



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **107216** (13) **C2**
(51) МПК (2014.01)
G01N 23/00
G01N 33/00
G01V 9/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

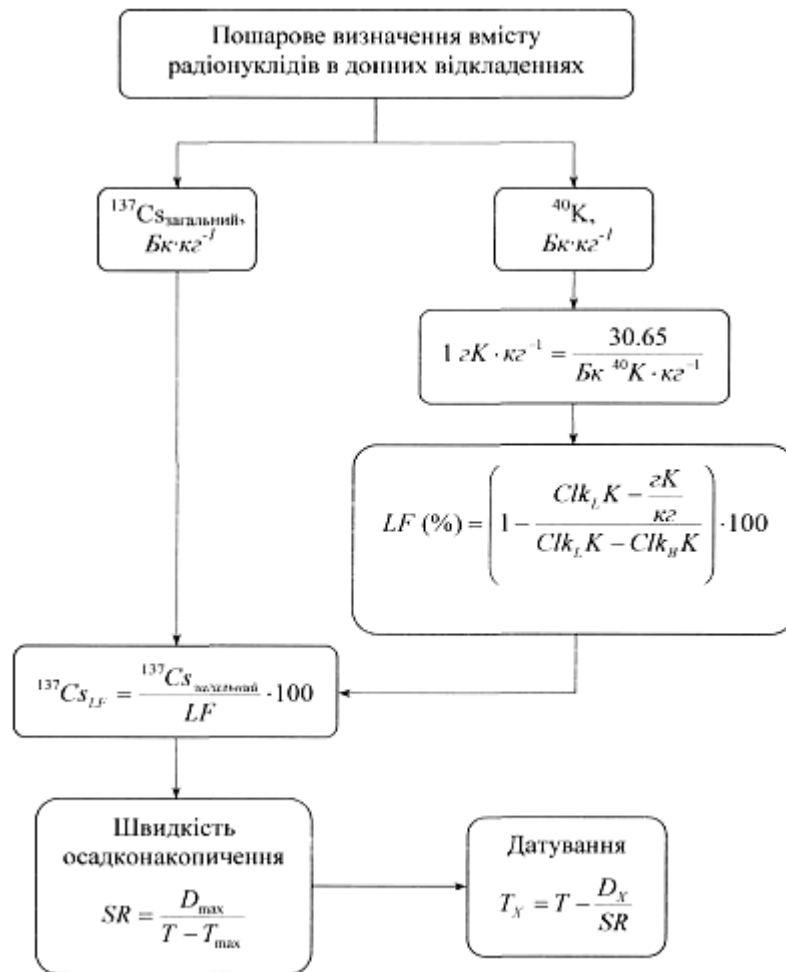
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2012 11316	(72) Винахідник(и): Гулін Сергій Борисович (UA), Сідоров Ілля Геннадійович (UA), Гуліна Лариса Вікторівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 01.10.2012	
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.12.2014	
(41) Публікація відомостей про заявку: 10.04.2014, Бюл.№ 7	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ БІОЛОГІЇ ПІВДЕННИХ МОРІВ ІМ. О.О. КОВАЛЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, пр. Нахімова, 2, м. Севастополь, 99011, Україна (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.12.2014, Бюл.№ 23	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2195692 C1, 27.12.2002 Радиоактивное загрязнение глубоководных донных отложений Черного моря ¹³⁷ -Cs // Радиоэкологический отклик Черного моря на Чернобыльскую аварию / Под ред. Г.Г.Поликарпова и В.Н. Егорова. - Севастополь.: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. - С.519-521 Полікарпов Г. Радіоекологічний відгук Чорного моря на Чорнобильську катастрофу / Г. Полікарпов, В. Єгоров, С. Гулін, В. Цицугіна, М. Стокозов [і інш.] // Вісн.НАН України - 2008. - №4. - С. 29-43

(54) СПОСІБ ДАТУВАННЯ МОРСЬКИХ ДОННИХ ВІДКЛАДЕНЬ ЗА ДОПОМОГОЮ ¹³⁷Cs ТА ⁴⁰K**(57) Реферат:**

Винахід належить до галузі морської радіаційної екології, біогеохімії та геоєкології. Спосіб датування морських донних відкладень за допомогою ¹³⁷Cs та ⁴⁰K полягає в датуванні донних відкладень за профілем вертикального розподілу активності ¹³⁷Cs, розрахованої відносно до маси не всього осаду, а лише його літогенної фракції. Для кількісного визначення частки цієї фракції пропонується використовувати дані щодо вмісту у донних відкладеннях природного радіонукліду ⁴⁰K. Винахід дозволяє істотно усунути ефект розведення біогенної речовини відносно до активності ¹³⁷Cs в донних опадах та значно поліпшити роздільну здатність профілів його вертикального розподілу в товщі морських відкладень і, тим самим, дає можливість визначити їх вік для подальшої геохронологічної реконструкції радіоактивного забруднення морського середовища.

UA 107216 C2



Фіг. 1

Винахід належить до галузі морської радіаційної екології, біогеохімії та геоекології і призначений для використання в фундаментальних і прикладних дослідженнях для кількісної оцінки швидкості опадонакопичення в водоймах і процесів самоочищення морського середовища від радіоактивних забруднень.

Накопичення зваженої речовини на дні морів і океанів є найважливішим фактором самоочищення їх водної товщі від радіоактивних і хімічних забруднень [1, 2]. Пошарове датування донних відкладень дозволяє реконструювати динаміку забруднення морського середовища за весь період антропогенного впливу [3, 4]. Це створює історичну основу для прогнозу екологічної ситуації у водоймах, що особливо актуально для акваторій, в яких моніторинг забруднення не був регулярним або взагалі не проводився.

Для датування морських донних відкладень найчастіше використовуються радіоізотопні методи, засновані на визначенні вмісту та розподілу природних і техногенних радіонуклідів з урахуванням швидкості їх розпаду, рівноваги з дочірніми продуктами, а також джерел і хронології надходження в довкілля [3]. В останні роки для цієї мети все активніше використовують антропогенний радіонуклід ^{137}Cs з періодом напіврозпаду близько 30 років, який був відсутній у навколишньому середовищі до початку ядерної ери і потрапив до неї в результаті радіоактивних випадів після випробувань ядерної зброї в атмосфері, що досягли максимуму в 1962 році, а також внаслідок аварії на Чорнобильській АЕС в квітні 1986 р. [3-5]. Така хронологія обумовлює наявність двох максимумів активності ^{137}Cs на профілі його вертикального розподілу у товщі донних відкладень, більш глибокий з яких відповідає 1962 року, а підповерхневий - 1986 року. За глибиною залягання цих максимумів визначають швидкість опадонакопичення з подальшим розрахунком віку окремих шарів донних відкладень і геохронологічною реконструкцією історії надходження в них забруднюючих речовин ядерної та неядерної природи [3, 5].

Проте відомо, що ^{137}Cs накопичується і осідає на морське дно, головним чином, у складі літогенної зваженої речовини, особливо на частинках глинистих мінералів [6, 7]. Це приводить до того, що в акваторіях з високою швидкістю біогенної седиментації органічна і мінеральна суспензія рослинного і тваринного походження проявляє своєрідний ефект розбавлення ^{137}Cs у донних опадах. В результаті цього профілі вертикального розподілу ^{137}Cs часто не мають виражених максимумів в таких відкладеннях, що робить неможливим застосування даного методу для їх датування.

В основу винаходу Спосіб датування морських донних відкладень за допомогою ^{137}Cs та ^{40}K поставлено задачу шляхом усунення ефекту розведення біогенної речовини відносно до активності ^{137}Cs в товщі донних опадів, досягти можливості визначення їх віку в умовах високої швидкості седиментації зваженої речовини біологічного походження.

З цією метою, пропонується проводити датування донних відкладень за профілем вертикального розподілу активності ^{137}Cs , розрахованої відносно до маси не всього осаду, а лише його літогенної фракції. Для кількісного визначення частки цієї фракції пропонується використовувати дані щодо вмісту у донних відкладеннях природного довгоживучого радіонукліду ^{40}K (період напіврозпаду близько $1.3 \cdot 10^9$ років), який є хімічним аналогом цезію і надходить у морське середовище переважно в складі літогенної речовини. Відомо, наприклад, що вміст калію в донних відкладеннях Чорного моря біля гирла річок Дунай та Дніпро становить близько $20 \text{ гК} \cdot \text{кг}^{-1}$ в розрахунку на суху вагу опадів, а в глибоководній зоні - близько $4 \text{ гК} \cdot \text{кг}^{-1}$, тоді як кларк калію в літогенному та біогенному матеріалі складає 25 і $3 \text{ гК} \cdot \text{кг}^{-1}$, відповідно [8, 9]. На підставі цього в даному винаході пропонується наступне рівняння розрахунку масової частки літогенної фракції в морських донних відкладеннях за результатами вимірювань вмісту в них ^{40}K :

$$LF(\%) = \left(1 - \frac{\text{Clk}_L \text{K} - \frac{\text{гК}}{\text{кг}}}{\text{Clk}_L \text{K} - \text{Clk}_B \text{K}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

де LF- процентний вміст літогенної фракції; $\text{Clk}_L \text{K}$ та $\text{Clk}_B \text{K}$ - значення кларків калію в літогенній і біогенній речовині, відповідно; гК - фактичний вміст калію в досліджуваній пробі, визначений за результатами радіометричних вимірювань активності ^{40}K ($1 \text{ гК} = 30.65 \text{ Бк } ^{40}\text{K}$ [8, 9]).

Тоді активність ^{137}Cs у донних відкладеннях в перерахунку на масову частку літогенної фракції складе:

$$^{137}\text{Cs}_{\text{LF}} = \frac{^{137}\text{Cs}_{\text{загальний}}}{\text{LF}} \cdot 100 \quad (2)$$

де $^{137}\text{Cs}_{\text{загальний}}$ і $^{137}\text{Cs}_{\text{LF}}$ - вміст цезію-137 ($\text{Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$) відносно до маси всього осаду і його літогенної фракції, відповідно.

- 5 Визначення швидкості опадонакопичення здійснюється за глибиною залягання максимумів активності $^{137}\text{Cs}_{\text{LF}}$, відповідних до аварії на Чорнобильській АЕС (1986 р.) або періоду найбільш активних випробувань ядерної зброї в атмосфері (1962 р.):

$$\text{SR} = \frac{D_{\text{max}}}{T - T_{\text{max}}} \quad (3)$$

- 10 де SR - швидкість накопичення опадів, $\text{см} \cdot \text{рік}^{-1}$; D_{max} - глибина залягання максимумів активності $^{137}\text{Cs}_{\text{LF}}$, відповідних до 1986 або 1962 року, см; T - календарний рік відбору колонки донних відкладень; T_{max} - календарні роки найбільшого надходження ^{137}Cs в навколишнє середовище в результаті випробувань ядерної зброї в атмосфері або аварії на Чорнобильській АЕС.

- 15 У ряді випадків можна використовувати середню величину швидкості опадонакопичення, визначену за формулою (3) при значеннях T_{max} , рівних 1962 і 1986 р. Проте необхідно враховувати ступінь гравітаційного стиснення донних відкладень, яке збільшується з глибиною опадів, а також можливу зміну швидкості опадонакопичення в період з початку 1960-х до середини 1980-х років, наприклад, через будівництво гідротехнічних споруд, що впливають на седиментаційні процеси в досліджуваних акваторіях [3, 4, 9]. У таких випадках доцільніше використовувати значення SR , розраховане при $T_{\text{max}} = 1986$, для опадів, накопичених після аварії на ЧАЕС, а при $T_{\text{max}} = 1962$ - для більш глибоких шарів донних відкладень.

- 20 Отримані значення швидкості опадонакопичення дозволяють визначити вік окремих шарів донних відкладень за формулою:

$$T_x = T - \frac{D_x}{\text{SR}} \quad (4)$$

де T_x - календарний рік накопичення даного шару відкладень; D_x - глибина його залягання, см.

- Винахід пояснюється кресленнями. На Фіг. 1 - Схема датування донних відкладень за допомогою ^{137}Cs та ^{40}K ; на Фіг. 2 - Вертикальний розподіл активності ^{137}Cs у донних відкладеннях на зовнішньому рейді Севастополя, розрахованої на вагу всього осаду (о) і його літогенної фракції (-).

Загальна схема пропонованого Способу датування морських донних відкладень за допомогою ^{137}Cs та ^{40}K (див. Фіг. 1) включає такі основні стадії:

- 35 1. Радіометричне визначення вмісту ^{137}Cs та ^{40}K в окремих шарах донних відкладень відносно до маси всього опадів.
 2. Перерахунок величин радіоактивності ^{40}K в донних відкладеннях ($\text{Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$) і подання їх в одиницях виміру хімічної концентрації калію ($\text{гК} \cdot \text{кг}^{-1}$).
 3. Розрахунок масової частки літогенної фракції донних відкладень (LF , %) за формулою (1) з використанням величин хімічної концентрації калію в цих опадах.
 40 4. Визначення вмісту ^{137}Cs відносно до масової частки літогенної фракції донних відкладень ($^{137}\text{Cs}_{\text{LF}}$, $\text{Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$) - формула (2).

5. Побудова профілю вертикального розподілу $^{137}\text{Cs}_{\text{LF}}$ в товщі донних відкладень і визначення глибини залягання максимумів його активності (D_{max}), відповідних до періодів

найбільш інтенсивних випробувань ядерної зброї в атмосфері (1962 р.) і аварії на Чорнобильській АЕС в 1986 р.

6. Визначення швидкості опадонакопичення (SR , $\text{см} \cdot \text{рік}^{-1}$) за величиною D_{\max} і формулою (3).

5 7. Датування верхніх шарів донних відкладень за формулою (4) з використанням величини швидкості опадонакопичення, розрахованої для максимуму активності чорнобильського $^{137}\text{Cs}_{\text{LF}}$ ($T_{\max} = 1986$).

8. Датування більш глибоких шарів опадів за формулою (4) з використанням величини швидкості опадонакопичення, визначеної за глибиною залягання максимуму активності $^{137}\text{Cs}_{\text{LF}}$, приуроченого до 1962 року.

10 Випробування запропонованого способу датування морських донних відкладень за допомогою ^{137}Cs та ^{40}K були проведені у Відділі радіаційної та хімічної біології Інституту біології південних морів НАН України (м. Севастополь). Для цього в 2010 р. за допомогою вакуумної ґрунтової трубки з внутрішнім діаметром 58 мм була відібрана колонка донних відкладень на зовнішньому рейді Севастополя (координати: $44^{\circ}36.9'$ північної широти, $33^{\circ}30.2'$ східної довготи, глибина дна 22 м). У лабораторних умовах ця колонка була розрізана на горизонтальні шари товщиною 1 см з використанням поршневого екструдера. Отримані проби донних відкладень були висушені до постійної ваги при температурі $40-50^{\circ}\text{C}$, подрібнені в агатовій ступці і поміщені в пластикові чашки Петрі з внутрішнім діаметром 53 мм для визначення активності ^{137}Cs та ^{40}K за допомогою напівпровідникового гамма-спектрометра ORTEC GMX-10 (США), виконаного на основі кристала надчистого германію. Активність радіонуклідів розраховувалася на суху вагу донних відкладень, з урахуванням вмісту морської солі в поровій воді, концентрація якої визначалася за допомогою гідрологічного зонду згідно з методикою, описаною в роботі [10]. Далі проводилося визначення масової частки літогенної фракції донних відкладень, розрахунок активності ^{137}Cs відносно до цієї фракції і датування донних відкладень у відповідності зі схемою, показаною на фіг. 1. Результати цих досліджень представлені в Таблиці 1 і на Фіг. 2.

Таблица 1

Вертикальний розподіл ^{137}Cs та ^{40}K в донних відкладеннях на зовнішньому рейді Севастополя в 2010 р.

Шар, см	^{137}Cs , Бк·кг ⁻¹	$\pm 1\sigma$	^{40}K , Бк·кг ⁻¹	$\pm 1\sigma$	гК·кг ⁻¹	Літогенна фракція, %	$^{137}\text{Cs}_{\text{LF}}$, Бк·кг ⁻¹
0-1	64.9	1.0	276.6	6.6	9.0	27.4	236.9
1-2	52.2	1.1	313.1	6.6	10.2	32.8	159.2
2-3	52.0	1.2	336.5	7.4	11.0	36.3	143.3
3-4	71.6	1.1	331.2	6.6	10.8	35.5	201.9
4-5	87.5	1.0	250.4	4.5	8.2	23.5	372.2
5-6	81.8	1.2	230.4	4.8	7.5	20.5	398.1
6-7	87.6	2.1	287.6	7.2	9.4	29.0	301.9
7-8	62.3	1.3	263.3	5.5	8.6	25.4	245.2
8-9	49.9	1.0	267.2	5.3	8.7	26.0	192.1
9-10	38.3	1.1	234.0	7.0	7.6	21.1	181.9
10-11	18.0	2.6	192.6	6.0	6.3	14.9	120.6
11-12	31.4	1.9	390.8	11.7	12.8	44.3	70.9
12-13	43.5	1.4	469.7	15.0	15.3	56.0	77.6
13-14	37.1	1.1	433.4	13.4	14.1	50.6	73.2
14-15	38.5	1.1	510.0	14.3	16.6	62.0	62.1
15-16	48.5	1.4	242.0	7.0	7.9	22.2	218.0
16-17	36.7	2.0	367.1	9.9	12.0	40.8	89.9
17-18	34.4	2.1	258.9	7.5	8.4	24.8	138.9
18-19	44.5	2.5	374.1	12.3	12.2	41.8	106.4
19-20	38.7	2.1	387.0	10.8	12.6	43.8	88.4
20-21	42.9	2.5	387.5	13.9	12.6	43.8	97.9

Продовження таблиці 1

21-22	38.8	2.4	283.2	9.9	9.2	28.4	136.9
22-23	39.9	2.6	334.2	13.0	10.9	35.9	111.1
23-24	39.0	2.6	426.6	17.1	13.9	49.6	78.5

Видно, що частка літогенної фракції в досліджених опадах становила в середньому близько 35 % від загальної маси донних відкладень (Табл. 1). Тобто в них переважав біогенний осадковий матеріал, який, як вказано вище, може грати роль своєрідного розріджувача відносно до вмісту ^{137}Cs . Це істотно знижує роздільну здатність профілів вертикального розподілу ^{137}Cs і можливість визначення глибини залягання максимумів його активності в товщі донних відкладень, що добре видно на Фіг. 1. Якщо ж розрахувати вміст ^{137}Cs відносно до масової частки літогенної фракції опаду (Табл. 1), то максимумами активності цього радіонукліду, відповідні до періодів найбільш інтенсивних випробувань ядерної зброї в атмосфері і аварії на Чорнобильській АЕС, стають добре помітними (Фіг. 2). Це дає можливість визначення швидкості опадонакопичення, що склала для поверхневих шарів опадів $0.23 \text{ см} \cdot \text{рік}^{-1}$, а для більш глибоких шарів - $0.33 \text{ см} \cdot \text{рік}^{-1}$. Така відмінність отриманих величин може бути обумовлена будівництвом у 1970-1980-х роках захисного молу на вході в Севастопольську бухту, після чого надходження з неї зважених речовин в акваторію зовнішнього рейду Севастополя суттєво зменшилось [11].

Таким чином, лабораторні дослідження показали, що запропонований спосіб датування морських донних відкладень за допомогою ^{137}Cs та ^{40}K дозволяє істотно усунути ефект розведення біогенної речовини відносно до активності ^{137}Cs в донних опадах та значно поліпшити роздільну здатність профілів його вертикального розподілу ^{137}Cs в товщі морських відкладень і, тим самим, дає можливість визначити їх вік для подальшої геохронологічної реконструкції радіоактивного забруднення морського середовища.

Джерела інформації:

1. Поликарпов Г.Г., Зесенко А.Я., Егоров В.Н., Назаров А.Б. Применение радиоизотопных методов в исследовании продукционных процессов и динамики органического вещества в океане // Морские гидрофизические исследования. - 1976. - Т. 74, №3. - С. 116-124.

2. U.S. GOFS. Sediment trap technology and sampling // U.S. Global Ocean Flux Study. Planning Report №10 of the Working Group on Sediment Trap Technology and Sampling / Eds. G. Knauer, V. Asper. - Woods Hole (USA): WHOI, 1989. - 94 p.

3. Anderson R.F., Schiff S.L., Hesslein R.H. Determining sediment accumulation and mixing rates using ^{210}Pb , ^{137}Cs , and other tracers: problems due to postdepositional mobility and coring artefacts // Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science. - 1987. - № 44. - P. 231-250.

4. 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.

5. Gulin S.B., Aarkrog A., Polikarpov G.G., Nielsen S.P., Egorov V.N. Chronological study of ^{137}Cs input to the Black Sea deep and shelf sediments // Radioprotection. - 1997. - № 32 (C2). - P. 257-262.

6. Comans R.N., Haller M., Preter P.D. Sorption of cesium on illite: Nonequilibrium behavior and reversibility // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1991. No. 55. - P. 433-440.

7. Sawhney B.L. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: A review // Clay Minerals. - 1972. - No. 20. - P. 93-100.

8. Гавшин В.М., Лапухов С...В., Сараев СВ. Геохимия литогенеза в условиях сероводородного заражения (Черное море). - Новосибирск: Наука, 1988. - 194 с.

9. Gulin S.B., Polikarpov G.G., Egorov V.N., Martin J.-M., Korotkov A.A., Stokozov N.A. Radioactive contamination of the north-western Black Sea sediments // Estuarine, Coastal and Shelf Science. - 2001. - Vol. 54, № 3. - P. 541-549.

10. Buesseler K.O., Benitez C.R. Determination of mass accumulation rates and sediment radionuclide inventories in the deep Black Sea // Deep-Sea Research. - 1994. - Vol. 11, № 12. - P. 1605-1615.

11. Павлова Е.В., Овсяный Е.И., Гордина А.Д., Романов А.С., Кемп Р.Б. Современное состояние и тенденции изменения экосистемы Севастопольской бухты // Акватория и берега Севастополя: экосистемные процессы и услуги обществу / Под ред. Е.В. Павловой, Н.В. Шадрина. - Севастополь: ИнБЮМ НАНУ - Аквавита, 1999. - С. 70-94.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб датування морських донних відкладень за допомогою ^{137}Cs та ^{40}K радіоізотопним методом, який **відрізняється** тим, що проводять радіометричне вимірювання вмісту ^{137}Cs та ^{40}K в окремих шарах донних відкладень та визначають вік донних опадів за профілем вертикального розподілу активності ^{137}Cs , розрахованої відносно до маси літогенної фракції осадового матеріалу, яку визначають за вмістом в ньому ^{40}K , і проводять розрахунок активності ^{137}Cs до маси його літогенної фракції за формулою:

$$^{137}\text{Cs}_{\text{LF}} = \frac{^{137}\text{Cs}_{\text{загальний}}}{\text{LF}} \cdot 100 \quad (1)$$

де $^{137}\text{Cs}_{\text{загальний}}$ і $^{137}\text{Cs}_{\text{LF}}$ - вміст цезію-137, Бк·кг⁻¹, відносно до маси всього опаду і його літогенної фракції, відповідно, LF - процентний вміст літогенної речовини, розрахований за рівнянням:

$$\text{LF}(\%) = \left(1 - \frac{\text{Clk}_L \text{K} - \frac{\text{гK}}{\text{кг}}}{\text{Clk}_L \text{K} - \text{Clk}_B \text{K}} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

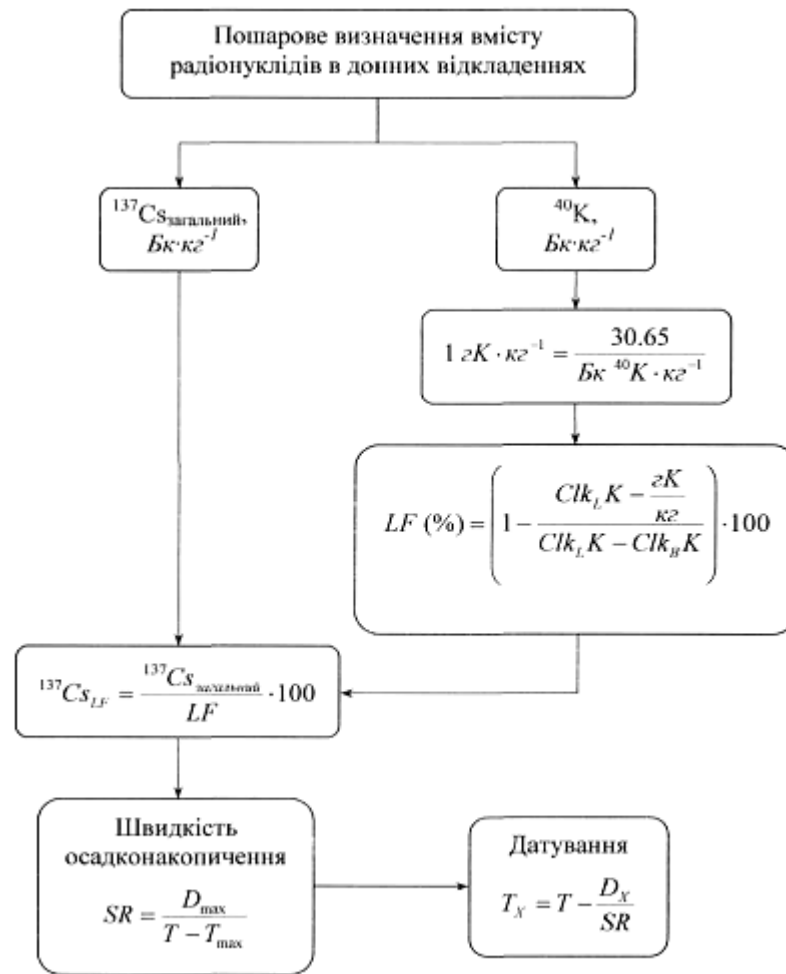
де $\text{Clk}_L \text{K}$ і $\text{Clk}_B \text{K}$ - значення кларків калію в літогенній і біогенній речовині, відповідно, гK - фактичний вміст калію в досліджуваній пробі, визначений за результатами радіометричних вимірювань активності ^{40}K , (1 гK=30,65 Бк ^{40}K), потім виконують побудову профілю вертикального розподілу $^{137}\text{Cs}_{\text{LF}}$ в товщі донних відкладень, визначають глибини залягання максимумів його активності, відповідних до періодів найбільш інтенсивних випробувань ядерної зброї в атмосфері в 1962 р. і аварії на Чорнобильській АЕС в 1986 р., обчислюють швидкість опадонакопичення за формулою:

$$\text{SR} = \frac{D_{\text{max}}}{T - T_{\text{max}}} \quad (3)$$

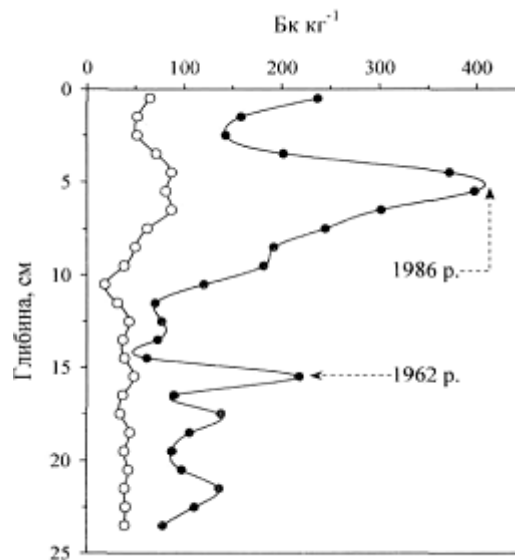
де SR - швидкість накопичення опадів, см·рік⁻¹, D_{max} - глибина залягання максимумів активності $^{137}\text{Cs}_{\text{LF}}$, відповідних до 1986 або 1962 року, см, T - календарний рік відбору колонки донних відкладень, T_{max} - календарні роки найбільшого надходження ^{137}Cs в навколишнє середовище в результаті випробувань ядерної зброї в атмосфері або аварії на Чорнобильській АЕС, розраховують вік окремих шарів донних відкладень за рівнянням:

$$T_x = T - \frac{D_x}{\text{SR}} \quad (4)$$

де T_x - календарний рік накопичення даного шару відкладень, D_x - глибина його залягання, см.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601