

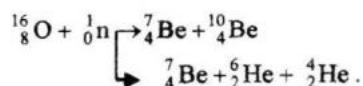
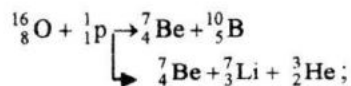
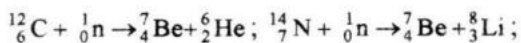
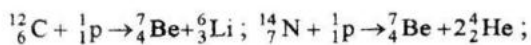
^7Be В ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

Д.А. Кременчуцкий, Г.Ф. Батраков,
В.В. Семёнов

Морской гидрофизический институт
НАН Украины,
г. Севастополь, ул. Капитанская, 2
E-mail: kremenchutsky.dmitry@gmail.com

В статье приведена методика для определения концентрации ^7Be в морской воде и представлены результаты впервые выполненных измерений в прибрежной зоне Черного моря. Всего было отобрано 4 пробы морской воды. Концентрация ^7Be в индивидуальных пробах изменялась от 1,3 до 1,96 Бк/м³. По результатам измерений, среднее значение концентрации радионуклида в прибрежной зоне Черного моря равно $1,6 \pm 0,6$ Бк/м³.

Введение. ^7Be – это радионуклид космогенного происхождения ($T_{1/2} = 53,3$ дня), который образуется в атмосфере в результате взаимодействия потока космических лучей (первичных и вторичных) с кислородом, азотом и углеродом по реакциям:



Распадается ^7Be в стабильный ^7Li в результате К-захвата.

Скорость образования ^7Be максимальна в верхних слоях стратосферы, здесь образуется приблизительно 70 % радионуклида, но некоторые высокоэнергетические частички из потока космических лучей могут достигать и нижних слоев атмосферы. Скорость образования зависит не только от высоты, но и от широты и изменяется в соответствии с одиннадцатилетними циклами солнечной активности, которые модулируют поток космических лучей через магнит-

ное поле Земли. Запас естественного радионуклида ^7Be в атмосфере оценивается величиной $1,8 \cdot 10^{17}$ Бк [1]. Оценки средней глобальной скорости образования космогенного радионуклида ^7Be дают величину порядка 810 атомов/м²·с, а средняя концентрация в тропосфере составляет 12,5 мБк/м³.

Образуясь в стратосфере и верхних слоях тропосферы, атомарный ^7Be окисляется и быстро связывается с аэрозолями субмикронного размера. В такой форме он достаточно быстро удаляется из атмосферы. На подстилающую поверхность ^7Be попадает в виде «мокрых» и «сухих» выпадений. Роль сухих выпадений обычно существенно ниже для широт с умеренной влажностью [2, 3]. По данным, полученным в севастопольском регионе, относительный вклад сухих выпадений в суммарный годовой поток ^7Be достигает 35 % [4].

Измерения, проводимые в Атлантическом океане, показали, что большая часть ^7Be сосредоточена в верхнем 150-метровом слое воды [5, 6]. Результаты, приведенные в статье [7], свидетельствуют, что ^7Be в морской воде находится преимущественно в растворенной форме.

Данные о концентрации ^7Be в водах Мирового океана находят следующие применения: изучения физических процессов в морях и океанах; определения субдукции и истории перемешивания слоев водных масс; определение возраста донных отложений; для вычисления коэффициентов диффузии и турбулентного перемешивания; для валидации динамических моделей циркуляции морей и океанов; для оценки потоков техногенных радионуклидов (^{137}Cs , ^{90}Sr) из стратосферного резервуара; для оценки потоков загрязняющих веществ на морскую поверхность и т.д. [5, 6, 8 – 11].

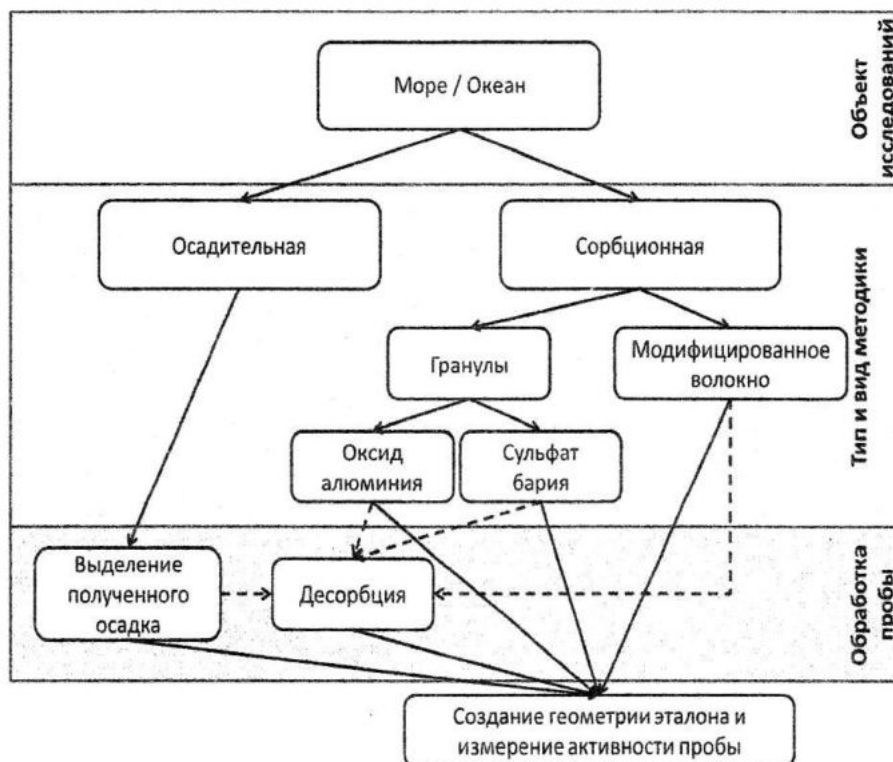
Целью работы выбор и адаптация методики позволяющей измерять концентрацию ^7Be в морской воде и проведение измерений в Черном море.

Средства и методы измерений. Методики, описанные в доступной литературе и позволяющие определять концентрацию ^7Be в морской воде можно условно разделить на две группы: осадит-

тельные и сорбционные (рис. 1) [5, 7, 8, 12].

Каждая из методик имеет свои достоинства и недостатки. Наиболее широко распространенными и перспективными остаются сорбционные методики. Причина в том, что осадительные методики обладают рядом существенных недостатков: необходимостью забора на борт судна больших объемов воды; необходимостью специальной подготовки персонала для проведения первичного

концентрирования радионуклидов на борту судна; большим расходом реагентов и трудоемкостью процесса. При этом на борту судна можно получить только ограниченную информацию о распределении радионуклидов т.к. окончательную обработку полученных проб производят на берегу. Одним из типичных примеров осадительной методики может служить методика, описанная в работе [7].



Р и с. 1. Упрощенное схематическое представление основных этапов методик определения содержания ${}^7\text{Be}$ в морской воде. (пунктирной стрелкой показаны альтернативные пути)

Использование сорбентов для концентрирования ${}^7\text{Be}$ из морской воды позволяет существенно упростить процесс отбора проб. В настоящее время наиболее широкое распространение получили неорганические сорбенты на основе: оксида алюминия, сульфата бария и гидроксида железа (III). Данные сорбенты не являются селективными по отношению к бериллию, но, в тоже время, способны извлекать от 50 до 93 % ${}^7\text{Be}$, содержащегося в морской воде. Основываясь на материалах, представленных в доступной литературе, сорбентов, селек-

тивных к бериллию и способных работать в морской воде – не существует.

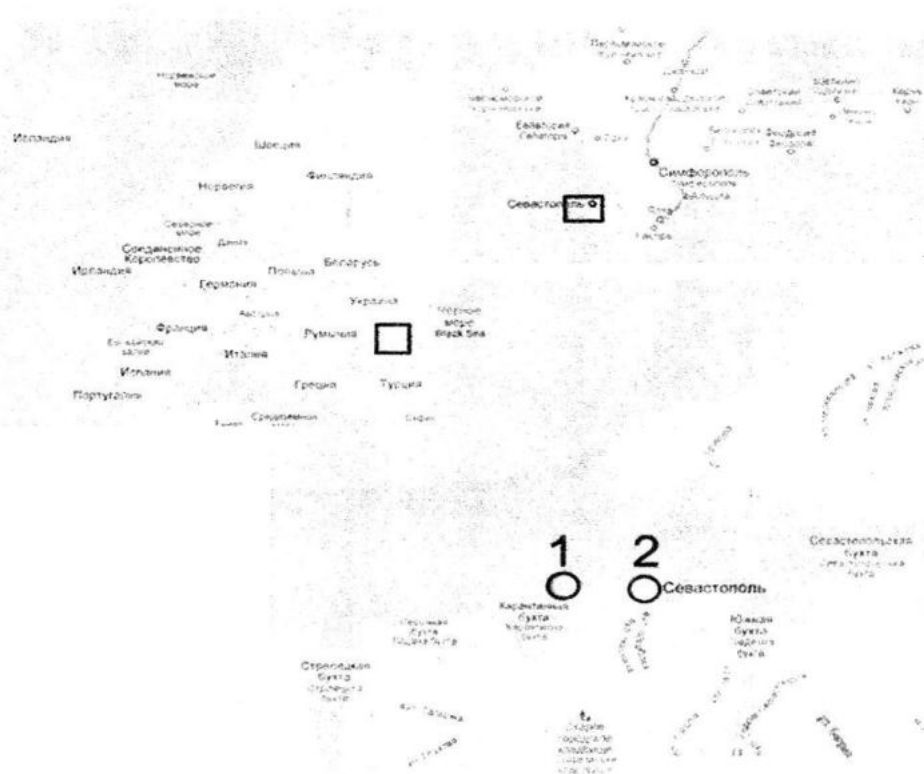
Сорбент может быть представлен в двух вариантах: либо это гранулы вещества (например, гранулированный оксид алюминия или сульфат бария), либо это синтетическое волокно, в котором в качестве активной группы используется гидроксид железа (III). Наиболее перспективными являются сорбенты на основе синтетических волокон, потому что они более эффективно сорбируют бериллий (эффективность сорбции может достигать 93 %, в то время как при использовании гранулированных сорбен-

тов эффективность сорбции не превышает 70 %), удобны в использовании, конечная проба занимает сравнительно не большой объем. В то же время, сорбенты на основе волокон являются более доступными, поэтому в представленной работе используется сорбент на основе синтетического волокна.

Приготовление сорбента основано на методе, описанном в [13, 14] с некоторыми изменениями. В качестве носителя мы использовали картриджи из полипропиленового волокна (серия FCPS5 10'', фирмы Aqua filter), которые, в

дальнейшем, и насыщали $Fe(OH)_3$. Методика насыщения следующая: картриджи помещали в 50 % раствор $FeCl_3$ температурой 80 – 90 °С на 8 часов, а затем в ванночку с 3М раствором NH_4OH на 12 – 15 часов. После, через картриджи покачивали 15 – 20 литров воды и герметично запаковывали в пластиковые макеты.

Измерения концентрации ^{70}Be в морской воде. Пробы отбирались с причала в ИнБЮМе НАНУ. На рис. 2 представлена карта с указанием места отбора проб.



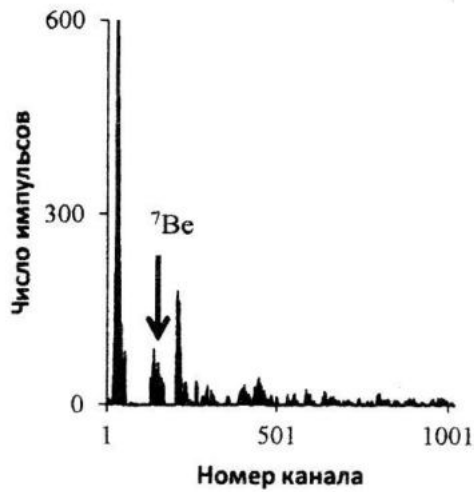
Р и с. 2. Карта расположения станций отбора проб (1 – станция отбора проб морской воды; 2 – станция отбора проб атмосферных выпадений)

При отборе пробы использовались два последовательно соединенных картриджа-сорбента и один картридж (серия FCPS1 10'', фирмы Aqua filter) для предварительной очистки морской воды от взвеси. Пробы отбирались в течении 6-8 часов, скорость прокачки воды изменялась от 4,7 до 4,1 л/мин. По окончании отбора пробы, картриджи просушивались. По прибытию в лабораторию, картриджи измельчались и запаковывались в геометрию, соответствующую геометрии эталонов.

Пробы № 1 и 2 измерялись на низкофоновом гамма-спектрометре с сцинтиляционным детектором в МГИ НАНУ. На рис. 3 представлен гамма-спектр пробы №1 после вычитания фона.

Измерения проб № 3 и 4 проводились на гамма-спектрометре с полупроводниковым детекторе в ГСНПП "ЭКОЦЕНТР" МЧС (рис. 4).

Активность ^{70}Be определялась по линии 477 КэВ.

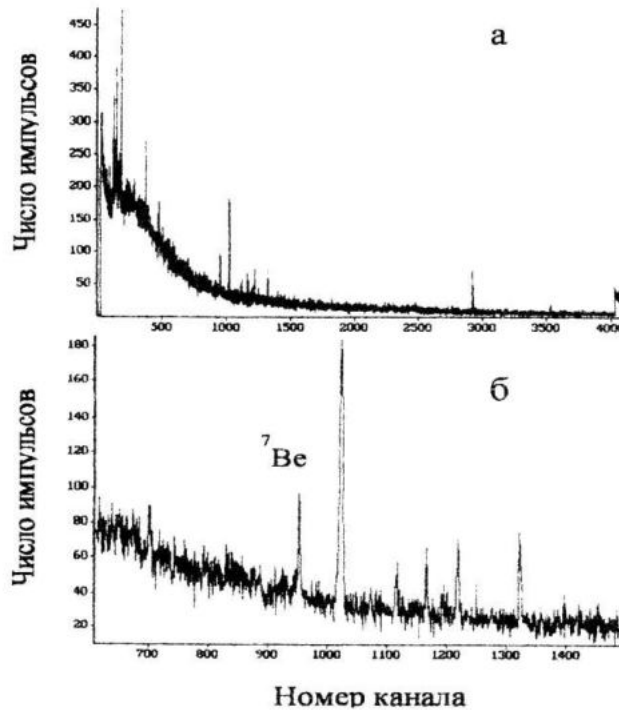


Р и с. 3. Гамма-спектр пробы №1 с учетом фона

Концентрация ${}^7\text{Be}$ в i -той пробе рассчитывалась по формуле

$$c_i = \frac{N}{\varepsilon \cdot \gamma \cdot k \cdot V \cdot t_c \cdot K_1 \cdot K_2},$$

где N – величина фотопика, имп.; γ – выход гамма-квантов при распаде; t_c – время регистрации активности пробы, с; ε – эффективность регистрации гамма-квантов; V – объем пробы, м^3 ; k – эффективность сорбента; K_1 – поправка на распад ${}^7\text{Be}$ в пробе за время с момента окончания отбора пробы до начала измерения ее активности; K_2 – поправка на распад ${}^7\text{Be}$ в пробе в течении регистрации ее активности.



Р и с. 4. Гамма спектр пробы № 4 (а – полный спектр; б – часть спектра с пиком ${}^7\text{Be}$)

Распад ${}^7\text{Be}$ в пробе за время от окончания отбора пробы до момента начала регистрации ее активности учитывался, используя выражение

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot \Delta t}{T_{1/2}}\right),$$

где Δt – время, прошедшее в момента отбора пробы и до начала измерений, с; $T_{1/2}$ – период полураспада ${}^7\text{Be}$.

Распад ${}^7\text{Be}$ в пробе в процессе измерения ее активности учитывался, используя выражение

$$K_2 = \frac{T_{1/2}}{\ln 2 \cdot t_c} \left(1 - \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot t_c}{T_{1/2}}\right)\right).$$

Оценка эффективности сорбции проводилась по формуле

$$k = 1 - \frac{B}{A},$$

где k – эффективность сорбции; A и B – активность ${}^7\text{Be}$ в первом и втором картридже соответственно.

Суммарная погрешность определения концентрации ${}^7\text{Be}$ в каждом измерении оценивалась по формуле

$$\delta = \sqrt{\sigma^2 + \sigma_B^2} \cdot \frac{\lambda \cdot t_S \cdot \exp(\lambda \cdot \Delta t)}{(1 - \exp(-\lambda \cdot t_S)) \cdot \varepsilon \cdot \gamma \cdot k},$$

где σ – относительная среднеквадратичная погрешность измерения скорости счета пробы; σ_B – аппаратная погрешность.

Погрешность измерений не превышала 38 %

Минимально измеряемая активность определялась по формуле

$$A = \frac{1 + 2 \cdot \sigma \cdot \sqrt{n_{\Phi} \cdot t_C}}{\sigma^2 \cdot \varepsilon \cdot t_C},$$

где n_{Φ} – скорость счета фона, имп/с.

Измерение выпадений ${}^7\text{Be}$ на подстилающую поверхность. Пробы атмосферных осадков отбирались на крыше главного корпуса Морского гидрофизического института (высота ~ 25 метров над уровнем моря) в открытую эмалированную кювету площадью 0,616 м², соединенную с емкостью объемом 50 литров. Один раз в 2-3 дня кювета ополаскивалась водой, чтобы смыть атмосферный материал, попадающий в пробоотборник. Накануне дождя, кювета промывалась слабым раствором кислоты. После того как объем пробы был измерен, она выпаривалась до 1 литра, после чего проводилось измерение ее активности. Если объем пробы был менее 1 литра, то ее разбавляли до литра. Измерения проводились на низкофоновом гамма-спектрометре с сцинтилляционным де-

тектором в МГИ НАНУ. Погрешность измерений не превышала 25 %.

Пробы суммарных атмосферных выпадений также отбирались на крыше главного корпуса МГИ НАНУ в кювету площадью 0,838 м². В кювете постоянно поддерживался уровень воды не ниже 1 см и рН не выше 4. Каждая проба отбиралась в течении 8 – 11 дней. После того как проба была отобрана в нее добавлялось 35 мл 20 % р-ра FeCl₃ и она перемешивалась в течении 3 часов. После этого используя 10 % р-р NH₄OH рН пробы доводился до 8,5 – 9 и она перемешивалась в последующие 48 часов. Затем проба отфильтровывалась используя фильтр синяя лента. Для определения эффективности сорбции, рН отфильтрованной пробы изменялся до 1, используя 10 % р-р H₂SO₄. Проба перемешивалась в течении 24 часов, а затем повторно использовалась осадительная методика, описанная выше. Эффективность сорбции определялась по той же формуле, что и для проб морской воды. Измерения проводились на низкофоновом гамма-спектрометре с сцинтилляционным детектором в МГИ НАНУ. Погрешность измерений не превышала 25 %.

Результаты и обсуждения. Было отобрано 4 пробы морской воды различного объема. Одна проба в июне, и три в июле. Экспериментальные данные представлены в табл. 1. Концентрация ${}^7\text{Be}$ в пробах морской воды изменялась от 1,3 до 1,91 Бк/м³. Среднее значение концентрации радионуклида в пробах, отобранных в июле, равно 1,83 Бк/м³. Среднее значение концентрации за период наблюдений $1,6 \pm 0,61$ Бк/м³.

Таблица 1

Экспериментальные данные

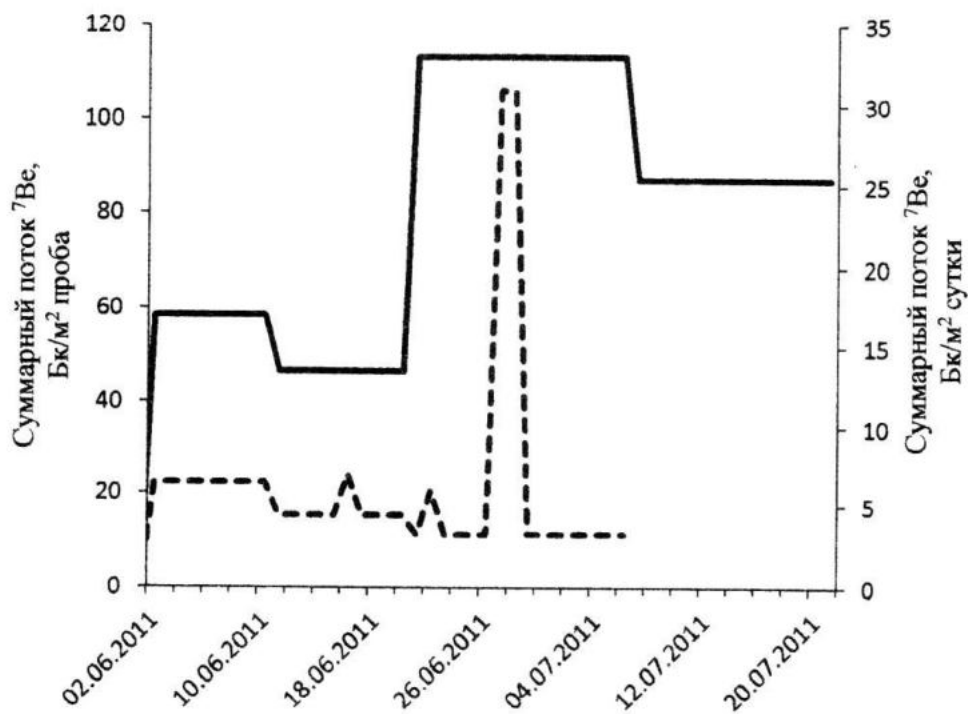
№ п/п	Дата отбора пробы	Объем пробы, м ³	Концентрация ${}^7\text{Be}$, Бк/м ³
1	24 июня 2011 г.	1,7	1,3±0,45
2	6 июля 2011 г.	2,4	1,9±0,6
3	7 июля 2011 г.	3,8	1,8±0,41
4	8 июля 2011 г.	2,5	1,7±0,53

Основываясь на данных, представленных в доступной литературе, измерения концентрации ^7Be в водах Черного моря не проводились. В своих работах [5, 15] Силкер указывает на то, что концентрация ^7Be в поверхностном слое вод Атлантического океана изменяется от 1 до 10 Бк/м³. В работе [14] приводятся результаты измерения концентрации растворенного ^7Be в прибрежной зоне деревни Токай, Япония (северо-западная часть Тихого океана). По данным, представленным в этой работе, среднее значение концентрации растворенного ^7Be в поверхностном слое вод равно $1,4 \pm 0,13$.

Более высокие значения концентрации изотопа в пробах, отобранных в июле, можно объяснить изменением потока изотопа на морскую поверхность. На расстоянии 1 км от места отбора проб морской воды, проводится отбор проб суммарных атмосферных выпадений и дождевых осадков. На рис. 5 представ-

лена изменчивость суммарного потока ^7Be , а также рассчитанная изменчивость ежедневного потока радионуклида.

При расчете ежедневного потока предполагалось, что, за время отбора пробы, величина потока сухих выпадений не изменяется. Если за время отбора пробы были случаи дождя, то из суммарной величины потока вычитался поток с дождевыми осадками (который измерялся отдельно) и полученный поток сухих выпадений равномерно распределялся среди дней без осадков. Конечно же, используя данное предположение, мы не учитываем некоторые процессы, поэтому данные, по суммарным ежедневным потокам, носят чисто качественный характер, но при этом наглядно показывают, как изменялся суммарный поток ^7Be до отбора первой пробы и в промежутке между отбором первой пробы и отбором трех последующих.



Р и с. 5. Суммарный поток ^7Be (сплошная линия – измеренные значения суммарного потока; пунктирная линия – рассчитанные значения суммарного потока на каждый день)

Как видно из представленных данных, с начала месяца и до момента отбора пробы морской воды в северо-восточном регионе поток ^7Be на подстилающую поверхность, в целом, опреде-

лялся потоком сухих выпадений. В промежутке времени между отбором первой пробы и отбором последующих трех проб, а именно 26 и 27 июня наблюдались обильные дождевые осадки

(более 19 мм), в результате которых, поток ^7Be превысил “фоновое” значение более чем в 5 раз. Но, в силу того, что отбор проб морской воды проводился не сразу же после осадков, а спустя 10 дней, значительного увеличения концентрации радионуклида в морской воде мы не наблюдаем.

Заключение. Представлены результаты впервые выполненных измерений концентрации ^7Be в прибрежной части Черного моря. Содержание ^7Be в индивидуальных пробах морской воды изменялась от 1,3 до 1,91 Бк/м³. Среднее значение концентрации за период наблюдений $1,6 \pm 0,6$ Бк/м³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Froehlich K.* Environmental Radionuclides: Tracers and Timers of Terrestrial Processes / Radioactivity in the Environment. – Vol. 16. – Amsterdam: Elsevier. – 2010. – 443 pp.
2. *Юнге Х.* Химический состав и радиоактивность атмосферы. – М.: изд-во «Мир». – 1965. – 424 с.
3. *Papastefanou C.* Radioactive aerosols / Radioactivity in the Environment. – Vol. 12. – Amsterdam: Elsevier. – 2008. – 187 pp.
4. *Арбузова А.П., Батраков Г.Ф., Иванова Т.М., Кременчуцкий Д.А., Семенов В.В., Чудиновских Т.В.* Временная изменчивость концентрации ^7Be в приземной атмосфере и сухих выпадениях в севавтопольском регионе // Системы контроля окружающей среды. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2010. – Вып. 14. – С. 173 – 181.
5. *Young J.A., Silker W.B.* Aerosol deposition velocities on the Pacific and Atlantic oceans calculated from Be measurements // Earth and Planetary Science Letters. – 1980. – V. 50. – P. 92 – 104.
6. *Lan D.* An overview of five decades of studies of cosmic ray produced nuclides in oceans // The Science of the Total Environment. – 1999. – V. 238. – P. 3 – 13.
7. *Andrews J.E., Hartin C., Buesseler K.O.* ^7Be analyses in sea water by low background gamma-spectroscopy // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. – 2008 – Vol. 277. – P. 253 – 259.
8. *Kadko D. and Olson D.* Beryllium-7 as a tracer of surface water subduction and mixed-layer history // Deep-Sea Research. – 1996. – Vol. 43. – No. 2. – P. 89 – 116.
9. *Carroll J. and Lerche I.* Sedimentary Processes: Quantification Using Radionuclides / Radioactivity in the Environment, Vol 5. – Amsterdam: Elsevier. – 2003. – 272 pp.
10. *Kadko D., Johns W.* Inferring upwelling rates in the equatorial Atlantic using ^7Be measurements in the upper ocean // Deep-Sea Research. – 2011. – Vol. 58. – No. 1. – P. 647 – 657.
11. *Kadko D.* Rapid oxygen utilization in the ocean twilight zone assessed with the cosmogenic isotope ^7Be / Global biogeochemical cycles. – 2009. – Vol. 23. – GB4010.
12. *Lee T., Barg E., Lal D.* Studies of vertical mixing in the Southern California Bight with cosmogenic radionuclides ^{32}P and ^7Be // Limnol. Oceanogr. – 1991. – Vol. 36. – No. 5. – P. 1044 – 1053.
13. *Claudia R. Benitez-Nelson and Ken O. Buesseler.* Measurement of Cosmogenic ^{32}P and ^{33}P Activities in Rainwater and Seawater / Anal. Chem. – 1998 – Vol. 70. – P. 64-72.
14. *Nakanishi T., Kusakabe M., Aono T., Yamada M.* Simultaneous measurements of cosmogenic radionuclides ^{32}P , ^{33}P and ^7Be in dissolved and particulate forms in the upper ocean // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistr. – 2009. – Vol. 27. – No. 3. – P. 769 – 776.
15. *Silker W.B.* Beryllium-7 and fission products in the Geosecs II water column and applications of their oceanic distributions // Earth and Planetary Science Letters. – 1972. – Vol. 16. – P. 131 – 137.