

И.Г.Сидоров, С.Б.Гулин

Институт биологии южных морей НАН Украины, г.Севастополь

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ²³⁴Th В МОРСКИХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Описывается метод определения тория-234 в донных отложениях. Отличительной особенностью данного метода является использование в качестве трассера радиохимического выхода природного тория-232.

Ключевые слова: ²³⁴Th, радиотрассеры, седиментация, морская радио-экология.

Одним из способов изучения седиментационных процессов в морских экосистемах, является использование различных природных и антропогенных радионуклидов в качестве трассеров переноса взвешенного вещества и его накопления в донных отложениях [1 – 6]. К их числу относится природный короткоживущий ($T_{1/2} = 24,1$ сут) радионуклид торий-234, образующийся при распаде долгоживущего урана-238 ($T_{1/2} = 4,5$ млрд. лет), и все чаще применяемый в морской экологии для количественной оценки скорости осадконакопления и процессов седиментационного самоочищения морской среды в отношении загрязняющих и эвтрофирующих веществ [1 – 4]. При этом используется способность тория-234 активно накапливаться взвешенным веществом и оседать вместе с ним на дно, нарушая радиоактивное равновесие со своим материнским радионуклидом ²³⁸U, проявляющим в морской среде химическую консервативность и находящимся преимущественно в растворенном состоянии [5, 6]. В результате этого, в поверхностном слое донных отложений может наблюдаться избыток содержания тория-234 (в единицах радиоактивности) по отношению к урану-238, что и является количественной мерой скорости осадконакопления [1, 5].

Сложность определения активности ²³⁴Th в морских отложениях обусловлена тем, что он является бета-излучающим радионуклидом с очень небольшим вкладом сопутствующего гамма-излучения (около 4 и 5 % для γ -квантов с энергией 63,2 и 92,6 кэВ соответственно). Это не позволяет идентифицировать торий-234 методами прямой бета-радиометрии из-за присутствия других природных и техногенных β -излучающих радионуклидов, прежде всего калия-40 и стронция-90. Кроме того, сравнительно небольшой период полураспада тория-234 накладывает существенные ограничения на длительность обработки проб и определяет необходимость применения максимально экспрессных радиоаналитических методов [1 – 5].

В настоящее время для измерения содержания тория-234 в морских осадках применяют два основных метода. В первом способе используется прямое измерение содержания тория-234 в донных осадках по его сопутствующему гамма-излучению [1, 2]. В этом случае не требуется предварительная радиохимическая обработка за исключением сушки и механической гомогенизации измеряемых образцов, что является несомненным преимуществом.

© И.Г.Сидоров, С.Б.Гулин, 2010

ществом данного метода. Однако, из-за низкого выхода γ -квантов тория-234, для измерений используют большие навески донных отложений, что не всегда доступно, например, при анализе содержания тория-234 в тонких слоях геологических кернов. По этой же причине, для достижения приемлемой статистической погрешности определения активности тория-234, гамма-спектрометрические измерения каждой пробы проводят в течение длительного времени, нередко – более одной недели [1]. Это существенно снижает производительность данного способа и ограничивает возможность измерения малоактивных образцов.

Второй способ включает в себя извлечение ^{234}Th смесью сильных кислот, его радиохимическую очистку от сопутствующих элементов с помощью экстракции или ионообменной хроматографии с последующим определением активности тория-234 по его бета-излучению [2]. При этом, для оценки радиохимического выхода тория и его потерь при многостадийной обработке, в исходные пробы донных отложений добавляют известное количество искусственных изотопов тория, например, ^{228}Th , ^{229}Th или ^{230}Th , содержание которых в природной среде пренебрежимо мало. Однако высокая стоимость и малая доступность этих изотопов является основным недостатком данного метода, наряду с длительной процедурой радиохимической обработки проб и значительными потерями тория на разных ее стадиях, что приводит к существенному снижению чувствительности метода.

В связи с этим, целью данного исследования была разработка метода определения содержания тория-234 в морских осадках по его основному бета-излучению с использованием максимально экспрессной радиохимической предобработки.

Методика. Метод основан на выделении тория методом оксалатного осаждения с использованием в качестве трассера радиохимического выхода природного долгоживущего ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ лет) α -излучающего изотопа ^{232}Th , который всегда присутствует в донных осадках наряду с ^{234}Th . Это устраняет необходимость применения дорогостоящих искусственных трассеров и обеспечивает высокую производительность анализа, поскольку избирательное осаждение является, как правило, более экспрессным методом по сравнению с применяемой для этих целей экстракцией и ионообменной хроматографией [1, 2]. Дополнительное повышение эффективности и производительности данного способа достигается использованием жидкостно-сцинтилляционной (ЖС) спектрометрии, которая позволяет одновременно детектировать содержание ^{232}Th и ^{234}Th в одной и той же пробе с максимальной, по сравнению с другими радиометрическими методами, эффективностью регистрации α - и β -излучения. При этом, исходное содержание тория-232 в донных отложениях может быть измерено по гамма-излучению его дочернего радионуклида свинца-212 при обеспечении условия радиоактивного равновесия между ^{232}Th и ^{212}Pb . В отличие от ^{234}Th , свинец-212 имеет значительно более высокий выход γ -квантов (43,5 %), а длительный период полураспада его материнского радионуклида ^{232}Th позволяет проводить γ -спектрометрические измерения без ограничения времени, вплоть до заданного уровня статистической погрешности. Полученные значения исходной активности ^{232}Th в донных отложениях, измеренной по γ -излучению

свинца-212 ($^{232}\text{Th}_{\text{исх}[\gamma]}$, Бк), в сравнении с его активностью, определенной после радиохимической обработки методом ЖС-спектрометрии ($^{232}\text{Th}_{\text{изм}[\alpha]}$, Бк), используются затем для определения радиохимического выхода тория (R) и расчета исходной концентрации тория-234 ($^{234}\text{Th}_{\text{исх}}$, Бк/кг) по формулам:

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

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

где $^{234}\text{Th}_{\text{изм}[\beta]}$ – активность тория-234 в исследуемой пробе (Бк), измеренная по его β -излучению с помощью жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии; m – масса пробы (кг).

Общая схема данного способа представлена на рис.1. Она включает в себя следующие основные стадии:

- 1) сушка, измельчение, гомогенизация проб;
- 2) деление полученного образца на две подпробы для γ -спектрометрического определения исходного содержания ^{232}Th по излучению ^{212}Pb и для радиохимической обработки с последующим ЖС-спектрометрическим анализом активности ^{234}Th и ^{232}Th по их β - и α -излучению соответственно;
- 3) озоление второй подпробы при температуре около 450 °С для удаления органики;
- 4) вскрытие озоленного осадка в кипящей концентрированной соляной кислоте для перевода тория в растворенное состояние;



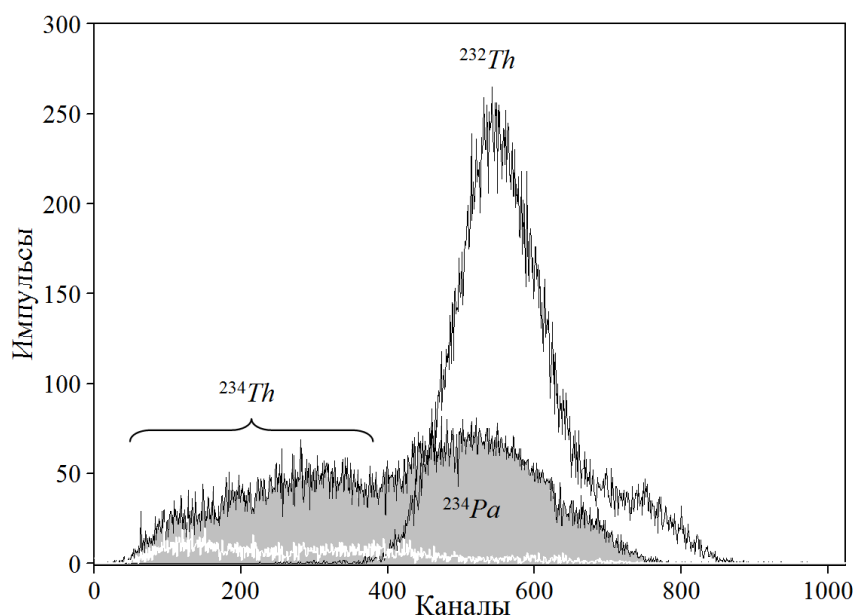
Р и с . 1 . Этапы определения тория-234 в морских донных отложениях.

- 5) отделение остаточной твердой фазы донных отложений фильтрованием через бумажный фильтр;
- 6) оксалатное осаждение тория в фильтрате добавлением насыщенного раствора щавелевой кислоты;
- 7) фильтрование осадка оксалатов тория и сопутствующих элементов через мембранный фильтр с диаметром пор 0,2 мкм;
- 8) прокаливание полученного осадка при температуре около 700 °С для перевода оксалата тория в малорастворимую двуокись, а сопутствующих элементов, прежде всего стронция, – в карбонаты;
- 9) растворение прокаленного осадка в 6М соляной кислоте для растворения карбонатов сопутствующих элементов;
- 10) отделение двуокиси тория фильтрованием полученного раствора через мембранный фильтр с диаметром пор 0,2 мкм;
- 11) промывка фильтров дистиллированной водой от остаточной соляной кислоты;
- 12) определение активности ^{234}Th и ^{232}Th на фильтре с помощью жидкостно-сцинтилляционной α/β -спектрометрии.

В ходе данной радиохимической обработки торий отделяется от сопутствующих природных и техногенных радионуклидов, не образующих осадки оксалатов (^{238}U , ^{40}K , ^{226}Ra , ^{137}Cs), на стадиях (6) и (7). Удаление других примесей, препятствующих ЖС измерениям (например, ^{90}Sr), происходит на стадиях (8) – (10), в результате которых на мембранном фильтре удерживаются частицы ThO_2 , тогда как ^{90}Sr переходит в фильтрат.

Лабораторные испытания предлагаемого способа определения концентрации тория-234 в морских донных отложениях были проведены в отделе радиационной и химической биологии Института биологии южных морей НАН Украины с использованием стандартной пробы донных осадков № IAEA-315, предоставленной МАГАТЭ для международной инеркалибровки измерений природных и техногенных радионуклидов [7, 8]. После сушки, гомогенизации и измельчения эту пробу делили на две части, одну из которых выдерживали 3 недели в герметично закрытом контейнере для накопления дочерних продуктов распада тория-232, в том числе свинца-212, до равновесного состояния. Затем определяли содержание ^{212}Pb с использованием полупроводникового γ -детектора ORTEC GMX-10 (США), выполненного на основе кристалла сверхчистого германия. Вторую часть пробы помещали в стеклянную колбу для радиохимической обработки по схеме, представленной на рис.1.

По окончании обработки, мембранные фильтры с тонкослойным осадком двуокиси тория помещали в 20 мл тефлоновые флаконы для ЖС радиометрии, заливали сцинтилляционной жидкостью *Optiphase-III* (Великобритания) и проводили измерение содержания ^{234}Th и ^{232}Th с использованием жидкостно-сцинтилляционного спектрометра *QUANTULUS-1220* (LKB Wallac, Финляндия), имеющего анализатор формы и длительности импульсов для раздельного детектирования альфа- и бета-частиц. Полученные энергетические спектры β -излучения тория-234, протактиния-234 (являющегося короткоживущим дочерним продуктом распада ^{234}Th) и α -излучения тория-232 представлены на рис.2.



Р и с . 2 . α/β спектр пробы после радиохимической обработки.

Заключение. Измерения активности тория-232, выполненные по излучению свинца-212, показали, что исходное содержание ^{232}Th в исследованной пробе IAEA-315 составило $25,4 \pm 1,3$ Бк/кг сухой массы, что соответствует ее паспортным данным ($25,6 \pm 1,6$ Бк/кг [8]). После радиохимической обработки и измерения активности ^{232}Th по его α -излучению на мембранном фильтре в ЖС-анализаторе была получена величина содержания тория-232, равная $18,9 \pm 0,4$ Бк/кг сухой массы. Отношение этих двух величин, рассчитанное по формуле (1), показало, что радиохимический выход тория в предложенной схеме его выделения достаточно высок и составляет 74,4 %. С использованием данной величины по формуле (2) было определено содержание тория-234, составившее $17,8 \pm 1,4$ Бк/кг сухой массы, что также соответствует паспортным данным пробы IAEA-315 ($17,6 \pm 1,2$ Бк/кг [8]).

Таким образом, лабораторные исследования показали, что предложенная схема радиохимического выделения тория из морских донных отложений в сочетании с жидкостно-сцинтилляционной α/β -спектрометрией имеет высокую эффективность и обеспечивает надежное определение содержания ^{234}Th с использованием природного ^{232}Th в качестве трассера радиохимического выхода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fuller C.C., van Geen A., 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.— v.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.— v.67.— P.308-318.

3. Гулин С.Б. Радиоизотопная геохронологическая реконструкция загрязнения и эвтрофикации Черного моря / Радиоэкологический отклик Черного моря на черновыльскую аварию / Под ред. Г.Г.Поликарпова, 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.– v.49, № 4.– P.319-328.
5. Waples J.T., Benitez-Nelson C., Savoye N., Rutgers van der Loeff M., Baskaran M., Gustafsson Ö. An introduction to the application and future use of ^{234}Th in aquatic systems // Marine Chemistry.– 2006.– v.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 Ö., Masque P., Morris P.J., Orlandini K., Rodriguez y Baena A., Savoye N., Schmidt S., Turnewitsch R., Vöge I., Waples J.T. A review of present techniques and methodological advances in analyzing ^{234}Th in aquatic systems // Marine Chemistry.– 2006.– v.100.– P.190-212.
7. IAEA. Catalogue for reference materials and intercomparison exercises 1998/1999. Analytical Quality Control Services.– Vienna (Austria): IAEA.– 1998.– 64 p.
8. IAEA/MEL/61 Report on the Intercomparison RUN IAEA-315 Ra-dionuclides in marine sediment 1992-1996 / Eds by Ballestra S., Pettersson H., Gastaud J., Parsi P., Vas D. (December 1997). Analytical Quality Control Services.– Vienna (Austria): IAEA, 1998.– 93 p.

Материал поступил в редакцию 12.11.2010 г.