

УДК 543.52

## ОПТИМИЗАЦИЯ ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИРОДНЫХ РАДИОАКТИВНЫХ РЯДОВ ТОРИЯ-232 И УРАНА-238

© 2021 г. Ю. А. Сапожников<sup>a</sup>, А. М. Афиногенов<sup>a</sup>, А. В. Травкина<sup>b, \*</sup>, Л. Д. Сапожникова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет  
Ленинские горы, 1, строение 3, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: a\_travkina@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2020 г.

После доработки 09.07.2020 г.

Принята к публикации 21.07.2020 г.

Ядерно-физические свойства радионуклидов – членов естественных радиоактивных цепочек <sup>232</sup>Th и <sup>238</sup>U существенно различаются, поэтому в ходе прямых гамма-спектрометрических измерений при оценке абсолютных активностей родоначальников этих рядов возникает вопрос о выборе определенных  $\gamma$ -линий для проведения расчетов. В настоящем исследовании развит подход, при котором достоверное значение удельной активности <sup>232</sup>Th и <sup>238</sup>U может быть получено в результате единичного измерения образца с наименьшим отклонением от истинного значения. В качестве модельного образца использовали пробу донного осадка, отобранную во время 66-го рейса научно-исследовательского судна “Академик Мстислав Келдыш” в Карском море (координаты станции: 72°30.4' с.ш., 80°20.4' в.д., глубина 14 м). При обработке результатов из всей совокупности линий, относящихся к природному ряду <sup>232</sup>Th, отбирали только те, квантовый выход которых превышал 2% (с учетом ветвления). При анализе природного ряда <sup>238</sup>U отбирали линии, свободные от помех со стороны нуклидов ряда <sup>232</sup>Th, и с квантовым выходом выше 3%.

**Ключевые слова:** гамма-спектрометрия, природные радиоактивные ряды, средневзвешенная удельная активность.

DOI: 10.31857/S0044450221010126

Гамма-спектрометрия – неdestructивный метод, позволяющий быстро определять удельные активности  $\gamma$ -излучающих радионуклидов в пробах, отобранных в природных средах, таких как донные осадки озер и морей, грунты и т.п., без предварительной химической подготовки. При  $\gamma$ -спектрометрических измерениях таких проб в их спектрах наблюдаются как линии, принадлежащие отдельным радионуклидам с простыми схемами распада (например, природный <sup>40</sup>K или техногенный <sup>137</sup>Cs), так и многочисленные линии радионуклидов природных радиоактивных рядов [1]. В природе существуют три радиоактивные цепочки. В данной работе рассмотрено состояние векового равновесия радионуклидов в двух из них – естественных радиоактивных рядах <sup>232</sup>Th и <sup>238</sup>U.

Цель настоящего исследования – развитие подхода, позволяющего получить достоверное значение удельной активности <sup>232</sup>Th и <sup>238</sup>U в результате однократного измерения единичной пробы с наи-

меньшим отклонением от истинного значения. В особенности это актуально при геохимических исследованиях донных осадков морей и океанов, когда отсутствует возможность отбора параллельных проб в точке с одинаковыми координатами, в частности, из-за дрейфа судна в процессе пробоотбора, а также неэкономичности длительного пребывания судна в одной точке.

Ядерно-физические свойства членов рядов <sup>232</sup>Th и <sup>238</sup>U существенно различаются, поэтому при оценке абсолютных активностей материнских радионуклидов возникает вопрос о выборе определенных  $\gamma$ -линий для расчетов. Обычно большинство из них относятся к продуктам распада <sup>222</sup>Rn (радона) и <sup>220</sup>Rn (торона), при этом выбор конкретных  $\gamma$ -линий не всегда достаточно аргументирован [2–6].

Перед измерением пробы подвергают сушке, измельчению, просеиванию и переносу в подходящие по размерам и геометрической форме сосуда для  $\gamma$ -спектрометрических измерений. Во

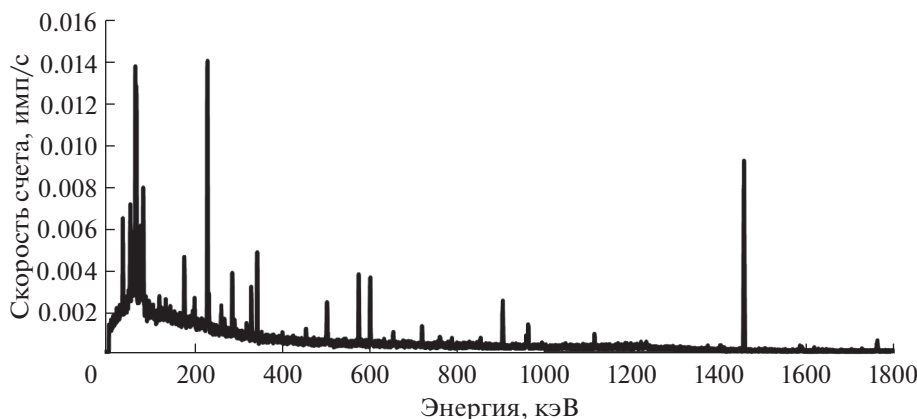


Рис. 1. Аппаратурный гамма-спектр пробы донного осадка со станции № 5346.

время этих процедур возможна потеря части газобразных  $^{222}\text{Rn}$  и  $^{220}\text{Rn}$ , поэтому необходимо время для восстановления состояния радиоактивного равновесия между исходными радионуклидами и членами цепочек распада, выбранными для количественной оценки концентраций радионуклидов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве иллюстративного образца для неструктивных гамма-спектрометрических исследований в данной работе использовали пробу донного осадка, отобранную во время 66-го рейса научно-исследовательского судна «Академик Мстислав Келдыш» в Карском море (станция № 5346, координаты станции:  $72^{\circ}30.4'$  с.ш.,  $80^{\circ}20.4'$  в.д., глубина 14 м).

Для получения  $\gamma$ -спектра применяли прибор с детектором из сверхчистого германия HPGe-3808 фирмы «Canberra Industries» (США) с программным обеспечением Genie PC-2000. Продолжительность измерения составила 72000 с. Аппаратурный  $\gamma$ -спектр данной пробы представлен на рис. 1.

Для расчетов абсолютных активностей радионуклидов ряда  $^{232}\text{Th}$  применяли сертифицированный стандарт ОИСН № 420/51942-1 с паспортным значением удельной активности  $^{232}\text{Th}$  1020 Бк/кг, приготовленный на основе диоксида тория, равномерно распределенного в чешуйках эпоксидной смолы. При обработке спектра исследуемой пробы из всей совокупности гамма-линий радионуклидов, относящихся к природному ряду  $^{232}\text{Th}$ , отбирали только те, квантовый выход которых превышал 2% (с учетом ветвления). Было отобрано 19 линий, представляющих 5 радионуклидов ряда (табл. 1). Использовали ядерно-физические характеристики нуклидов, подготовленные и рекомен-

дованные международным Проектом оценки данных распада (Decay Data Evaluation Project) [7].

Для расчетов абсолютных активностей радионуклидов ряда  $^{238}\text{U}$  в анализируемой пробе применяли стандарт IAEA-447, изготовленный на основе торфяной почвы (moss-soil), с паспортной удельной активностью  $^{238}\text{U}$  22.2 Бк/кг. Из всей совокупности гамма-линий радионуклидов, относящихся к урановому ряду, отбирали линии, свободные от помех со стороны нуклидов ряда  $^{232}\text{Th}$ , и с квантовым выходом выше 3%. Было отобрано 10 линий, относящихся к 3 радионуклидам ряда (Decay Data Evaluation Project) [7] (табл. 2).

В ходе расчетов предполагали, что выбранные радионуклиды, генетически связанные в естественных радиоактивных рядах  $^{232}\text{Th}$  и  $^{238}\text{U}$ , находятся в состоянии, близком к вековому равновесию.

На рис. 2, 3 представлены значения удельных активностей  $^{232}\text{Th}$  и  $^{238}\text{U}$ , рассчитанные по отдельным  $\gamma$ -линиям спектра с соответствующими доверительными интервалами. Толстая сплошная линия на рисунках соответствует удельным активностям материнских радионуклидов, рассчитанным как средневзвешенные по 19 и 10 линиям соответственно (весовой множитель определяется через дисперсии скоростей счета [8]). Пунктирные линии выше и ниже средневзвешенного значения удельной активности — доверительный интервал этого значения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

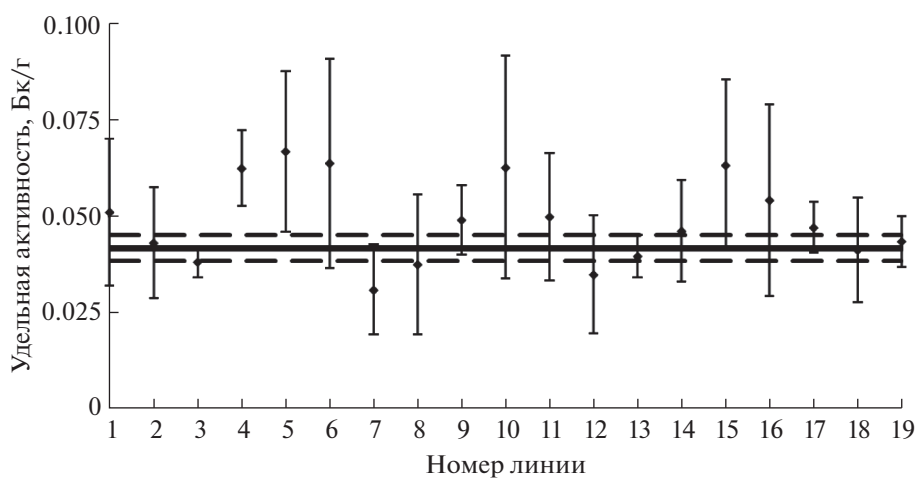
В данной работе результаты измерения  $\gamma$ -спектра исследуемой пробы донного осадка за вычетом фона для каждой отдельной гамма-линии сопоставляли с результатом измерения стандарта той же массы (также за вычетом фона). При таком сопоставлении отпадает необходимость учета квантового выхода и эффективности регистрации  $\gamma$ -квантов для всех значений энергии. Основным

**Таблица 1.** Выбор  $\gamma$ -линий радионуклидов – членов ряда  $^{232}\text{Th}$  в пробе донного осадка со станции № 5346

Номер линии	Нуклид	$E$ , кэВ	Выход (с учетом ветвления)	$A_{\text{уд}}$ , Бк/г	$\pm\Delta_{0.95}$ , Бк/г
1	$^{228}\text{Ac}$	129.1	0.025	0.051	0.019
2	$^{228}\text{Ac}$	209.2	0.040	0.043	0.014
3	$^{212}\text{Pb}$	238.6	0.436	0.038	0.004
4	$^{224}\text{Ra}$	241.0	0.041	0.063	0.010
5	$^{228}\text{Ac}$	270.2	0.036	0.067	0.021
6	$^{208}\text{Tl}$	277.4	0.024	0.064	0.027
7	$^{212}\text{Pb}$	300.1	0.032	0.031	0.012
8	$^{228}\text{Ac}$	328.0	0.030	0.038	0.018
9	$^{228}\text{Ac}$	338.3	0.114	0.049	0.009
10	$^{228}\text{Ac}$	409.4	0.020	0.063	0.029
11	$^{228}\text{Ac}$	463.0	0.045	0.050	0.017
12	$^{208}\text{Tl}$	510.7	0.081	0.035	0.015
13	$^{208}\text{Tl}$	583.2	0.305	0.040	0.005
14	$^{212}\text{Bi}$	727.3	0.067	0.046	0.013
15	$^{228}\text{Ac}$	794.9	0.043	0.063	0.022
16	$^{208}\text{Tl}$	860.5	0.045	0.054	0.025
17	$^{228}\text{Ac}$	911.2	0.262	0.047	0.007
18	$^{228}\text{Ac}$	964.8	0.050	0.041	0.014
19	$^{228}\text{Ac}$	969.0	0.159	0.044	0.007
По всем 19 линиям				0.042	0.003

показателем качества измерений радиоактивности является FOM (factor of merit measurement) – величина, обратно пропорциональная времени, затрачиваемому на измерение препарата с фоном и фона в данных условиях [9].

При выборе общей стратегии измерения большой серии препаратов (в частности, морских донных осадков) возникает вопрос о целесообразности частоте измерений стандартов и фона. Очевидно, что измерение стандарта и фонового

**Рис. 2.** Результаты определения удельной активности  $^{232}\text{Th}$  в пробе донного осадка со станции № 5346 по отдельным  $\gamma$ -линиям спектра и их совокупности.

**Таблица 2.** Выбор  $\gamma$ -линий радионуклидов – членов ряда  $^{238}\text{U}$  в пробе донного осадка со станции № 5346

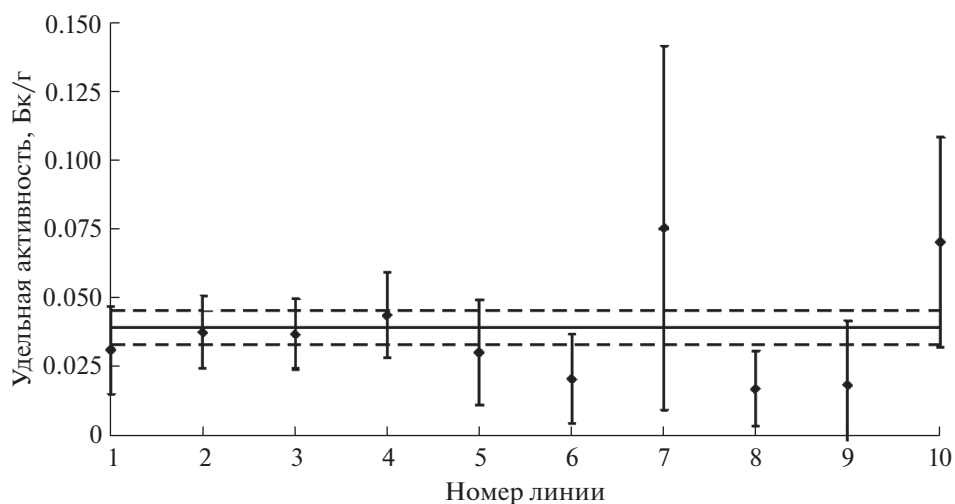
Номер линии	Нуклид	$E$ , кэВ	Выход	$A_{\text{уд}}$ , Бк/г	$\pm \Delta_{0.95}$ , Бк/г
1	$^{226}\text{Ra}$	186.2	0.036	0.032	0.016
2	$^{214}\text{Pb}$	295.2	0.184	0.038	0.013
3	$^{214}\text{Pb}$	351.9	0.356	0.037	0.013
4	$^{214}\text{Bi}$	609.3	0.455	0.044	0.016
5	$^{214}\text{Bi}$	768.4	0.049	0.031	0.019
6	$^{214}\text{Bi}$	934.1	0.031	0.021	0.016
7	$^{214}\text{Bi}$	1120.3	0.149	0.076	0.066
8	$^{214}\text{Bi}$	1238.1	0.058	0.018	0.014
9	$^{214}\text{Bi}$	1377.7	0.040	0.019	0.023
10	$^{214}\text{Bi}$	1764.5	0.153	0.071	0.038
По всем 10 линиям				0.040	0.006

препарата для каждой пробы, масса которой обычно довольно сильно варьируется, потребовало бы слишком больших затрат времени. Чтобы для каждого препарата определенной массы не выполнять измерение стандартного препарата той же массы и фона, весь диапазон измеряемых масс разделили на несколько дискретных значений (например, 40, 60 и 80 г), и массу каждой из измеряемых проб привели к соответствующему дискретному значению. Такая мера может вызвать некоторое увеличение погрешности отдельного измерения, но FOM для всего массива данных улучшится в результате отказа от измерений стандартных и фоновых препаратов случайных

(не дискретных) масс. В этом аспекте оптимальным представляется использование именно ториевого стандарта для обработки гамма-спектров природных образцов. Основные преимущества заключаются, во-первых, в том, что благодаря большому периоду полураспада  $^{232}\text{Th}$  (~14 млрд лет) исходная навеска может быть с высокой точностью определена и разделена на дискретные массы гравиметрически, а во-вторых, одним стандартным препаратом может быть перекрыта большая часть энергетического диапазона измеряемых  $\gamma$ -квантов (92–2614 кэВ). По результатам измерения ториевого стандарта можно построить семейство кривых эффективности регистрации гамма-квантов для широкого спектра радионуклидов, включающих в том числе и членов ряда  $^{238}\text{U}$ , в зависимости от массы стандартного препарата.

В целом подход, при котором равновесную удельную активность радионуклидов в природных семействах  $^{232}\text{Th}$  и  $^{238}\text{U}$ , находящихся в состоянии векового равновесия, рассчитывают как средневзвешенную по основным реперным линиям, является эффективным инструментом гамма-спектрометрических исследований. Таким образом результат, получаемый при однократном измерении спектра во всем доступном диапазоне энергий  $\gamma$ -квантов, приводит к надежному определению удельной активности материнских радионуклидов.

Данный подход можно эффективно применять в геохимических исследованиях донных отложений рек, морей и океанов, в частности, при изучении режимов седиментации молодых осадков, где используется модель расчета скорости осадконакопления по неподдержанному Pb-210. Можно будет более корректно оценить так называемое “равновесное” содержание свинца в каж-

**Рис. 3.** Результаты определения удельной активности  $^{238}\text{U}$  в пробе донного осадка со станции № 5346 по отдельным  $\gamma$ -линиям спектра и их совокупности.

дом горизонте, используя средневзвешенное расчетное значение.

*Обобщение результатов и подготовка к публикации выполнены в рамках государственного задания (тема 0137-2020-0010). Отбор проб и методическая часть работы осуществлялись при поддержке РНФ, проект 19-17-00234.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сапожников Ю.А., Алиев Р.А., Калмыков С.Н. Радиоактивность окружающей среды. Теория и практика. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. С. 286.
2. Нуу N.G., Luyen T.V. A method to determine  $^{238}\text{U}$  activity in environmental soil samples by using 63.3-keV photopeak-gamma HPGe spectrometer // Appl. Radiat. Isot. 2004. V. 61. P. 1419.
3. Нуу N.G., Banh D.Q., An V.X., Loan T.T., Can T.T. Self-absorption correction in determining the  $^{238}\text{U}$  activity in soil samples via 63.3 keV gamma-ray using MCNP5 code // Appl. Radiat. Isot. 2013. V. 71. P. 11.
4. Besuidenhout J. Measuring naturally occurring uranium in soil and minerals analysing the 352 keV gamma-ray peak of  $^{214}\text{Pb}$  using a NaI(Tl) detector // Appl. Radiat. Isot. 2013. V. 80. P. 1.
5. Oddone M., Giordani L., Giacobbo F., Mariani M., Morandi S. Practical consideration regarding high resolution gamma-spectrometry measurements of naturally occurring radioactive samples // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2008. V. 277. P. 579.
6. Nicolici E.K., Rajacic M., Todorovic D., Vidmar T. The first experimental test of the MEFTRAN software on HPGe detector calibration for environmental samples // J. Environ. Radioact. 2016. V. 165. P. 191.
7. Decay Data Evaluation Project. Recommended data. [http://www.nucleide.org/DDEP\\_WG/DDEPdata.htm](http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm) (22.01.2020).
8. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. С. 268.
9. Theodorsson P. Measurement of Weak Radioactivity. Republic of Singapore: World Scientific, 1996. P. 348. <https://doi.org/10.1142/2800>