kuningasvesi	8.3.2012 14:24	0,35350±0,01725	102,40
18-20	0,4836	0,35	typpihappo	8.3.2012 14:21	0,41884±0,00329	85,71
20-22	0,4892	0,35	kuningasvesi	8.3.2012 14:28	0,44189±0,02227	86,16
20-22	0,4806	0,35	typpihappo	8.3.2012 14:27	0,45809±0,00314	86,20
22-24	0,4781	0,35	kuningasvesi	15.3.2012 13:00	0,42106±0,02105	79,69
22-24	0,4621	0,35	typpihappo	15.3.2012 12:58	0,42667±0,01141	22,09
24-26	0,4665	0,35	kuningasvesi	15.3.2012 13:02	0,48569±0,04420	32,70
24-26	0,4446	0,35	typpihappo	15.3.2012 13:01	0,39373±0,05009	5,57
26-28	0,4966	0,35	kuningasvesi	8.3.2012 16:43	0,39285±0,02365	84,67
26-28	0,4892	0,35	typpihappo	8.3.2012 16:41	0,38408±0,00384	80,59
28-30	0,4984	0,35	kuningasvesi	16.3.2012 13:24	0,38550±0,02128	88,08
28-30	0,5318	0,35	typpihappo	16.3.2012 13:24	0,35623±0,00316	96,62
30-32	0,5535	0,35	kuningasvesi	7.2.2012 19:22	0,29304±0,01559	94,70
30-32	0,4922	0,35	typpihappo	7.2.2012 19:20	0,39396±0,01201	25,06
32-34	0,4847	0,35	kuningasvesi	7.2.2012 19:25	0,38019±0,01430	74,91
32-34	0,4130	0,35	typpihappo	7.2.2012 19:23	0,36651±0,05308	6,89
34-36	0,5169	0,35	kuningasvesi	7.2.2012 15:57	0,32471±0,01176	87,26
34-36	0,5171	0,35	typpihappo	7.2.2012 15:55	0,32697±0,00146	81,56
36-38	0,4944	0,35	kuningasvesi	7.2.2012 16:04	0,33200±0,01169	83,44
36-38	0,5100	0,35	typpihappo	7.2.2012 15:58	0,31822±0,00137	91,08

jatkuu seuraavalla sivulla

Taulukko 28 jatkuu

Kerros [cm]	Massa [g]	Merkkiaine [ml]	Liuotin	Saostuksen loppu	^{210}Po [Bq/g]	Saanto [%]
38-40	0,4884	0,35	kuningasvesi	7.2.2012 12:50	0,35024±0,01177	89,53
38-40	0,4964	0,35	typpihappo	7.2.2012 12:49	0,37760±0,00402	24,81
40-42	0,4993	0,35	kuningasvesi	3.4.2012 15:17	0,41150±0,02403	73,26
40-42	0,4978	0,35	typpihappo	3.4.2012 15:15	0,35105±0,01036	17,10
42-44	0,5039	0,35	kuningasvesi	3.4.2012 15:19	0,38146±0,02190	79,62
42-44	0,4979	0,35	typpihappo	3.4.2012 15:18	0,28808±0,00106	36,19
44-46	0,5012	0,35	kuningasvesi	25.4.2012 14:02	0,37157±0,01977	78,78
44-46	0,5063	0,35	typpihappo	29.4.2012 14:01	0,35520±0,00097	31,66
46-48	0,5024	0,35	kuningasvesi	25.4.2012 14:05	0,38870±0,01998	82,51
46-48	0,4964	0,35	typpihappo	29.4.2012 14:04	0,44307±0,00268	9,04
48-50	0,4806	0,35	kuningasvesi	16.2.2012 16:29	0,43680±0,02752	85,45
48-50	0,4798	0,35	typpihappo	16.2.2012 16:26	0,43904±0,00303	84,62
58-60	0,4971	0,35	kuningasvesi	16.2.2012 16:32	0,43480±0,02722	86,10
58-60	0,4924	0,35	typpihappo	16.2.2012 16:30	0,53387±0,00346	65,02
68-70	0,5108	0,35	kuningasvesi	16.2.2012 13:03	0,43715±0,02737	74,58
68-70	0,5052	0,35	typpihappo	16.2.2012 13:00	0,40745±0,00289	80,50
78-80	0,4992	0,35	kuningasvesi	16.2.2012 13:07	0,41794±0,02541	83,25
78-80	0,4909	0,35	typpihappo	16.2.2012 13:05	0,45468±0,00283	78,85

Taulukko 29: Pitkälammen sedimentin tukeutumattoman radiolyijyn pitoisuus näytteenottopäivänä 6.7.2005 määritettynä ^{210}Po :n avulla.

Kerros [cm]	Tukeutumaton radiolyijy [Bq/g]
0–3	$0,131 \pm 0,005$
3–6	$0,106 \pm 0,005$
6–8	$0,054 \pm 0,006$
8–10	$0,062 \pm 0,004$
10–12	$0,059 \pm 0,004$
12–14	$0,061 \pm 0,004$
14–16	$0,022 \pm 0,014$
16–18	$0,03 \pm 0,03$
20–22	$0,001 \pm 0,004$

D Strontium Diskien gammamittausten tulokset

Umbozero

Taulukko 30: Umbozeron Strontium Diskien läpi suodatettujen 0,5 g sedimenttinäytteiden tiedot ja gammamittaustulokset. Punnitustulosten epävarmuus on 0,0003 g.

Kerros [cm]	Massa [g]	Suodatuspvm.	²¹⁰ Pb [Bq/g]	MDA [Bq/g]
1–2	0,5027	12.1.2012	1,375±0,195	0,34
2–3	0,4810	12.1.2012	0,867±0,411	0,356
3–4	0,4891	13.1.2012	0,7413±0,4842	0,346
4–5	0,5214	13.1.2012	0,6652±0,1749	0,341
5–6	0,4808	13.1.2012	0,3017±0,1424	0,277
6–7	0,5278	13.1.2012	ei havaittu	0,262
12–13	0,5212	13.1.2012	ei havaittu	0,249

Pitkälampi

Taulukko 31: Pitkälammen Strontium Diskien läpi suodatettujen 1,5–2 g sedimenttinäytteiden tiedot ja gammamittaustulokset. Punnitustulosten epävarmuus on 0,0003 g.

Kerros [cm]	Massa [g]	Suodatuspvm.	²¹⁰ Pb [Bq/g]	MDA [Bq/g]
0–3	1,7168	23.2.2012	0,4428±0,0650	0,118
3–6	1,9906	23.2.2012	0,5849±0,1296	0,0891
6–8	1,3942	23.2.2012	0,5117±0,1008	0,139
8–10	1,9930	23.2.2012	0,4799±0,1749	0,0728
10–12	1,6664	23.2.2012	0,5075±0,0474	0,075
12–14	1,8758	23.2.2012	0,5132±0,0667	0,108
48–50	1,9904	23.2.2012	0,3567±0,0165	0,101
58–60	1,9899	23.2.2012	0,4326±0,0585	0,101
68–70	1,9949	23.2.2012	0,3954±0,0559	0,0974
78–80	1,9912	23.2.2012	0,3743±0,0575	0,104

E Strontium Diskien nestetuikelaskennan tulokset

Umbozero

Taulukko 32: Umbozeron esisuodattamattomien näytteiden tiedot ja Strontium Diskien nestetuikelaskennan tulokset. R_A ja R_B ovat laskentataajuuudet ikkunoissa A ja B.

Kerros [cm]	Massa [g]	Suodatuspvm.	Mittauspvm.	SQP	R_A [1/s]	R_B [1/s]	^{210}Pb [Bq/g]
1-2	0,5027	12.1.2012	27.3.2012	870,87±0,70	0,6255±0,0222	0,3614±0,0173	1,32±0,09
2-3	0,4810	12.1.2012	27.3.2012	801,61±0,96	0,3890±0,0145	0,3720±0,0178	0,75±0,06
3-4	0,4891	13.1.2012	28.3.2012	814,24±0,81	0,3292±0,0125	0,2944±0,0142	0,64±0,05
4-5	0,5214	13.1.2012	28.3.2012	823,89±0,99	0,3370±0,0128	0,2714±0,0131	0,63±0,05
5-6	0,4808	13.1.2012	28.3.2012	813,24±0,98	0,1483±0,0064	0,1522±0,0079	0,28±0,03
6-7	0,5278	13.1.2012	29.3.2012	847,52±0,85	0,0927±0,0044	0,0720±0,0042	0,173±0,014
12-13	0,5212	13.1.2012	29.3.2012	890,86±0,89	0,0555±0,0029	0,0345±0,0023	0,111±0,009

Pitkälampi

Taulukko 33: Umbozeron esisuodatettujen näytteiden tiedot ja Strontium Diskien nestetuikelaskennan tulokset. R_A ja R_B ovat laskentataajuudet ikkunoissa A ja B.

Kerros [cm]	Massa [g]	Suodatuspvm.	Mittauspvm.	SQP	R_A [1/s]	R_B [1/s]	^{210}Pb [Bq/g]
1-2	0,2005	25.5.2012	31.5.2012	876,23±1,05	0,1807±0,0075	0,0443±0,0028	1,06±0,08
2-3	0,2075	25.5.2012	31.5.2012	882,48±1,06	0,1150±0,0052	0,0220±0,0015	0,66±0,05
4-5	0,2010	25.5.2012	30.5.2012	880,72±1,06	0,1257±0,0056	0,0318±0,0021	0,73±0,06
8-9	0,2019	25.5.2012	30.5.2012	889,49±1,07	0,0107±0,0008	0±0	0,068±0,006
15-17	0,1996	25.5.2012	30.5.2012	882,51±1,06	0,0080±0,0006	0±0	0,051±0,005
19-24	0,2048	25.5.2012	29.5.2012	883,57±1,06	0,0052±0,0004	0±0	0,044±0,004

Taulukko 34: Pitkälammen esisuodatettujen näytteiden tiedot ja Strontium Diskien nestetuikelaskennan tulokset. R_A ja R_B ovat lasken-tataajuuudet ikkunoissa A ja B.

Kerros [cm]	Massa [g]	Suodatuspvm.	Mittauspvm.	SQP	R_A [1/s]	R_B [1/s]	^{210}Pb [Bq/g]
18-20	0,2000	15.5.2012	15.5.2012	879,67±1,06	0,0737±0,0037	0,0668±0,0039	0,35±0,04
20-22	0,1937	15.5.2012	16.5.2012	881,76±1,06	0,0593±0,0031	0,0612±0,0036	0,28±0,03
22-24	0,1957	15.5.2012	16.5.2012	880,55±0,88	0,0705±0,0035	0,0882±0,0050	0,30±0,03
24-26	0,2026	15.5.2012	16.5.2012	895,10±0,90	0,0678±0,0034	0,0678±0,0040	0,31±0,03
26-28	0,2034	15.5.2012	17.5.2012	892,08±1,07	0,0640±0,0033	0,0775±0,0045	0,26±0,03
28-30	0,1994	15.5.2012	17.5.2012	887,13±0,89	0,0688±0,0035	0,0925±0,0052	0,27±0,03
30-32	0,2008	30.5.2012	15.6.2012	877,16±1,05	0,0827±0,0040	0,1102±0,0060	0,33±0,04
32-34	0,1977	30.5.2012	15.6.2012	871,63±1,05	0,0837±0,0040	0,1192±0,0064	0,32±0,04
34-36	0,2076	30.5.2012	16.6.2012	883,71±0,88	0,0785±0,0038	0,1143±0,0061	0,28±0,04
36-38	0,2022	30.5.2012	16.6.2012	886,09±1,06	0,0768±0,0038	0,1035±0,0057	0,30±0,04
38-40	0,1979	30.5.2012	16.6.2012	887,40±1,06	0,0755±0,0037	0,0888±0,0050	0,32±0,04
40-42	0,1987	25.5.2012	2.6.2012	892,14±1,07	0,0642±0,0033	0,0745±0,0043	0,28±0,03
42-44	0,1977	25.5.2012	2.6.2012	878,42±0,88	0,0602±0,0031	0,0890±0,0050	0,22±0,03
48-50	0,1993	25.5.2012	1.6.2012	881,49±1,06	0,0715±0,0036	0,1257±0,0067	0,23±0,03
58-60	0,2014	25.5.2012	1.6.2012	880,45±1,06	0,0692±0,0035	0,1122±0,0061	0,24±0,03
68-70	0,2028	25.5.2012	1.6.2012	883,37±1,06	0,0677±0,0034	0,0915±0,0051	0,26±0,03
78-80	0,2043	25.5.2012	31.5.2012	872,87±1,05	0,0722±0,0036	0,1008±0,0056	0,27±0,03

F Umbozeron sedimentin ajoitustulokset

CIC-mallin mukainen ajoitus

Taulukko 35: Umbozeron sedimentin ikä vuosina näytteenottopäivästä 6.7.2005 kerroksittain CIC-mallin mukaisesti määritettynä alfaspektrometrisesti ^{210}Po :n kautta sekä gammaspektrometrisesti itseabsorptiokorjauksella ja ilman.

Kerros [cm]	Gamma	Itseabsorptiokorjattu gamma	Alfa
0–1	20±80	13±9	9±7
1–2	30±80	20±10	18±7
2–3	30±80	29±9	26±7
3–4	40±80	36±9	30±7
4–5	60±80	53±15	120±8
5–6	110±90	110±20	92±7
6–7	180±110	180±50	143±8
7–8	180±100	180±30	140±8
8–9	230±300	230±300	159±9
9–10	230±200	230±100	179±11
10–11			181±11
11–12			
12–13			200±20
13–14			220±30

CRS-mallin mukainen ajoitus

Taulukko 36: Umbozeron sedimentin ikä vuosina näytteenottopäivästä 6.7.2005 kerroksittain CRS-mallin mukaisesti määritettynä alfaspektrometrisesti ^{210}Po :n kautta sekä gammaspektrometrisesti itseabsorptiokorjauksella ja ilman.

Syvyys [cm]	Gamma	Itseabsorptiokorjattu gamma	Alfa
2	12±4	12±4	12,8±1,2
3	25±5	26±4	27,9±1,4
4	44±6	44±5	48±2
5	71±11	71±11	95±3
6	130±30	125±15	101±3
7	170±50	170±40	129±4
8	190±70	190±50	139±4
9	230±200	230±150	156±5
10	300±200	300±100	173±6
11			187±8
12			212±13
13			212±13
14			240±30