



УКРАЇНА

(19) UA (11) 96385 (13) C2

(51) МПК

G01V 5/06 (2006.01)

G01N 15/04 (2006.01)

G21F 9/12 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ТОРІЮ-234 У МОРСЬКИХ ДОННИХ ВІДКЛАДЕННЯХ

1

(21) а201009987

(22) 12.08.2010

(24) 25.10.2011

(46) 25.10.2011, Бюл.№ 20, 2011 р.

(72) ГУЛІН СЕРГІЙ БОРИСОВИЧ, СІДОРОВ ІЛЛЯ
ГЕННАДІЙОВИЧ, ГОРЄЛОВ ЮРІЙ СЕРГІЙОВИЧ(73) ІНСТИТУТ БІОЛОГІЇ ПІВДЕННИХ МОРІВ ІМ.
О.О. КОВАЛЕВСЬКОГО НАН УКРАЇНИ

(56) UA 48516 A, 15.08.2002

SU 710204, 23.09.1980

RU 2188157 C2, 27.08.2002

US 3890222, 17.06.1975

JP 2007271409 A, 18.10.2007

SU 674389, 05.03.1980

(57) Спосіб визначення концентрації торію-234 у морських донних відкладеннях, що включає сушіння, здрібнювання, гомогенізацію досліджуваної проби, відділення від супутніх елементів радіохімічною обробкою, який відрізняється тим, що як трасер радіохімічного виходу використовують природний довгоживучий α -випромінюючий ізотоп ^{232}Th , вихідну активність якого визначають у час-

2

тині проби по γ -випромінюванню свинцю-212 при дотриманні умови радіоактивної рівноваги між ^{232}Th і ^{212}Pb , а іншу частину проби, відокремивши торій від супутніх елементів методом оксалатного осадження, використовують для рідинно-сцинтиляційного (ЖС) спектрометричного аналізу активності ^{234}Th і ^{232}Th по їх β - і α -випромінюванню, після чого розраховують радіохімічний вихід торію (R) і вихідну концентрацію торію - 234 ($^{234}\text{Th}_{\text{вих}}$, Бк/кг) за формулами:

$$R = \frac{^{232}\text{Th}_{\text{вимір}[\alpha]}}{^{232}\text{Th}_{\text{вих}[\gamma]}}, \quad (1) \quad ^{234}\text{Th}_{\text{вих}} = \frac{^{234}\text{Th}_{\text{вимір}[\beta]}}{R \cdot m} \quad (2),$$

де

$^{234}\text{Th}_{\text{вимір}[\beta]}$ - активність ^{234}Th у досліджуваній пробі (Бк), виміряна по його β -випромінюванню за допомогою рідинно-сцинтиляційної спектрометрії; m - маса проби (кг).

Винахід належить до галузі морської радіоекології та біогеохімії й може бути використано у фундаментальних і прикладних дослідженнях для кількісної оцінки швидкості осадконакопичення й процесів седиментаційного самоочищення морського середовища.

Природний радіонуклід торій-234, що утворюється при розпаді урану-238, використовується в морській екології й біогеохімії для кількісної оцінки швидкості осадконакопичення й процесів седиментаційного самоочищення морського середовища відносно щодо забруднюючих і евтрофіруючих речовин [1-4]. При цьому використовується спроможність торію-234 активно накопичуватися зв'язаною речовиною й осідати разом з нею на дно, порушуючи радіоактивну рівновагу зі своїм материнським радіонуклідом ^{238}U , що проявляє в морському середовищі хімічну консервативність і перебуває переважно в розчиненому стані [5,6]. У результаті, у поверхневому шарі донних відкла-

день може спостерігатися надлишок вмісту торію-234 (в одиницях радіоактивності) стосовно урану-238, що і є кількісною мірою швидкості осадконакопичення [1,5].

Складність визначення активності ^{234}Th у морських відкладеннях обумовлена тим, що він є бета-випромінюючим радіонуклідом з дуже невеликим внеском супутнього гамма-випромінювання (близько 4 і 5 % для γ -квантів з енергією 63.2 і 92.6 кеВ, відповідно). Це не дозволяє ідентифікувати торій-234 методами прямої бета-радіометрії через присутність інших природних і техногенних β -випромінюючих радіонуклідів, насамперед калію-40 і стронцію-90 [1]. Крім того, порівняно невеликий період напіврозпаду торію-234 ($T_{1/2} = 24.1$ доб.) накладає істотні обмеження на

тривалість обробки проб і визначає необхідність застосування максимально експресних радіоаналітичних методів.

(13) C2

(11) 96385

(19) UA

Для вимірювання вмісту торію-234 у морських відкладеннях застосовують два основних методи. У першому способі використовується прямий вимір вмісту торію-234 у донних відкладеннях по його супутньому гамма-випромінюванню [2]. У цьому випадку не потрібна попередня радіохімічна обробка за винятком сушіння й механічної гомогенізації вимірюваних зразків, що є безсумнівною перевагою даного способу. Однак, через низький вихід γ -квантів торію-234, для вимірювання використовують більші навішення донних відкладень, що не завжди доступно, наприклад, при аналізі вмісту торію-234 у тонких шарах геологічних кернів. З цієї ж причини, для досягнення прийнятної статистичної похибки визначення активності торію-234, гамма-спектрометричні вимірювання кожної проби проводять протягом тривалого часу, нерідко - більше одного тижня [1]. Це істотно знижує продуктивність даного способу й обмежує можливість вимірювання малоактивних зразків.

Найбільш близьким до способу, що заявляється, є метод, заснований на витяганні ^{234}Th сумішшю сильних кислот, його радіохімічному очищенні від супутніх елементів за допомогою екстракції або іонообмінної хроматографії з наступним визначенням активності торію-234 по його бета-випромінюванню [2]. При цьому, для оцінки радіохімічного виходу торію і його втрат при багатостадійній обробці, у вихідні проби донних відкладень додають відому кількість штучних ізотопів торію, наприклад, ^{228}Th , ^{229}Th або ^{230}Th , вміст яких у природному середовищі занадто малий. Однак висока вартість і мала доступність цих ізотопів є основним недоліком даного методу, поряд із тривалою процедурою радіохімічної обробки проб і значних втрат торію на різних її стадіях, що приводить до істотного зниження чутливості методу.

В основу винаходу Спосіб визначення концентрації торію-234 у морських донних відкладеннях поставлена задача підвищення ефективності, продуктивності й надійності визначення вмісту ^{234}Th шляхом використання природного ^{232}Th як трасера радіохімічного виходу й застосування рідинно-сцинтиляційної α/β -спектрометрії.

Пропонований Спосіб визначення концентрації торію-234 у морських донних відкладеннях заснований на його виділенні методом оксалатного осадження з використанням як трасера радіохімічного виходу природного довгоживучого ($T_{1/2} = 1.4 \cdot 10^{10}$ лет) α -випромінюючого ізотопу ^{232}Th , що завжди є присутнім у донних відкладеннях поряд з ^{234}Th . Це усуває необхідність застосування коштовних штучних трасерів (^{228}Th , ^{229}Th , ^{230}Th) і забезпечує високу продуктивність аналізу, оскільки виборне осадження є, як правило, більше експресним методом у порівнянні з екстракцією й іонообмінною хроматографією. Додаткове підвищення ефективності й продуктивності даного способу досягається застосуванням рідинно-сцинтиляційної (ЖС) спектрометрії, що дозволяє одночасно детектувати вміст ^{232}Th і ^{234}Th в одній і тій же пробі з максимальною, у порівнянні з іншими радіометричними методами, ефективністю реєстрації α - і β -випромінювання. Вихідний вміст торію-232 у дон-

них відкладеннях може бути виміряний по гамма-випромінюванню його дочірнього радіонукліда свинцю-212 при дотриманні умови радіоактивної рівноваги між ^{232}Th і ^{212}Pb . На відміну від Th , свинець-212 має значно більш високий вихід γ -квантів (43.5 %), а тривалий період напіврозпаду його материнського радіонукліда ^{232}Th дозволяє проводити у-спектрометричні вимірювання без обмеження часу, аж до заданого рівня статистичної похибки. Отримані значення вихідної активності ^{232}Th у донних відкладеннях, обмірювані по у-випромінюванню свинцю-212 ($\text{Th}_{\text{вих}}[\gamma]$, Бк), у порівнянні з його активністю, визначеною після радіохімічної обробки методом ЖС-спектрометрії ($^{232}\text{Th}_{\text{вимір}}[\alpha]$, Бк), використовуються потім для визначення радіохімічного виходу торію і розрахунку вихідної концентрації торію-

234 ($^{234}\text{Th}_{\text{вих}}$, Бк/кг) по формулах: ^{232}Th

$$R = \frac{^{232}\text{Th}_{\text{вимір}}[\alpha]}{^{232}\text{Th}_{\text{вих}}[\gamma]}, \quad (1)$$

$$^{234}\text{Th}_{\text{вих}} = \frac{^{234}\text{Th}_{\text{вимір}}[\beta]}{R \cdot m}, \quad (2),$$

де $^{234}\text{Th}_{\text{вимір}}[\beta]$ - активність торію-234 у досліджуваній пробі (Бк), виміряна по його β -випромінюванню за допомогою рідинно-сцинтиляційної спектрометрії; m - маса проби (кг).

Винахід пояснюється кресленнями. На Фіг. 1 представлена Схема виділення торію з морських донних відкладень для визначення вмісту In з використанням ^{232}Th як трасера радіохімічного виходу; Фіг. 2 - Енергетичний спектр гамма-випромінювання проби морських донних відкладень IAEA-315, виміряний за допомогою германієвого детектора ORTEC GMX-10; Фіг. 3 - Спектри α -випромінювання ^{232}Th і β -випромінювання ^{234}Th і ^{234}Pa , обмірювані за допомогою ЖС-аналізатора QUANTULUS-1220 після виділення торію із проби морських донних відкладень IAEA-315. Біла лінія показує спектр радіоактивного фону.

Загальна схема пропонованого Способу визначення концентрації торію-234 у морських донних відкладеннях представлена на Фіг. 1. Вона містить наступні основні стадії:

1. Сушіння, здрібнювання, гомогенізація проб;
2. Розподіл отриманого зразка на дві підпроби для у-спектрометричного визначення вихідного вмісту ^{232}Th по випромінюванню ^{212}Pb і для радіохімічної обробки з наступним ЖС-спектрометричним аналізом активності ^{234}Th і ^{232}Th по їх Pb α -випромінюванню, відповідно;
3. Озолення другої підпроби при температурі близько 450 °C для видалення органіки;
4. Розкриття озолоного осаду в киплячій концентрованій соляній кислоті для переведення торію в розчинений стан;
5. Відділення залишкової твердої фази донних відкладень фільтруванням через паперовий фільтр;
6. Оксалатне осадження торію у фільтраті додаванням насиченого розчину щавлевої кислоти;

7. Фільтрування осаду оксалатів торію й супутніх елементів через мембранний фільтр із діаметром пор 0.2 мкм;

8. Прожарювання отриманого осаду при температурі близько 700 °C для переведення оксалату торію в малорозчинний двоокис, а супутніх елементів, насамперед стронцію, - у карбонати;

9. Розчинення прожареного осаду в вМ соляної кислоти для розчинення карбонатів супутніх елементів;

10. Відділення двоокису торію фільтруванням отриманого розчину через мембранний фільтр із діаметром пор 0.2 мкм;

11. Промивання фільтрів дистильованою водою від залишкової соляної кислоти;

12. Визначення активності ^{234}Th і ^{232}Th на фільтрі за допомогою рідинно-сцинтиляційної α/β -спектрометрії.

У ході даної радіохімічної обробки торій відділяється від супутніх природних і техногенних радіонуклідів, не утворюючих осадки оксалатів (^{238}U , ^{40}K , ^{226}Ra , ^{137}Cs), на стадіях (6) і (7). Видалення інших домішок, що перешкоджають ЖС вимірюванням (наприклад, ^{90}Sr), відбувається на стадіях (8)-(10), у результаті яких на мембранному фільтрі втримуються частки ThO_2 , тоді як ^{90}Sr переходить у фільтрат.

Приклад.

Лабораторні випробування пропонованого Способу визначення концентрації торію-234 у морських донних відкладеннях були проведені у Відділі радіаційної й хімічної біології Інституту біології південних морів НАН України з використанням стандартної проби донних опадів № ІАЕА-315, наданої МАРАТЕ для міжнародної інтеркалібрації вимірювань природних і техногенних радіонуклідів [7,8]. Після сушіння, гомогенізації й здрибнювання цю пробу ділили на дві частини, одну із яких втримували 3 тижні в герметично закритому контейнері для накопичування дочірніх продуктів розпаду торія-232, у тому числі свинцю-212, до рівноважного стану. Потім визначали вміст ^{212}Pb з використанням напівпровідникового гамма-детектора ORTEC GMX-10 (СІНА), виконаного на основі кристала надчистого германію (Фіг. 2). Другу частину проби поміщали в скляну колбу для радіохімічної обробки за схемою, представленою на Фіг.1. По закінченні обробки, мембранні фільтри з тонкошаровим осадом двоокису торію поміщали в 20-мл тефлонові флакони для ЖС радіометрії, заливали сцинтиляційною рідиною Optiphase-III (Великобританія) і проводили вимірювання вмісту ^{234}Th і ^{232}Th з використанням рідинно-сцинтиляційного спектрометра QUANTULUS-1220 (LKB Wallac, Фінляндія), що має аналізатор форми й тривалості імпульсів для роздільного детектування альфа- і бета-часток. Отримані енергетичні спектри β -випромінювання торію-234, протактинію-234 (що є короткоживучим дочірнім продуктом розпаду ^{234}Th) і α -випромінювання торію-232 представлені на Фіг. 3.

Вимірювання активності торію-232, виконані по випромінюванню свинцю-212, показали, що вихід-

ний вміст ^{232}Th у дослідженій пробі ІАЕА-315 склав 25.4 ± 1.3

Бк/кг сухої маси, що відповідає її паспортним даним (25.6 ± 1.6 Бк/кг, [8]). Після радіохімічної обробки й вимірювання активності ^{232}Th по його α -випромінюванню на мембранному фільтрі в ЖС-аналізаторі була отримана величина вмісту торію-232, рівна 18.9 ± 0.4 Бк/кг сухої маси. Відношення цих двох величин, розраховане по формулі (1), показало, що радіохімічний вихід торію в запропонованій схемі його виділення є досить високий і становить 74.4 %. З використанням даної величини по формулі (2) був визначений вміст торію-234, що склав 17.8 ± 1.4 Бк/кг сухої маси, що також відповідає паспортним даним проби ІАЕА-315 (17.6 ± 1.2 Бк/кг, [8]).

Таким чином, лабораторні дослідження показали, що запропонована схема радіохімічного виділення торію з морських донних відкладень у поєднанні з рідинно-сцинтиляційною α/β -спектрометрією має високу ефективність і забезпечує надійне визначення вмісту Th з використанням природного Th як трасера радіохімічного виходу.

Джерела інформації:

1.Fuller C. C., A.van Geen, Baskaran M., Anima R.Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by ^{210}Pb , ^{234}Th , ^{137}Cs , and $^{239,240}\text{Pu}$ // Marine Chemistry.-1999. - Vol.64. - P.7-27.

2.Aller R.C., DeMaster D.J. Estimates of particle flux and reworking at the deep-sea floor using $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium // Earth and Planetary Science Letters.-1984.-Vol.67.-P.308-318.

3. Гулин С. Б. Радиоизотопная геохронологическая реконструкция загрязнения и эвтрофикации Черного моря // В кн.: Радиоэкологический отклик Черного моря на чернобыльскую аварию / Под ред. Г. Г. Поликарпова и В. Н. Егорова. - Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. - С. 519-547.

4.Gulin S.B.Recent changes of biogenic carbonate deposition in anoxic sediments of the Black Sea:sedimentary record and climatic implication // Marine Environmental Research.-2000. - Vol.49,No.4. - P.319-328.

5.Waples J.T., Benitez-Nelson C, Savoye N., Rutgers van der Loeff M., Baskaran M., Gustafsson 6.An introduction to the application and future use of ^{234}Th in aquatic systems // Marine Chemistry.-2006. - Vol.100. - P.166-189.

6.Rutgers van der Loeff M., Sarin M.M., Baskaran M., Benitez-Nelson C, Buesseler K.O., Charette M., Dai M., Gustafsson 6., Masque P., Morris P.J., Orlandini K.,

Rodriguez y Baena A., Savoye N., Schmidt S., Turnewitsch R., Voge I., Waples J.T.A review of present techniques and methodological advances in analyzing ^{234}Th in aquatic systems // Marine Chemistry.-2006. - Vol.100. - P.190-212.

7.IAEA.Catalogue for reference materials and intercomparison exercises1998/1999.Analytical Quality Control Services. - Vienna (Austria): IAEA.-1998.-64p.

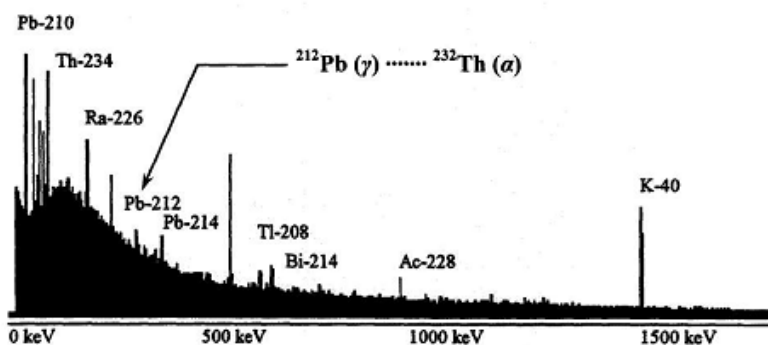
8.IAEA/MEL/61Report on the Intercomparison RUN IAEA-315Radionuclides in marine

sediment1992-1996/Ed.: S.Ballestra, H. Pettersson,
J. Gastaud, P. Parsi and D.Vas (December1997).

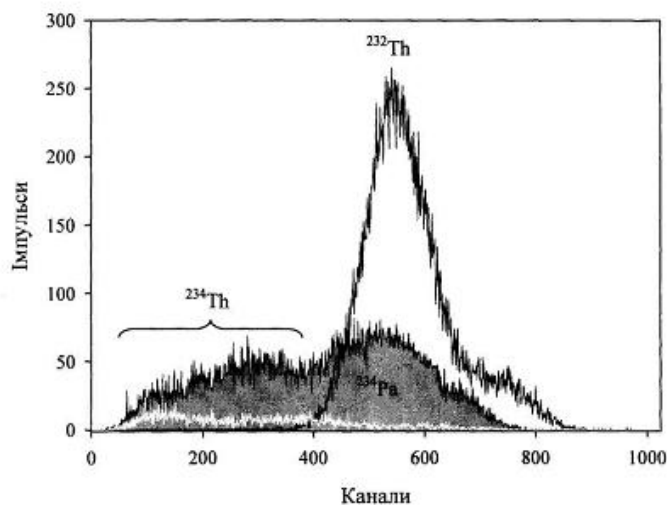
Analytical Quality Control Services. - Vienna (Austria):
IAEA.-1998.-93p.



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3

