

**В.В.Гудзенко****Торий-урановые отношения горных пород и спелеотем на основе гамма-спектрометрии высокого разрешения**

Гудзенко В.В. Торий-урановые отношения горных пород и спелеотем на основе гамма-спектрометрии высокого разрешения // Спелеология и карстология, - № 2. – Симферополь. – 2009. – С. 88-91.

Резюме: В сообщении приводятся данные о содержаниях и отношениях некоторых естественных гамма-излучающих радионуклидов в горных породах и спелеотемах Крыма. Ключевые слова: торий, уран, калий-40, гамма-спектрометрия высокого разрешения.

Гудзенко В.В. Торий-уранові відношення гірських порід та спелеотем на основі гамма-спектрометрії високої роздільності // Спелеологія і карстологія, - № 2. – Сімферополь. – 2009. – С. 88-91.

Резюме: У повідомленні наведено дані про про вміст та співвідношення деяких природних гамма-випромінюючих радіонуклідів у гірських породах та спелеотемах Криму. Ключові слова: торій, уран, калій-40, гамма-спектрометрія високої роздільної здатності.

Gudzenko V.V. Thorium-uranium ratios of rocks and speleothems based on the high-resolution gamma-spectrometry // Speleology and Karstology. – N 2. – Simferopol. – 2009. – P. 88-91.

Abstract: Some data concerning abundance and ratios of naturally occurring gamma-irradiating nuclides in the rocks and speleothems of Crimea described.

Key words: Thorium, Uranium, Potassium-40, high-resolution gamma-spectroscopy.

Цель настоящей работы – продемонстрировать возможности γ -спектрометрии высокого разрешения для решения некоторых геолого-экологических задач на примере Крымского региона.

Полупроводниковая γ -спектрометрия - мощный аналитический метод, основанный на определении концентраций радионуклидов по их гамма-излучению. Энергетическое разрешение лучших современных приборов, детекторы которых работают при температуре жидкого азота, достигает 1.2 кЭв по линии 661 кЭв (^{137}Cs), т.е. менее 0.2%. Это позволяет с уверенностью фиксировать не только искусственные γ -излучатели, поступившие в окружающую среду в результате ядерных инцидентов, испытаний вооружений или штатной деятельности предприятий ЯТЦ (Ядерного Топливного Цикла), но и кларковые концентрации ЕРН (Естественных Радионуклидов) в объектах окружающей среды.

Чувствительность определения того или иного гамма-излучателя зависит от выхода (доли при единичном акте распада) его гамма-линий и, в некоторой степени, от их энергии. Эффективность

регистрации гамма лучей максимальна в области энергий около 120 кЭв, уменьшаясь как в сторону уменьшения (круто), так и в сторону увеличения (плавно).

Безусловно, γ -спектрометрия высокого разрешения не позволяет уловить тонкие изотопные эффекты, лежащие в основе изотопных методов датирования натечных образований пещер (спелеотем), но в то же время метод обладает огромным преимуществом перед остальными, т.к. не требует радиохимической обработки образцов. Изотопные отношения и, иногда, концентрации могут быть определены в раздробленных и гомогенизированных пробах, а в отдельных случаях – даже в штуфах.

Рассмотрим возможности метода при определении торий-урановых отношений. Отношение концентраций элементов тория и урана является важным геохимическим показателем. Природная смесь изотопов тория представлена ядрами с массовыми числами 234, 232, 231, 230, 228 и 227, присутствующими во всех естественных рядах распада. Ряд тория представлен родоначальником ^{232}Th ($T_{1/2} = 10^{10}$ лет) и ^{228}Th ($T_{1/2} = 1.9$ года). Ряд урана представлен ^{234}Th ($T_{1/2} = 24.1$ дня) и ^{230}Th ($T_{1/2} = 8 \times 10^4$ лет). Ряд актиноурана представлен ^{231}Th ($T_{1/2} = 25.6$ часа) и ^{227}Th ($T_{1/2} = 18.7$ дня). Совершенно очевидно, что массовая концентрация тория определяется изотопом ^{232}Th , на пять с половиной порядков превосходящим

Таблица 1

Уран и торий в осадочных породах

Группы и типы пород	Уран, 10 ⁻⁴ %	Торий, 10 ⁻⁴ %	Торий/Уран
Карбонатные			
Известняки	1.6	1.8	1.1
Мергели	2.8	2.5	0.9
Доломиты	3.7	2.8	0.8
Битуминозные известняки	7.8	11.9	1.5
Соленосные			
Ангидриты	1.0	1.0	1.0
Каменная соль	0.9	1.0	1.1

по продолжительности жизни изотоп ²³⁰Th. Остальные изотопы присутствуют в природной смеси в пренебрежимо малых массовых концентрациях. Отличительной особенностью ряда тория является отсутствие в нем долгоживущих продуктов распада. Поэтому в природных условиях продукты распада ²³²Th практически всегда пребывают в динамическом равновесии, т. е. их удельные активности равны между собой. Поэтому можно утверждать, что, например активность ²¹²Pb, одна из γ -линий которого обладает наибольшим выходом (44.6%) среди продуктов распада тория, будет совпадать с активностью ²²⁸Ac (26.35%) и, соответственно, активностью родоначальника ряда. Иными словами, по линиям ²¹²Pb и ²²⁸Ac с достаточной точностью может быть определена удельная активность, а, следовательно, и массовая концентрация тория.

Естественная смесь изотопов урана представлена тремя нуклидами с массовыми числами 238, 235 и 234. Первый и последний – родоначальник и третий по счету продукт распада ряда урана, имеющие периоды полураспада, соответственно $4,49 \times 10^9$ и $2,48 \times 10^5$ лет. Изотоп ²³⁵U, с периодом полураспада $7,13 \times 10^8$ лет, является родоначальником ряда актиноурана. В отличие от ряда тория, геохимическая история продуктов распада которого определяется поведением родоначальника, все три изотопа урана способны иметь собственную геохимическую историю в силу достаточно большой продолжительности жизни. Поэтому состояние равновесия в ряду урана в природных объектах – скорее исключение, чем правило. Родоначальник ряда – ²³⁸U, являясь α -излучателем, не имеет жестких γ -линий, по которым он мог бы быть определен на гамма-спектрометре высокого разрешения. Однако два его ближайших продукта распада – ²³⁴Th и ^{234m}Pa, – имеют гамма-линии, по которым могут быть вычислены их активности. Справедливости ради следует отметить, что выход самых интенсивных из них не превышает 1%, т.е. чувствительность определения урана по этим нуклидам заметно уступает чувствительности определения тория. Гораздо лучше определяется гамма-спектрометрически ²³⁵U, хотя доля последнего в естественной смеси изотопов по числу атомов равна всего 0.7196%. Он обладает по меньшей мере тремя приемлемыми аналитическими линиями с выходами от 4.7 до 54%. Используя отношение удельных активностей изотопов 238 и 235 в природных образованиях, равное

приблизительно 21.5, по активности ²³⁵U можно рассчитать активность, и, соответственно, массу ²³⁸U. Этот способ хоть и превосходит по чувствительности прямые определения по ²³⁴Th и ^{234m}Pa, всё же уступает чувствительности определения тория.

С высокой точностью может быть определена удельная активность ⁴⁰K, продуктов распада радона ²¹⁴Pb и ²¹⁴Bi, космогенного ⁷Be, техногенного ¹³⁷Cs, изотопов европия и прочих. При достаточно высоких удельных активностях исследуемых объектов γ -спектрометрия высокого разрешения позволяет определять ²¹⁰Pb и ²²⁷Th.

Чувствительность определения того или иного нуклида непосредственно зависит от геометрии измерений и экспозиции. Максимальная чувствительность достигается при измерениях в сосудах Маринелли объемом 1 дм³ однако, для решения отдельных задач, может оказаться достаточно приемлемой геометрия “дента” – пластмассовая коробочка от зубного порошка объемом 0.11 дм³.

Объект изучения карстологии, как правило, экзогенные образования. Каждому типу осадочных пород присущи определенные концентрации и отношения тория и урана. В таблице 1, заимствованной из (Титаева, 1992), приведены средние концентрации урана и тория в осадочных породах земной коры, в принципе подверженных карстообразованию.

Отметим, что в магматических, метаморфических породах и продуктах их разрушения, как концентрации, так и торий-урановые отношения гораздо выше приведенных в таблице.

В 2006-2007 гг. нами были выполнены определения торий-урановых отношений для нескольких образцов известняков и спелеотем. Большая часть образцов любезно предоставлена Ю.А.Полкановым. Образцы сталактитов (2 и 4) и настенных образований (1 и 3) пещер Крыма любезно предоставлены Т.А.Голиковой. Описания отбирившихся проб и результаты гамма-спектрометрических измерений образцов на одноплатном спектрометре высокого разрешения СЭГ-55 с детектором ДГЛК-80 представлены в таблицах 2 и 3.

Как упоминалось выше, погрешности гамма-спектрометрического определения концентраций урана достаточно велики. Приемлемые погрешности могут быть получены в результате суточных и более экспозиций больших (1.5-2.0 кг) проб, помещенных в сосуды Маринелли. Поэтому погрешность оценок торий-урановых отношений зачастую превышала 100%, особенно при измерениях штучных проб сталактитов и настенных образований. В ряде случаев, при измерениях в геометриях, отличных от прокалиброванных, абсолютные содержания урана и тория оценить невозможно. Однако их отношения могут быть посчитаны.

Максимальные торий-урановые отношения отмечены в почвах и глинистых образованиях внутри

Таблица 2

Материалы для гамма-спектрометрических измерений высокого разрешения

№№ проб		Характер пробы и место отбора	Дата отбора	Примечание
ИГН	ИМП			
1642	-	Грунт у пещеры Мраморная	12.04.06	Интервал 0-3см
1654	3	То же	То же	Интервал 0-10 см
1655	4	- « -	- « -	Интервал 40-50 см
1654а	-	Выветрелый известняк, собранный при просеивании из проб 1642, 3 и 4	- « -	
1656	5	Красноцветы из пещеры Мраморная, тонкая фракция		Отмучены
-	6	Известняк коренной у пещеры Мраморная	26.04.06	
-	7	Выветрелый известняк там же	24.04.06	
-	8	Рифовый известняк из мраморного карьера	24.04.06	
-	Коп 1	Заполнитель трещины в известняке у подножья Кале	06.05.06	
-	Коп 2	Вмещающий известняк у подножья Кале	06.05.06	
-	Аш 1	Глинка трения из тектонической трещины в известн.	07.06	
1674	-	Сталактит с острова Крит	09.05	
Гол 1-4	-	Кораллоподобные образования со стен пещер (1и 3) и сталактиты (2 и4)	1967-71	В шуфлах
-	АмЧ	Чатырдаг. Песчано-гравийная суглинистая порода	15.11.06	Издроблено
-	АмЧ-1	То же, песчано-глинистая часть	15.11.06	Отмучено

Таблица 3

ЕРН в породах и спелеотемах, Бк/кг

№проб	⁴⁰ K	²³⁵ U	²³⁸ U (по ²³⁵ U)	²³⁴ Th	^{234m} Pa	²³² Th	Th/U массовое
1642	485±136	3 ± 1	64 ± 22	62 ± 25	нпо	29 ± 3	1.35±0.60
1654 (3)	328 ± 52	6 ± 1	128 ± 22	53 ± 21	-	37 ± 4	0.87±0.24
1655 (4)	428 ± 47	6 ± 1	128 ± 22	-	-	49 ± 5	1.04±0.30
1656 (5)	469 ± 46	5.5±1.6	118 ± 34	93 ± 72	-	-	-
1654а	нпо	2.2±1.6	47 ± 34	32 ± 7	82 ± 21	2.0 ± 0.3	0.19±0.07
6	21 ± 10	3.4±0.5	73 ± 11	44 ± 6	123±26	0.9 ± 0.3	0.07±0.02
7	17 ± 13	1.5±0.2	32 ± 4	16 ± 8	-	3.8 ± 0.4	0.11±0.05
8	55 ± 11	0.6±0.2	13 ± 4	90 ± 27	-	25 ± 5	0.80±0.42
Коп 1	352 ± 49	7.7±1.4	165 ± 27	48 ± 12	139± 40	25 ± 3	0.82±0.42
Коп 2	56 ± 13	2.6±0.3	56 ± 6	50 ± 12	55 ± 14	4.4±0.7	0.22±0.05
Аш1	411±45	3.1±0.5	67 ± 11	-	-	-	1.12±0.35
1674	нпо	0.53±0.26	11 ± 6	-	-	-	1.11±1.72
Гол 1	нпо	1.5±0.6	32 ± 13	85 ± 19	-	-	0.58± 0.51
Гол 2	нпо	5.5±08	118 ± 18	-	-	-	0.02± 0.05
Гол 4	60 ± 77	2.2±0.9	47 ± 19	24 ± 15	-	16 ± 2	0.08±0.08
АмЧ	94 ± 15	1.2±0.4	27 ± 7	53 ± 14	98 ± 35	15 ± 2	2.13±1.00
АмЧ-1	268 ± 34	2.6±0.6	51 ± 11	99 ± 15	-	42 ± 5	1.36±0.52

пещер. Абсолютные значения их близки к единице, что соответствует литературным данным для известняков. Собственно известняки отличаются заметными колебаниями этого отношения - от 0.07 для коренного

известняка в пещере «Мраморная» до 0.8 для рифового известняка из мраморного карьера в районе Аяна.

Почти во всех образцах удавалось оценить с приемлемыми погрешностями концентрации ⁴⁰K.

Перспективы этого нуклида при исследованиях пещерных образований представляются достаточно высокими. Так наивысшими концентрациями (до 485 Бк/кг) этого нуклида отличаются образцы почвы, отобранные в районе пещеры «Мраморная», красноцветные образования из нижних этажей пещеры, глина трения (?) из тектонической трещины в известняках и отмученная часть пробы песчано-гравийной суглинистой породы. В то же время известняки отличаются весьма низкими концентрациями ^{40}K .

Помимо образцов, описанных выше, нами были исследованы карбонатные корочки, сформировавшиеся на месте деятельности «черного курильщика» в Черном море. Материал был любезно предоставлен Г.Н. Орловским. Отношение Th/U в этих образованиях оказалось равным ~ 0.09 . Более точным определением помешал недостаток материала.

ВЫВОДЫ

1. С помощью гамма-спектрометрии высокого разрешения могут быть простыми средствами решены некоторые геологические задачи. В частности вскоре после Чернобыльской аварии исследовались выпадения ^{137}Cs в районе пещеры «Мраморная» и содержания этого нуклида в некоторых пещерных образованиях (Климчук, Гудзенко, 1994).

2. Накопление урана в рыхлых образованиях достаточно характерно для аридных районов. Вместе с тем в известняках, гораздо более стерильных по урану, чем покровные отложения, обнаруживаются чрезвычайно низкие концентрации тория. Зафиксированные по отдельным образцам отношения Th/U почти на порядок ниже известных из литературы.

3. Различия между торий-урановыми отношениями сталактитов и настенных образований пещер могут свидетельствовать об их различном генезисе - за счет текущих вод в первом случае и аэрозолей - во втором.

4. Вариации этого отношения в известняках возможно также связаны с различиями в их генезисе (биогенные, хемогенные и пр.).

ЛИТЕРАТУРА

Титаева Н.А. Ядерная геохимия. – МГУ, 1992. – 272 с.

Климчук А.Б., Гудзенко В.В. Радиоцезий в карстовой системе: пещера «Мраморная» в Крыму // Вопросы физической спелеологии. – М.: МФТИ, ИКИС, 1994. – С. 76-88.