

ГАММА-СПЕКТРОМЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЇ ДЕЯКИХ НУКЛІДІВ ЗАКАРПАТСЬКИМИ КЛИНОПТИЛОЛІТАМИ В КВАЗИДИНАМІЧНОМУ РЕЖИМІ

М.М. Стець¹, М.В. Стець¹, В.Т. Маслюк¹, О.О. Бриков²

¹Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017, Україна

²Ужгородський національний університет, вул. Підгірна 46, Ужгород, м. Ужгород, 88000, Україна

Виконано експеримент та три серії гамма-спектрометричних вимірювань (одразу після контакту, через місяць та через рік) для дослідження сорбції із розчину азотнокислого уранілу закарпатськими цеолітами (клинотилолітами Сокирицького родовища) в квазидинамічному режимі (як часовій впорядкованій послідовності десяти статичних контактів “розчин+цеоліт”). Встановлено різний характер сорбції Th-234, Ra-234m, U-235, що вказує на хроматографічні властивості клинотилолітів в досліджуваному режимі.

Вступ.

Як відомо, торій Th, уран U, нептуній Np є родоначальниками радіоактивних сімейств (рядів), в яких також знаходяться інші ізотопи Th і U [1]:

в сімействі Th232 (період напіврозпаду $T_{1/2}=1,405 \cdot 10^{10}$ років) знаходиться Th228 ($T_{1/2}=1,913$ року);

в сімействі U235 ($T_{1/2}=6,85 \cdot 10^8$ років) знаходяться Th231 ($T_{1/2}=25,52$ год.) та Th227 ($T_{1/2}=18,7176$ діб);

в сімействі U238 ($T_{1/2}=4,468 \cdot 10^9$ років) знаходяться Th234 ($T_{1/2}=24,1$ діб) та U234 ($T_{1/2}=2,445 \cdot 10^5$ років);

в сімействі Np237 ($T_{1/2}=2,14 \cdot 10^5$ років) знаходиться U237 ($T_{1/2}=1,59 \cdot 10^5$ років).

Ізотопи U, Th, “генетично” пов’язані своїм походженням, є компонентами хімічного складу доквілля. З іншого боку, вони є хімічними елементами, тобто мають індивідуальні властивості. Крім цього, вони є компонентами ядерного палива, котре так, чи інакше, може потрапити (та і потрапляє) в доквілля. Індивідуальність хімічних властивостей цих нуклідів призводить до звільнення певної їх кількості із стартового середовища, що в свою чергу, призводить до порушення

радіоактивної рівноваги. Дослідження динаміки вмісту ізотопів U і Th є необхідним, тому, що дає інформацію про порушення та відновлення цієї рівноваги в різних геологічних та біологічних об’єктах, коли інколи невідомим є навіть сам факт порушення цієї рівноваги. Відношення U238/U234 та Th232/Th238 є геохімічними індикаторами сейсмічної активності.

Експериментальна частина.

Непоганою і доступною матрицею для моделювання і подальшого дослідження вказаних проблем є цеоліти, до яких належать закарпатські клинотилоліти Сокирицького родовища (хімічна формула $(K_2, Na_2, Ca)[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$. [3]). Сорбція розчинів U (азотнокислий ураніл + дистильована вода) клинотилолітами (далі будемо користуватися терміном “цеоліт”) в статичному режимі з використанням напівпровідникової гамма – спектрометрії розглянута в [4–7]. Зараз ми розглянемо експеримент, виконаний в т.з. квазидинамічному режимі, використовуючи позначення розчинів та цеолітів, прийняті в [4–7]. Розчин U (УРД3: відносна концентрація $A=1,15$; $pH=6$; стартова маса розчину –

196,3 г) знаходився в контакті “цеоліт+розчин” (номер контакту НК=1) з зразком цеоліта (Ц1); після чого здійснювалось елюювання, відбір зразків розчину (УР3.1П), зразків цеоліта після контакту (УЦ3.1П), зважування зразків. Розчин після першого контакту вступав в наступний контакт (НК=2) із зразком Ц2, і т.д.. Кінцева маса розчину 53,3 г. Загалом було отримано 11 зразків УР (УР3.0, УР3.1П, ... УР3.1.10П) та 10 зразків Ц (УЦ3.1.П, ... УЦ3.1.10П), часову, впорядковану послідовність яких:

УР3.0 + УЦ3.1П; УР3.1+УЦ3.2П; - ...

НК=1 НК=2

в певній мірі можна розглядати, як модель динамічного режиму (рідинної хрома-тографії). Співвідношення R “маса розчину/маса цеоліту” становило, відповідно, для кожного НК: 19,63 (НК=1); 18,02 (НК=2); 17,6 (НК=3); 15,08 (НК=4); 13,66 (НК=5); 12,07 (НК=6); 10,66 (НК=7); 9,28 (НК=8); 8,1 (НК=9); 5,67 (НК=10). Маса кожного зразка Ц до контакту – 10 г; тривалість кожного контакту –1 год;

Гамма-спектрометрія зразків. В якості приладу для вимірювання радіоактивності використовувався гамма-спектрометричний комплекс, який складався з напівпровідникового Ge(Li) детектора ДГДК-100В та спектрометра SBS-40. Гамма-активні нукліди вимірювались детектором; спектрометр котрий крім аналізаторних функцій (виміру апаратурних гамма-спектрів (АГС)), здійснює обробку цих спектрів: пошук та ідентифікацію піків повного поглинання, ліній гамма-активних нуклідів та власне гамма-активних нуклідів (ГАН) [2].

На основі аналізу даних обробки отриманих АГС зразків цеолітів до і після контакту з радіоактивним розчином, зразків цих розчинів до і після контакту з цеолітом, в якості аналітичних ГАН були вибрані Th234(період напіврозпаду $T_{1/2}=24,1$ діб; енергія аналітичної лінії $E=93$ KeV(93,38+92,8, KeV)), Ra234m (1,17 хв., 1001,03 KeV), як представники

ряду U238; U235 ($7,04 \cdot 10^8$ р.; 185,7 KeV), як представник ряду U235[1].

Загалом було виконано 3 серії вимірювань: С1-серія вимірювань безпосередньо після процедур контакту; С2 – серія вимірювань через 37 днів після процедур контакту; С3–серія вимірювань через 440 днів після процедур контакту

У програмі обробки АГС [2] передбачено розрахунок інтенсивності піків гамма активних нуклідів, тобто $I=\Delta S/T$, де T –реальна, або “жива” тривалість виміру, а ΔS – площа піка .

На основі розрахунків цих значень інтенсивності, було проведено розрахунки відносної питомої активності ($A_{відн}$), яка дорівнює:

$A_{відн}(ЦП)=I/(M(ЦП)-M(ЦД))$; розмірність $A_{відн}$. – $имп./с \cdot г$;

та коефіцієнту концентрування KK :

$KK=A_{відн}(ЦП)/A_{відн}(РД)$; де M –маса зразка (ЦД) – цеоліт до контакту; (ЦП) – цеоліт після контакту; (РД)–розчин до контакту.

Визначена для конкретного ГАН відносна питома активність $A_{відн}$ характеризує сорбційну здатність цеоліта, а коефіцієнт концентрування KK є кількісною характеристикою його концентруючої здатності. Значення $A_{відн}$ та KK було розраховано для кожної аналітичної лінії ГАН (див. вище).

Аналіз отриманих результатів.

Висновки. Похибки.

Результати гамма – спектрометричного дослідження сорбції Th234, Ra 234m, та U235 для серій С1,С2, С3 приведено на рис. 1–8. Завважимо, що на всіх рисунках вісь абсцис – номери НК контактів (ординальна шкала).

Якщо характер значень відносних питомих активностей $A_{відн}$. для номерів контакту НК для U235 (рис.4 – серії С1,С2,С3) суттєво не змінюється (розкид точок обумовлений неточністю позиціонування зразків на детекторі, статистикою відліків, тощо), то для Th234 (рис. 1,2) ситуація більш цікава. Різке зменшення $A_{відн}$. (~10) від НК=1 до НК=3 (для серії С1) є результатом ефективної сорбції цього ГАН на перших

стадіях динамічного режиму. Значення $A_{\text{відн.}}$ для подальших серій С2, С3 відтілюють факт розпаду Th234. В той же час для НК=3,4,... характер значень $A_{\text{відн.}}$ інший. Якщо в серії С1 відбувається поступове, (але немонотонне) зменшення $A_{\text{відн.}}$ із збільшенням НК (йде зменшення кількості ядер Th234 в розчині УР, що зрозуміло), то для серій С2, С3 відбувається процес збільшення значень $A_{\text{відн.}}$, причому $A_{\text{відн.}}(C1) < A_{\text{відн.}} C2 < A_{\text{відн.}} C3$. Це є результатом накопичення Th234 внаслідок розпаду U238. Це спостерігається і на рис. 5, де приведені значення $A_{\text{відн.}}$ для Th234 (серії С1, С2 (частково), С3) та для U235 (серія С1). Така ж закономірність спостерігається і для Ra234m (рис. 3), який накопичується внаслідок розпаду Th234. Таким чином під час контакту відбувається ефективна сорбція Th та Ra234m; значення $A_{\text{відн.}}$ відповідають у більшій мірі саме цим нуклідам; в подальших серіях С2, С3, тобто через 37 та через 440 діб, значення $A_{\text{відн.}}$ відповідають, у більшій мірі, U238. Відмітимо, що зменшення $A_{\text{відн.}}$ Th234 та Ra234m корелює із збільшенням $A_{\text{відн.}}$ U235. Така кореляція на наш погляд, відтілює певну конкуренцію сорбцій цих нуклідів.

В нашій квазидинамічній схемі контакту “розчин+цеоліт” , як вказано вище значення R зменшується. Згідно [7, рис. 9,10], це призводить до певного зменшення коефіцієнтів концентрування КК для Th234, та не змінює суттєво значень КК для U235. З іншого боку зменшення концентрації Th234 в розчині УР (це спостерігається на рис. 5) та стабільність концентрації U235, повинна призводити до збільшення КК (див. рис.5,6 [7]) для Th234, та в меншій степені, для U235. На рис. 6,7,8 приведено значення КК Th234 (серії С1, С3), КК Ra234m (серії С1 (частково), С3) та КК U235 (серії С1, С3), відповідно. Отримані результати узгоджуються з результатами, приведеними в [7].

Ми вже вказували вище на немонотонну (“пилоподібну”) поведінку значень $A_{\text{відн.}}$, та в певній мірі значень

КК, для більших значень НК. “Пилоподібний” характер залежностей можна в певній мірі пояснити відмінностями в процедурах контакту, елюювання, зважування, вимірів. Однак, на наш погляд, немонотонність має і інше можливе значення. Ми вже відмічали факт певної конкуренції між процесами сорбції Th234, Ra234m, з одного, та U235, з іншого боку, що підтверджується експериментально, зокрема значеннями КК, приведеними на рис. 6,7,8. Однак не виключено, що в цій конкуренції беруть участь ще один (або декілька) компонентів, які не реєструються гамма – спектрометрично, однак впливають на співвідношення концентрацій в розчині та цеоліті під час контакту. Сильна сорбція компонента 1 на перших стадіях призводить до зменшення його концентрації в розчині після контакту; таким чином стає можливою більш ефективною сорбція компонента 2, і т.д. Цей механізм є одним із механізмів хроматографії. Таким чином, відмічені особливості поведінки значень $A_{\text{відн.}}$ та КК відтілюють хроматографічні властивості (для Th234, Ra234m, та U235) досліджуваних клиноптилолітів.

Похибки. Вище ми вже вказували на джерела похибок. Повторні виміри дозволяють зробити оцінку всіх можливих факторів на рівні 10-20% розкиду значень. Ця величина похибок, в основному, співпадає з значенням похибок, котрі визначає програма обробки АГС SBS-40, і які є статистичної природи. Для досліджень процесів сорбції на даному етапі (коли ефекти можуть змінюватися в рази, а то і в перші порядки) цього рівня точності експерименту достатньо. Однак для вирішення інших проблем, таких, як визначення відношення U238/U235, точність експерименту повинна бути підвищена принаймні в 10 – 100 разів. Всі наші тлумачення результатів ґрунтувались на гіпотезі, що це відношення є константа. Однак ця гіпотеза потребує подальшої перевірки.

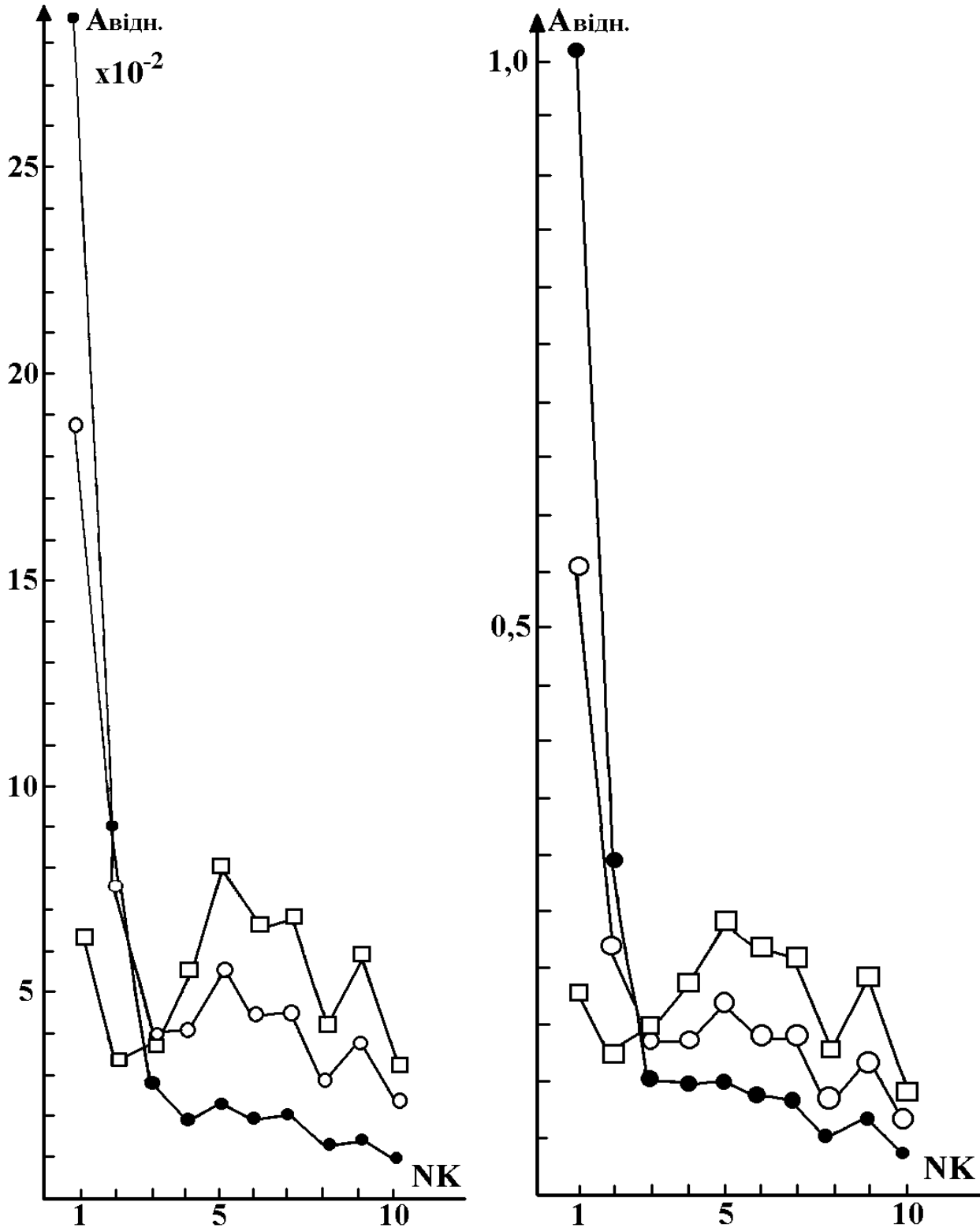


Рис.1 (зліва). Значення відносних питомих активностей $A_{\text{відн.}}$ Th234 (63KeV) в цеоліті для номерів НК (часової впорядкованої послідовності статичних контактів “розчин+цеоліт”).

Рис.2 (справа) Значення відносних питомих активностей $A_{\text{відн.}}$ Th234 (93KeV) в цеоліті для номерів НК.

Позначення: ● - серія С1 (одразу після контакту); ○ - серія С2 (через 37 днів після контакту);
 - серія С3 (через 440 діб після контакту); розмірність $A_{\text{відн.}}$ - імп./с• г.

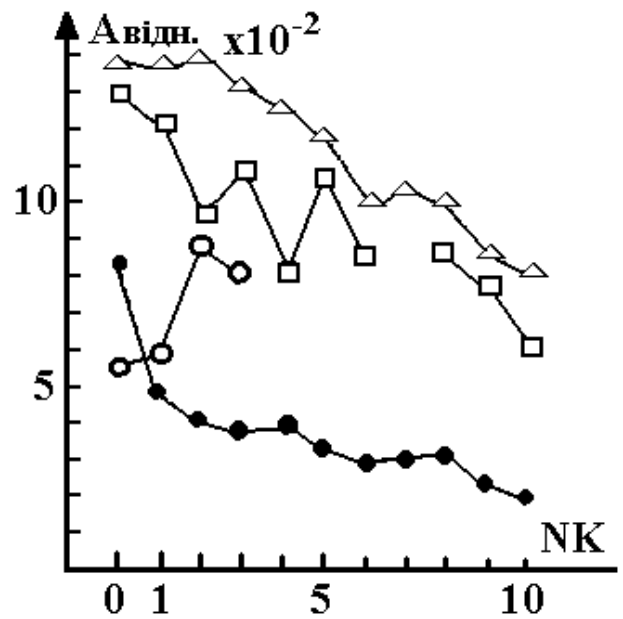
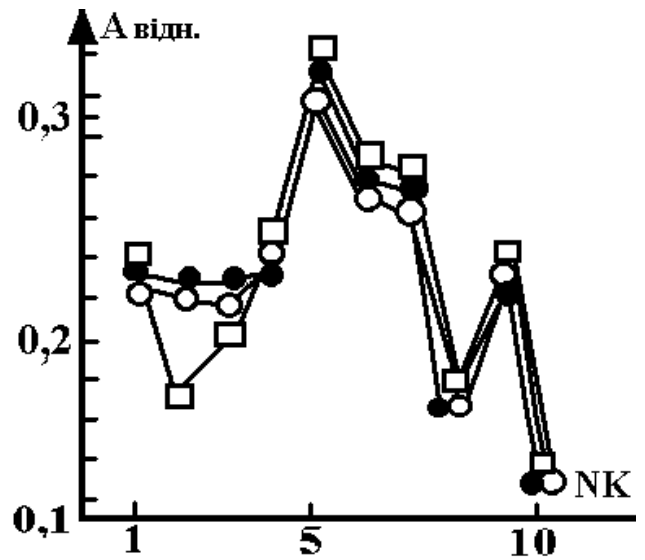
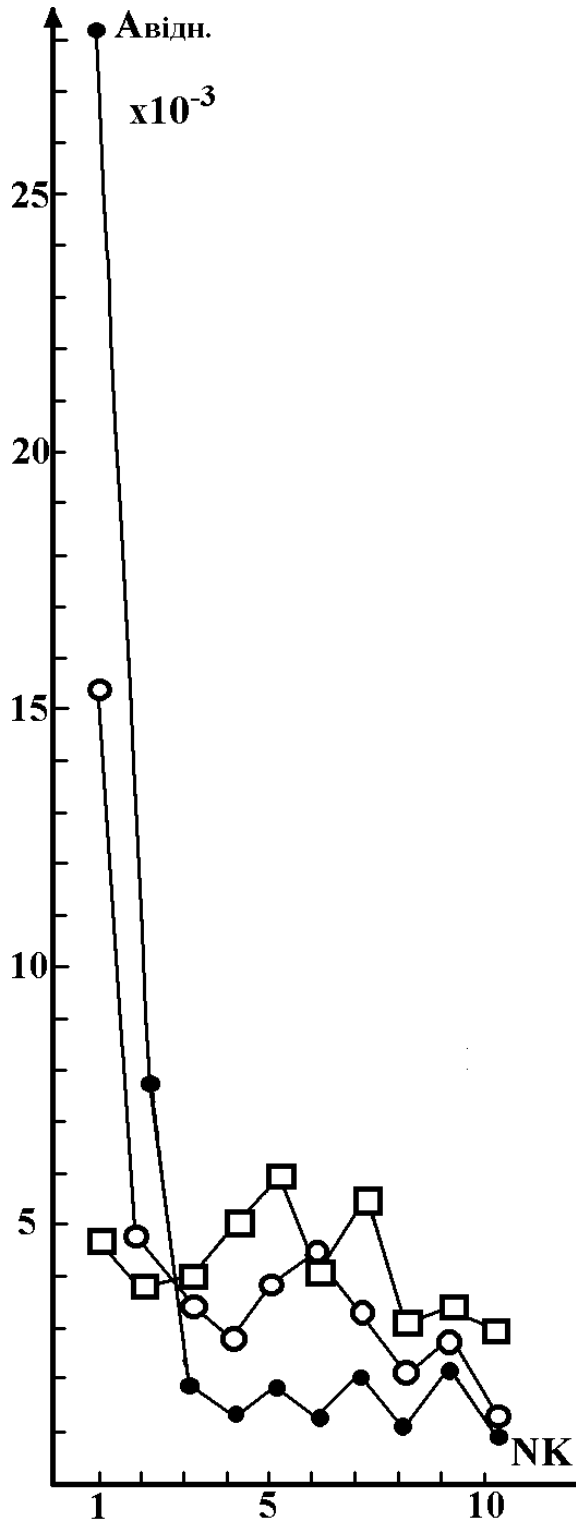


Рис.3(зліва). Значення відносних питомих активностей $A_{\text{відн.}}$ $\text{Ra}^{234\text{m}}$ (1001 KeV) в цеоліті для номерів НК.

Рис.4(справа вверху). Значення відносних питомих активностей $A_{\text{відн.}}$ U^{235} (185 KeV) в цеоліті для номерів НК.

Рис.5(справа внизу). Значення відносних питомих активностей $A_{\text{відн.}}$ Th^{234} (93KeV) та U^{235} (позн. Δ ; 185 KeV) в розчині для номерів НК.

Позначення: \bullet, Δ - серії С1 (одразу після контакту); \circ – серія С2 (через 37 днів після контакту); - серія С3 (через 440 діб після контакту).

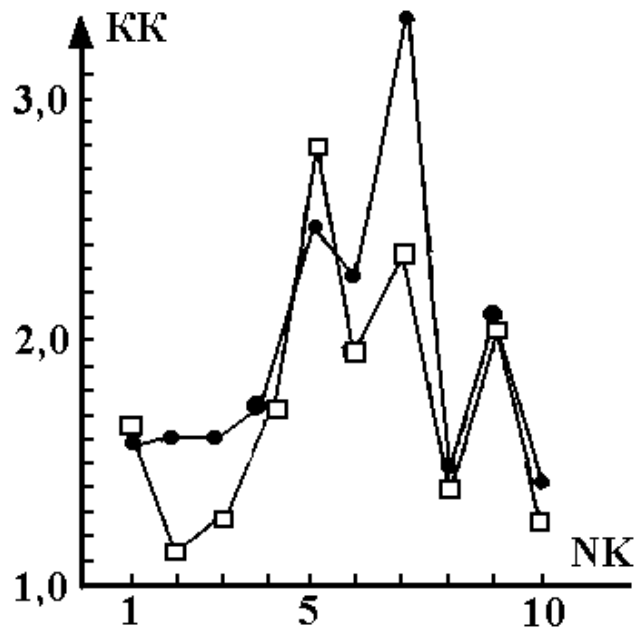
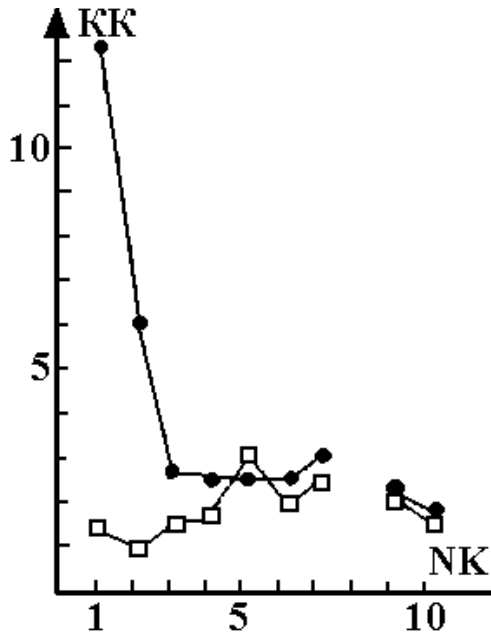


Рис.6 (зліва). Значення коефіцієнтів концентрування КК Th234 (93KeV) в цеоліті для номерів НК.

Рис.7 (справа). Значення коефіцієнтів концентрування КК Ra234m (1001 KeV) в цеоліті для номерів НК.

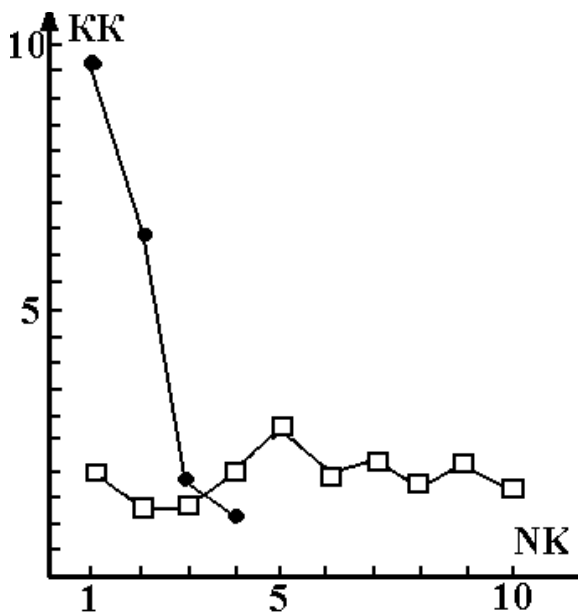


Рис.8 Значення коефіцієнтів концентрування КК U235 (185 KeV) в цеоліті для номерів НК.

Позначення:

- - серія С1 (одразу після контакту);
- серія С3 (через 440 діб після контакту).

Література:

1. R.B. Firestone, V.S. Shirley (Ed.): Table of Isotopes, (John Wiley & Sons, Inc., 1996).
2. . Спектрометр гамма-ізлучення СЕГ-40 Ge-1К. Инструкция по эксплуатации. (НПК “Спектр”, Киев, 1999).
- 3 . Ч.Амфлетт. Неорганические иониты. (Мир, Москва, 1966).
4. М.М. Стець. Науковий вісник Ужгородського університету. (Серія Фізика. Випуск 10, 2001), с 177 – 180.
5. М.М. Стець, В.Т. Маслюк, В.І. Феделеш. Тези доповідей конференції “Екологічна безпека довкілля. Проблеми та шляхи вирішення” (Ужгород 23 – 25 квітня 2002 р), с.17.
6. М.М. Стець. Конференція молодих вчених та аспірантів ІЕФ 2001. (Програма та тези доповідей, 2001 р), с.40.
7. М.М. Стець, М.В. Стець. Науковий вісник Ужгородського університету, №14, 2003 р., с. 179 – 186.

GAMMA-SPECTROMETRIC STUDIES OF CERTAIN NUCLIDE SORPTION BY TRANSCARPATHIAN CLYNOPTYLOLITES IN THE QUAZI-DYNAMICAL REGIME

М.М. Stets¹, М.В. Stets¹, В.Т. Maslyuk¹, О.О. Brikov²

¹Institute of electron physics Ukrainian National Academy of Science , 88016, Uzhgorod,
Universitetska st., 21

²Uzhgorod National University , 88000, Uzhgorod, Pidgirna st., 46

The experiment and the three series of gamma-spectrometric measurements (immediately after the contact, one month later and one year later) have been carried out to study sorption from the nitric acid uranyl by Transcarpathian zeolites (the Sokyrnytsia deposit clynoptylolites) in the quazi-dynamical regime (as the time-ordered sequence of ten static “solution+zeolite” contacts). The different character of Th234, Pa234m and U235 sorption has been found indicating the chromatographic properties clynoptylolites in the regime under studies.