

УДК 539.16+539.1.074+543.061+543.42+543.429.3+543.61

## СТАТИСТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМІЧНОГО ВПЛИВУ НА ВМІСТ НУКЛІДІВ РЯДІВ ТОРІЮ 232, УРАНУ 238 ТА К40 В ПРОЦЕСАХ ОТРИМАННЯ КЕРАМІКИ

Поп О.М., Стець М.В.

*Інститут електронної фізики НАН України, м. Ужгород  
88016, м. Ужгород, вул. Університетська, 21*

### 1. Проблематика

**1.1. Радіоактивна рівновага та її порушення.** Відомо багато радіоактивних ізотопів Землі: природні радіонукліди (РАН) і продукти їхнього розпаду, космогенні РАН і РАН антропогенної діяльності. Останнім часом дослідженню вмісту (РАН) приділяється багато уваги. Причиною цього є помітне зростання техногенного впливу на довкілля, геологічні, та інші науково-практичні задачі.

Прикладна ядерна гамма-спектрометрія (ПЯГС) досліджує природні РАН рядів Th232, U235, U238, які розпадаються від материнських до дочірніх і т.д., що зумовлено фізико-хімічними особливостями РАН, як хімічних елементів та як ізотопів цих елементів (напр., відмінностями значень валентностей та іонних радіусів для ізотопів Урану); впливом різних зовнішніх чинників, зокрема температури. Знаходячись в певному середовищі, в якому, в свою чергу, відбуваються певні процеси, ці особливості можуть вплинути на їх вміст – кількість  $N$  їх ядер (пов'язаних із активністю  $A$  виразом

$$A = \lambda \cdot N \cdot \lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}).$$
 На рис. 1, рис. 2

приведені ряди Th232, U238; в табл.1-систематизація нуклідів рядів Th232, U235, U238.

Всі вказані вище процеси є причиною порушення радіоактивної рівноваги (РАР). Цей факт прийнято називати радіоактивною нерівноважністю (скорочено – НРАР)) між парами нуклідів – членів рядів [2]. Відновлення рівноваги відбувається поступово, несучи інформацію про її порушення іноді на багато років у майбутнє.

Однак після певного інтервалу часу, котрий визначається їх активностями, періодами напіврозпадів  $T_{1/2}$ , РАН в кожному із сімейств повинні приходити до стану радіоактивної рівноваги (РАР), коли активності  $A$  кожного РАН однакові. Розглядають рівність пар  $A_X=A_Y$ , де  $X, Y$ -материнський та дочірній ГАН.

Завважимо, що початковим станом є саме стан НРАР.

Ці особливості РАН використовують як трасери і геохронометри багатьох процесів при вирішенні задач геології, геохімії, археології [1,3].

**1.2. Події.** Відмінності середовищ та процесів в них обумовлюють відмінності в НРАР. Сукупність процесів в середовищі, що призводить до зареєстрованої НРАР, прийнято називати подією [3].

Завважимо, що тут ми усвідомлено підмінюємо причину (подією як певний процес в середовищі) її наслідком (НРАР є наслідком цієї причини).

Подія, як певний процес, може відбутись, але може бути не зареєстрованою методами ПЯГС. Тому надалі ми будемо тлумачити подію, як НРАР, зареєстровану методами ПЯГС.

Із означення НРАР витікає, що для порушення РАР необхідна зміна активності хоча б у одного із досліджуваних материнського чи дочірнього ГАН (*необхідна умова НРАР*).

Зрозуміло, що ця умова є необхідною, але не достатньою умовою НРАР (*достатньою умовою НРАР* є відсутність рівності ( $A_X \neq A_Y$ ) між парою  $A_X$  материнського та  $A_Y$  дочірнього ГАН). Ми будемо розуміти подію також і в такому, більш вузькому сенсі: подія – це зареєстрована методами

ПЯГС зміна активності  $A$  (що, відповідно, є також і зміною вмісту та питомої активності  $A_{II} = A/k$ ;  $k$ -маса зразка).

Факт події, тривалість проміжку часу від моменту події до моменту її реєстрації, тривалість та інтенсивність події – це важливі та цікаві в інформаційному плані параметри.

**1.3. Пряма та обернена задачі ПЯГС НРАР.** Наукові дослідження, як відомо, можна класифікувати на прямі та обернені задачі. ПЯГС артефактів, зокрема зразків кераміки, є прикладом оберненої задачі: приймаючи подію як реальність, ми шукаємо її параметри. Обернені задачі є, як відомо, більш складними, ніж прямі задачі, зокрема є некоректними в математичному сенсі.

Експеримент по дослідженню термічного впливу на вміст ГАН в зразках глини можна розглядати як приклад прямої задачі: ми, змінюючи вхідні дані (параметри), змінюємо та реєструємо вихідні дані – маркери події (НРАР). Отримавши деякі відповіді в прямих задачах, ми полегшуємо розв'язок задач обернених.

**1.4. Задача та вибір методики ПЯГС НРАР.** Загалом список інформативних пар РАН для вирішення задач з використанням НРАР вже сформований. Він визначився на протязі тривалого часу списком цих задач та методами для їх вирішення (див. напр. [1]). Це пари: Th228/Ra224 (ряд Th232); U234/Th230, Th230/Ra226, Ra226/Pb210 (ряд U238), та інші.

В нашому випадку методика ПЯГС, яка розробляється, (і що має бути її суттєвою перевагою перед іншими методами), є інструментальною (не деструктивною); тому вона має бути придатною для гамма-спектрометрії зразків довільної форми та маси, та таких, що не можуть піддаватись деструкції. Тому для вирішення цієї задачі ми розглядаємо можливості нашої ПЯГС для створення власного списку інформативних пар материнських і дочірніх ГАН в рядах Th232 та U238.

**1.5. Вибір події.** Одним із процесів, який можна розглядати як подію, є вплив температури (більш точно: вплив температурних доз – добутку «температура \* тривалість випікання» в процесі термічної обробки глини і, в результаті, отримання кераміки), на НРАР.

ПЯГС керамічних виробів розглядалась в [4-7], де було встановлено можливість НРАР в зразках кераміки. ПЯГС НРАР кераміки в задачах археології розглядається в [8]. Однак систематизовані методичні та гамма-спектрометричні дані, котрі б однозначно та кількісно свідчили про НРАР нуклідів під час виготовлення кераміки, відсутні. Тому було реалізовано низку процедур виготовлення зразків (випікання) та їх спектрометрії.

Одночасно з цим здійснено розробку низькофонової ядерно-фізичної методики для гамма-спектрометричного дослідження термічного впливу на вміст деяких нуклідів рядів Th232, U238 та K40 в зразках промислової глини.

Кожний із отриманих зразків розглядається як артефакт (зразок-носії інформації про подію). Систематизований аналіз даних всієї сукупності зразків означає відповідний аналіз послідовності можливих подій. Таку схему дослідження можна розглядати як реалізацію прямої задачі ПЯГС НРАР.

Завважимо, що середовищ та процесів, де «бере участь» термічний вплив, багато, тому отримані результати дають можливість зробити певну екстраполяцію і на них.

## 2. Експеримент

**2.1. Зразки.** Зразки кераміки (виготовлені з промислової глини Ужгородського цегольняного заводу) однакової маси, діаметром 10 см та двох товщин – 3 мм та 10 мм. Випікання зразків здійснювалось у газовій духовій печі (не герметичний об'єм) та у муфельній печі (закритий об'єм) протягом тривалості випікання  $t_{\text{вип}} = 1, 3, 5$  годин при температурах  $T_{\text{вип}}: 300, 600, 800, 1000$  (°C). Це дозволило задати діапазон значень температурних доз  $D_T = T_{\text{вип}} \cdot t_{\text{вип}}$  (°K·год).

Після випікання кожен із зразків щільно герметизувався, що дозволило елімінувати неконтрольовані втрати Радону (які теж є подією, позаяк обумовлюють реєстровану НРАР (див. рис.1, 2)). Зразки отриманої нами кераміки не гомогенізувались.

**2.2. Гамма-спектрометрія.** ПЯГС зразків здійснювалась на спектрометричному комплексі «напівпровідниковий Ge(Li)

детектор ДГДК-100В + аналізатор SBS-40». Кожен із зразків вимірювався багаторазово; тривалість одного виміру  $TC = 0,5$  год; 1 год; 2 год.

**2.3. Розрахунки.** Питомі активності  $A_p$  ГАН в досліджуваному зразку визначались по схемі, описаній в [4, 6, 7], де приведено і ядерно-фізичні константи.

Значення  $A_p$  визначались для основних аналітичних ліній кожного ГАН, який був ідентифікований програмою ідентифікації SBS-40 [11]. Отриманий нами масив (44 зразки) значень  $A_p$  ГАН розглядається в «цілому» і інтерпретується як одна подія; потім, з врахуванням факторів впливу – як послідовність подій.

Такий розгляд включає, зокрема, розрахунки:

середніх по всьому масиву значень питомих активностей  $A_p$ ;

середніх по всьому масиву значень приведених до однакової маси  $k_0$  питомих активностей  $P_p = A_p \cdot k / k_0$ ;  $k_0$  – маса зразка кераміки, отриманого при мінімальній температурній дозі  $D_T = 300$  градС · 1 год; це дозволяє в деякій мірі зменшити вклад похибок, обумовлених відмінностями в масах зразків;

середніх по всьому масиву значень нормованих на питому активність  $A_p$  К40 питомих активностей  $H_p = A_p / A_p K40$ ; це дозволяє в деякій мірі зменшити вклад похибок, обумовлених наявністю води в зразках;

середніх по всьому масиву значень стандартизованих на питому активність  $A_{p0}$  ГАН відносних активностей  $S_p = A_p / A_{p0}$ , де  $A_{p0}$  – питома активність відповідних ГАН для мінімальної температурної дози  $D_T = 573$  градК · 1 год. Це дозволяє зменшити вклад інших похибок, обумовлених неточністю вимірів, позаяк значення  $S_p$  для всіх ГАН приведені в однакових одиницях.

Порівняльний аналіз отриманих значень  $A_p$ ,  $P_p$ ,  $H_p$ ,  $S_p$  дозволяє, в подальшому, виявлені систематичні та випадкові похибки врахувати.

**Статистичні характеристики.** Надалі розраховувались статистичні характеристики – розподіли  $P_q$  частотей  $q$ , як функцій  $f(\cdot)$  значень  $A_p$ ,  $P_p$ ,  $H_p$ ,  $S_p$  відповідно.

Такий статистичний розгляд даних дозволяє зробити об'єктивну, неупереджену

оцінку загальних тенденцій, в нашому випадку – факту термічного впливу на значення питомих активностей  $A_p$  ГАН.

Ми тлумачимо частість (ймовірність, розраховану EXCEL – функцією НОРМРАСП), у відповідності із [10], як відносну кількість конкретного значення величини в усій вибірці отриманих значень.

Методологія аналогічних статистичних розглядів та розрахунків розглядається в [9,10].

### 3. Аналіз даних та висновки

**3.1. Аналіз розподілів частотей питомих активностей ГАН.** Із отриманих нами залежностей ми приводимо на рис. 3-26 результати нашого дослідження для ГАН Ac228 (ряд Th232) та ГАН Ra226 (ряд U238). Вибір обумовлений положенням цих ГАН в ланцюжках (див. рис.1,2) – вони не залежать від вмістів ізотопів газу Радону. Для порівняльного розгляду дані згруповані наступним чином: в лівих колонках приведені залежності загальних (середні значення активностей для всього масиву даних для всіх зразків) розподілів частотей. В середніх і правих колонках – розподіли частотей для товщин зразків 3 см, і 10 см (перший фактор впливу), відповідно. В перших рядках (зверху вниз) приведені залежності від  $A_p$ ; в других від  $H_p$ ; в третіх від  $P_p$ ; в четвертих, нижніх, рядках – від  $S_p$ .

Для різних значень температурних доз (другий фактор впливу)  $D_T = T_{вип} \cdot t_{вип}$  використані позначення: кружки – 573; хрестики – 1719; ромбики – 2865; квадратики – 6365.

Видно, що загальні розподіли розкладаються на розподіли частотей, які «відчувають» такі фактори впливу, як товщина зразка та значення доз  $D_T$ . В залежності від типу частотей змінюються співвідношення між їх розподілами; змінюються значення дисперсій цих розподілів. Це свідчить про інформативність таких статистичних характеристик.

**3.2. Висновки.** На основі аналізу приведених на рис. 3-26 даних (котрі, по суті, є результатом однофакторного дисперсійного аналізу) можна зробити висновок про наявність термічного впливу на значення активностей ГАН. Ці висновки справедливі і для Ac228-, та Ra226- дочірніх ГАН.

Таблиця 1. Систематизація нуклідів рядів  $^{90}\text{Th}232$ ,  $^{92}\text{U}235$ ,  $^{92}\text{U}238$ .

	Z	$^{90}\text{Th}232$		$^{92}\text{U}235$		$^{92}\text{U}238$			Кі- сть РАН
1	92			$^{92}\text{U}235$		$^{92}\text{U}238$	$^{92}\text{U}234$		3
2	91			$^{91}\text{Pa}231$		$^{91}\text{Pa}234$			2
3	90	$^{90}\text{Th}232$	$^{90}\text{Th}228$	$^{90}\text{Th}231$	$^{90}\text{Th}227$	$^{90}\text{Th}234$	$^{90}\text{Th}230$		6
4	89	$^{89}\text{Ac}228$		$^{89}\text{Ac}227$					2
5	88	$^{88}\text{Ra}228$	$^{88}\text{Ra}224$	$^{88}\text{Ra}223$		$^{88}\text{Ra}226$			4
6	87			$^{87}\text{Fr}223$					1
7	86	$^{86}\text{Rn}220$		$^{86}\text{Rn}219$		$^{88}\text{Ra}222$			3
8	85			$^{85}\text{At}219$	$^{85}\text{At}215$	$^{85}\text{At}218$			3
9	84	$^{84}\text{Po}216$	$^{84}\text{Po}212$	$^{84}\text{Po}215$	$^{84}\text{Po}211$	$^{84}\text{Po}218$	$^{84}\text{Po}214$	$^{84}\text{Po}210$	7
10	83	$^{83}\text{Bi}212$		$^{83}\text{Bi}215$	$^{83}\text{Bi}211$	$^{83}\text{Bi}214$	$^{83}\text{Bi}210$		5
11	82	$^{82}\text{Pb}212$	$^{82}\text{Pb}208\text{s}$	$^{82}\text{Pb}211$	$^{82}\text{Pb}207\text{s}$	$^{82}\text{Pb}214$	$^{82}\text{Pb}210$	$^{82}\text{Pb}206\text{s}$	4
12	81	$^{81}\text{Tl}208$		$^{81}\text{Tl}207$		$^{81}\text{Tl}210$	$^{81}\text{Tl}206$		4
13	80					$^{80}\text{Hg}206$			1
Прим $^{82}\text{Pb}$ s-стабільні нукліди								Всього	45

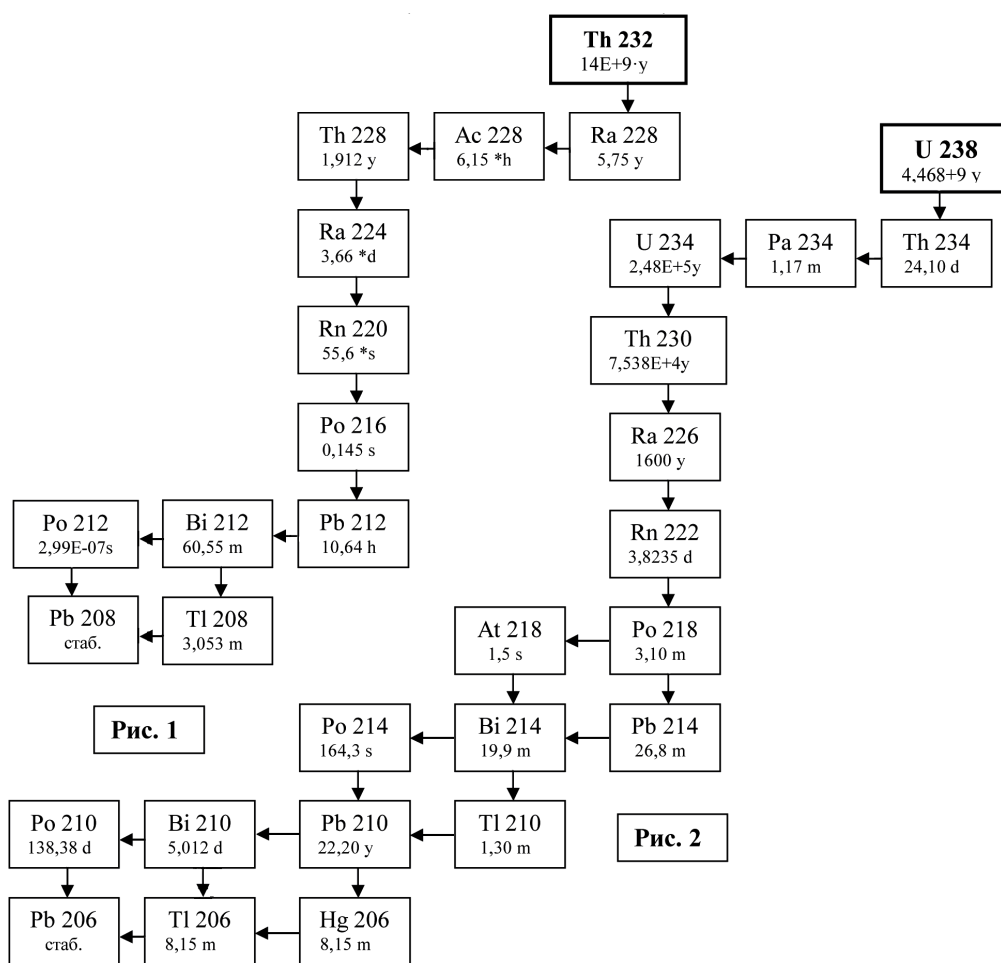


Рис. 1, 2. Ряди  $\text{Th}232$ ,  $\text{U}238$ .

\*у – роки; \*h – години; \*d – дні; \*s – секунди; \*m – хвилини; \*ms – мілісекунди;

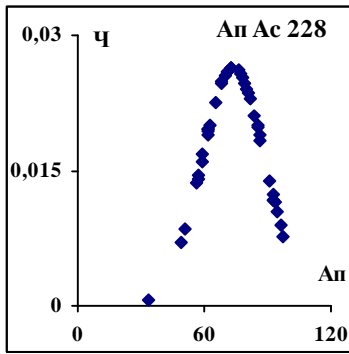


Рис.3. Загальна залежність  $A=f(A_{II})$

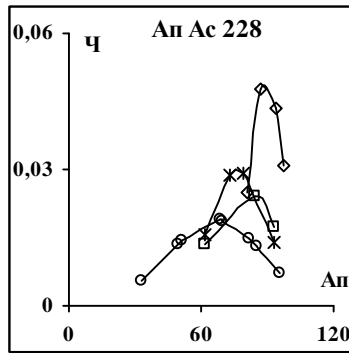


Рис.4. Залежність  $A=f(A_{II})$   
Товщина зразка – 3см.

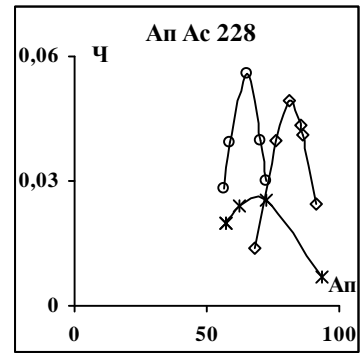


Рис.5. Залежність  $A=f(A_{II})$   
Товщина зразка – 10см.

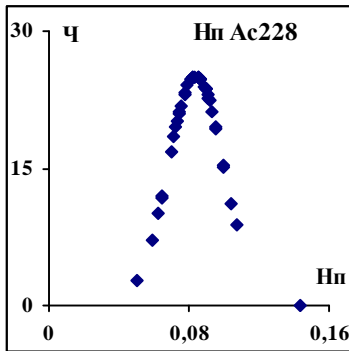


Рис.6. Загальна залежність  $A=f(H_{II})$

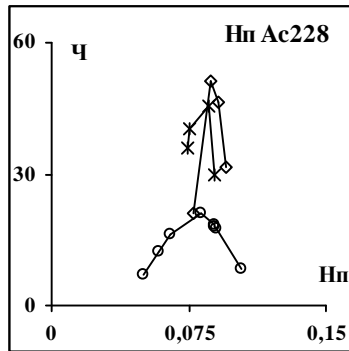


Рис.7. Залежність  $A=f(H_{II})$   
Товщина зразка – 3см.

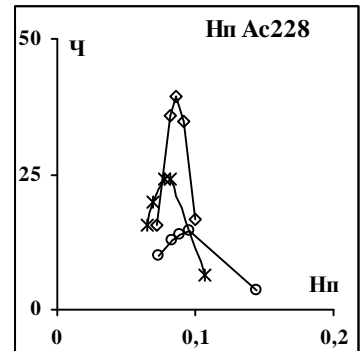


Рис.8. Залежність  $A=f(H_{II})$   
Товщина зразка – 10см.

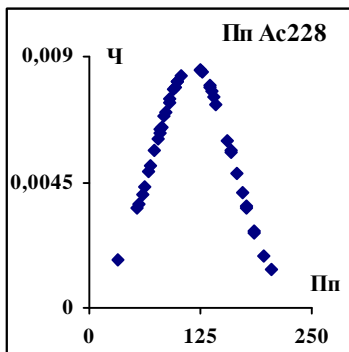


Рис.9. Загальна залежність  $A=f(П_{II})$

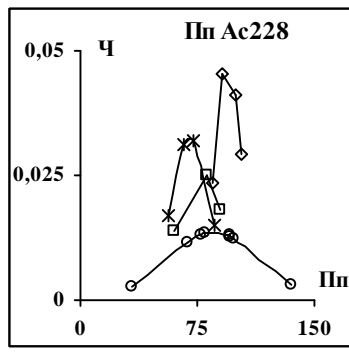


Рис.10. Залежність  $A=f(П_{II})$   
Товщина зразка – 3см.

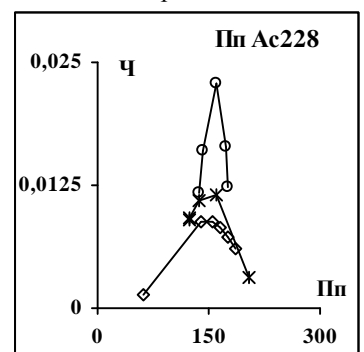


Рис.11. Залежність  $A=f(П_{II})$   
Товщина зразка – 10см

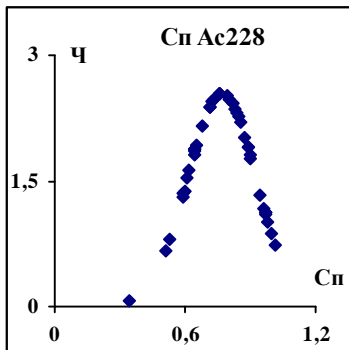


Рис. 12. Загальна залежність  $A=f(C_{II})$

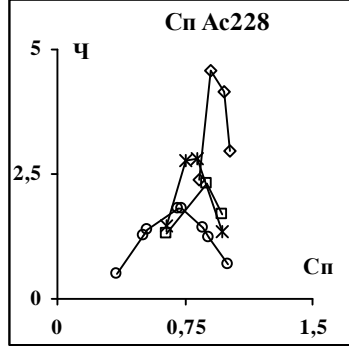


Рис.13. Залежність  $A=f(C_{II})$   
Товщина зразка – 3см.

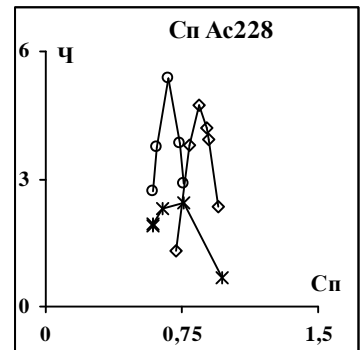


Рис.14. Залежність  $A=f(C_{II})$   
Товщина зразка – 10см

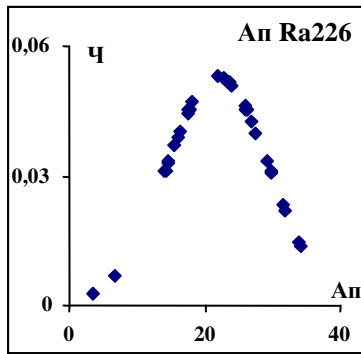


Рис. 15. Загальна залежність  $Q=f(A_{\pi})$

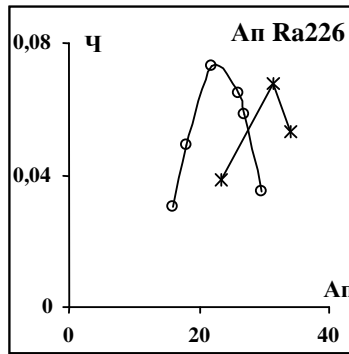


Рис. 16. Залежність  $Q=f(A_{\pi})$  Товщина зразка – 3см.

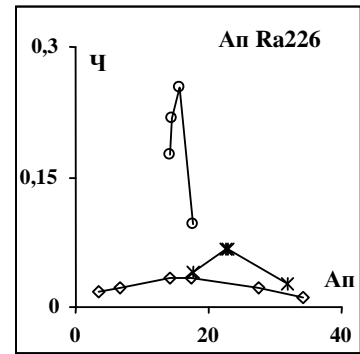


Рис. 17. Залежність  $Q=f(A_{\pi})$  Товщина зразка – 10см.

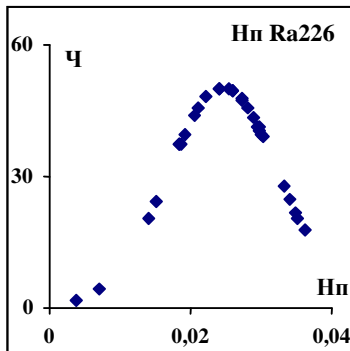


Рис. 18. Загальна залежність  $Q=f(H_{\pi})$

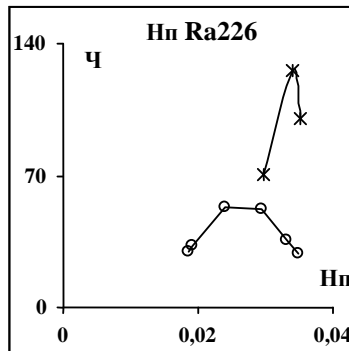


Рис. 19. Залежність  $Q=f(H_{\pi})$  Товщина зразка – 3см.

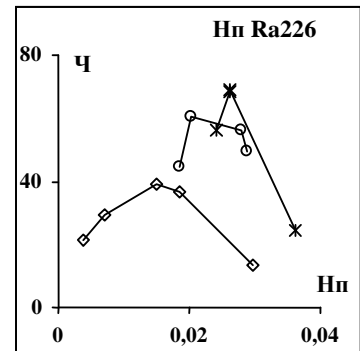


Рис. 20. Залежність  $Q=f(H_{\pi})$  Товщина зразка – 10см.

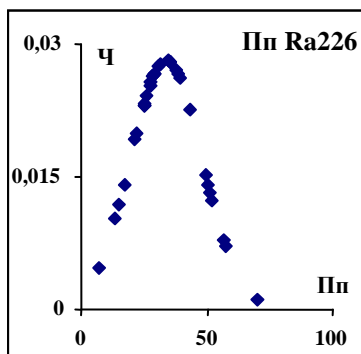


Рис. 21. Загальна залежність  $Q=f(\Pi_{\pi})$

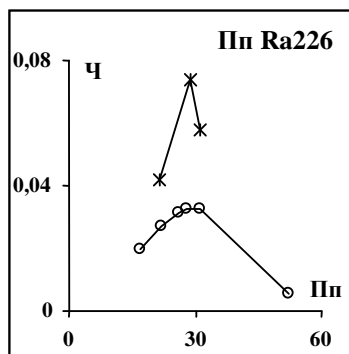


Рис. 22. Залежність  $Q=f(\Pi_{\pi})$  Товщина зразка – 3см.

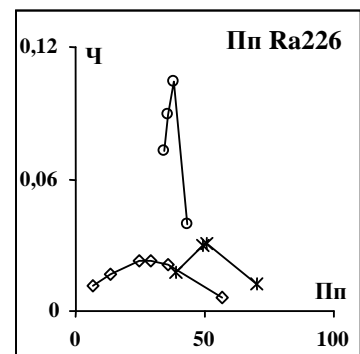


Рис. 23. Залежність  $Q=f(\Pi_{\pi})$  Товщина зразка – 10см

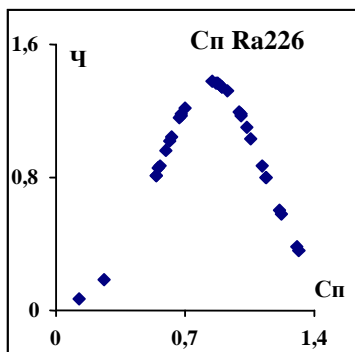


Рис. 24. Загальна залежність  $Q=f(C_{\pi})$

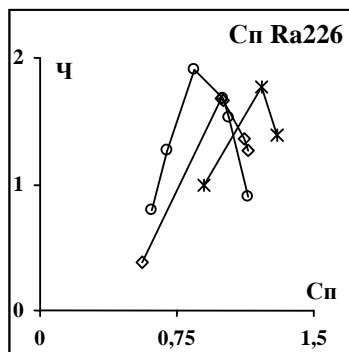


Рис. 25. Залежність  $Q=f(C_{\pi})$  Товщина зразка – 3см.

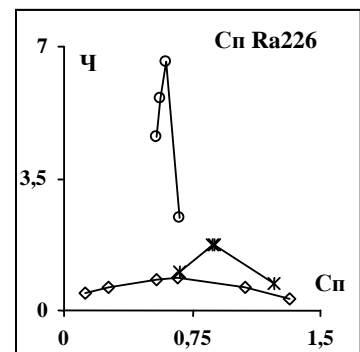


Рис. 26. Залежність  $Q=f(C_{\pi})$  Товщина зразка – 10см

Прим. На Рис. 3-26  $D_T$  (°К-год): кружки – 573; хрестики – 1719; ромбики – 2865; квадратики – 6365.

Встановлена нами зміна активностей Ас228 та Ra226, можливо, обумовлена відомою особливістю РАН, котра виділяє їх серед інших, нерадіоактивних нуклідів. Внаслідок вильоту з них частинок, зокрема «важких»  $\alpha$ -частинок, РАН (як атоми) можуть розірвати зв'язки з іншими атомами та покинути місце і навіть середовище зразка (ефект Сціларда-Чалмерса [12]). Термічний вплив цей процес (в певних межах) підсилює.

Отриманий нами результат – це підтвердження необхідної умови НРАР.

Порівняльний розгляд статистичних характеристик – це, по суті, розгляд з використанням шкал порядків. Для більш детального аналізу та встановлення достатньої умови НРАР необхідно розглянути функціональні залежності, в яких використовуються точніші шкали – шкали відношень [6,7].

Експеримент виконувався для тривалостей охолодження  $T_{\text{д}}=1$  день–55 днів. Висновок про динаміку зміни активностей довгоживучих ГАН може бути встановлений у вимірах із значеннями тривалості охолодження  $T_{\text{д}} \geq 1$  рік.

### Література

1. Вагнер Г.А. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2006. – 576с.
2. Несмеянов А.Н. Радиохимия. – М.: Химия, 1972. – 592с.
3. Вальтер А.А., Дикий Н.П., Ядерно-физическое исследование радиоактивного равновесия в древних урановых рудах Украины. // Доповіді Національної академії наук України – №7 – 2009 – С. 76-82.
4. Стец М.В., Маслюк В.Т., Матевка О.М., Бузаш В.М. Прикладная ядерная гамма-спектрометрия керамических артефактов // Тези доповідей VII конференції по фізиці високих енергій, ядерній фізиці і прискорювачам. 23-27 лютого 2009 р. Харків. – 2009. – С. 32.
5. Матювка О.М., Стець М.В., Маслюк В.Т., Бузаш В.М. Прикладна ядерна гамма-спектрометрія в деяких задачах ідентифікації керамічних виробів // Тези «Міжнародна конференція молодих вчених і аспірантів (ІЕФ-2009)», Ужгород, 25-28 травня 2009 р. – Ужгород. – 2009. – С. 54.
6. Матювка О.М., Стець М.В., Маслюк В.Т., Бузаш В.М. Прикладна ядерна гамма-спектрометрія в деяких задачах ідентифікації керамічних виробів // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2009. – Вип.24. – С. 120-125.
7. Стець М.В., Матювка О.М. Пошук залежностей в масивах даних природної гамма-активності зразків доквілля. // Науковий Вісник Ужгородського університету. Сер. Хімія. Вип.22. – 2009 – С. 158-165.
8. Stets M., Hoshovsky M., Potushnyak M. Gamma-spectrometry in identification of archaeological samples. // Elementary processes in atomic systems EPAS 2000. Europhysics Conference. Abstracts and Conference Programme. Uzhorod. – 2000. – P.133
9. Большаков А.Ф., Каримов Р.Н. Методы обработки многомерных данных и временных рядов. – М.: Горячая линия – Телеком. – 2007 – 522с.
10. Минько А. Статистический анализ в MS EXCEL. – М: Диалектика. – 2004 – 448с.
11. Спектрометр гамма – излучения СЕГ – 40 Ge – 1К. Инструкция по эксплуатации. НПК “Спектр”, Киев, 1999.
12. Атомная энергия. Краткая энциклопедия. – М.: Изд-во «БСЭ». – 1958 – 614с

## STATISTICAL CHARACTERISTICS OF THERMAL INFLUENCE ON AMOUNT OF THORIUM 232, URANIUM 238 FAMILY AND POTASSIUM 40 NUCLIDES IN THE CERAMIC PREPARATION PROCESS.

Pop O.M., Stets M.V.

Using semiconductor gamma-spectroscopy specific activities of Th 232 and U 238 family gamma-active nuclides (GAN) in ceramic samples made of industrial clay have been determined. For the overall evaluation of the study some statistical characteristics of the whole data set have been calculated  $A_p$  GAN specific activities frequency distribution and normalised specific activities. Thermal influence on  $A_p$  values has been found and consequently on the nuclides amount in the prepared ceramic samples.