

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДА В ПОЧВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МЕЧЕННЫХ НЕЙТРОНОВ

В. Ю. Алексахин^{а, б, 1}, *Е. А. Разинков*^{а, 2}, *Ю. Н. Рогов*^{а, б, 3},
А. Б. Садовский^{а, б, 4}, *М. Г. Сапожников*^{а, б, 5}, *И. Д. Дашков*^{б, 6},
Д. Н. Грозданов^{б, в, 7}, *Ю. Н. Копач*^{б, 8}, *В. Р. Ской*^{б, 9}, *Н. А. Федоров*^{б, 10}

^а ООО «Диамант», Дубна, Россия

^б Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

^в Институт ядерных исследований и ядерной энергетики Болгарской АН, София

Обсуждаются результаты определения массовой концентрации углерода в почве. Измерения сделаны на установке, работающей по методу меченых нейтронов, который состоит в облучении образцов быстрыми нейтронами с энергией 14 МэВ и регистрации характеристического излучения γ -квантов от реакций неупругого рассеяния нейтронов в определенных временных диапазонах между испусканием нейтрона и приходом сигнала от γ -кванта. Оценены значения точности измерения концентрации углерода. Среднеквадратичное отклонение результатов повторных измерений для уровней концентрации углерода 1–3% составило $\sigma_r = 0,14\%$, сходимость с расчетными значениями $\sigma_r = 0,2\%$.

The results of determining the mass concentration of carbon in soil are discussed. The measurements were made using a setup operating with the tagged neutron method, which consists in irradiating samples with fast neutrons with an energy of 14 MeV and recording the characteristic γ -ray emission from inelastic neutron scattering reactions in certain time intervals between the emission of a neutron and the arrival of a signal from a γ -quantum. The values of carbon concentration measurement accuracy were estimated. The standard deviation of the results of repeated measurements for carbon concentration levels of 1–3% was $\sigma_r = 0.14\%$, the convergence with the calculated values was $\sigma_r = 0.2\%$.

PACS: 29.25.Dz; 29.40.Mc; 29.85.Ca; 29.85.Fj

¹E-mail: alexakhin@jinr.ru

²E-mail: erazinkov@diamant-sk.ru

³E-mail: yrogov@diamant-sk.ru

⁴E-mail: sadovski@jinr.ru

⁵E-mail: sapozhnikov@jinr.ru

⁶E-mail: daschkov.id15@physics.msu.ru

⁷E-mail: dimitar@nf.jinr.ru

⁸E-mail: kopatch@nf.jinr.ru

⁹E-mail: skoy@nf.jinr.ru

¹⁰E-mail: na.fedorov@physics.msu.ru

ВВЕДЕНИЕ

В условиях изменения климата и повышения уровня CO_2 в атмосфере все большее внимание уделяется связыванию органического углерода в почве и роли почвы в качестве поглотителя углерода. Известно, что связывание углерода в растениях и почвенных системах дает возможность смягчить парниковый эффект, при этом взаимосвязь между запасами углерода в почве и фиксацией углерода в естественной и антропогенной растительности остается одной из наименее изученных проблем.

Обычно концентрацию углерода в почве определяют химическими методами «сухого» или «мокрого» сжигания пробы [1]. Для «мокрого» сжигания пробы (метод Тюрина) допускается 20%-я относительная погрешность результатов анализа (на уровне доверительной вероятности $P = 0,95$) при массовой доле органического вещества до 3% [1]. Метод «сухого» сжигания пробы гораздо более точен, но требует больших затрат времени, поскольку на один анализ необходимо 2,5–3 ч [2]. Кроме того, он требует существенной пробоподготовки.

В последнее время для анализа элементного состава почвы привлекают методы лазерной (LIBS) и инфракрасной (NIRS) спектроскопии [3]. Основной недостаток этих методов состоит в том, что они дают представление об элементном составе только небольших участков поверхностного слоя почвы глубиной от 0,1 до 1 см.

Этих недостатков нет при использовании нейтронных методов анализа, в частности, метода меченых нейтронов (ММН) [4, 5].

Метод меченых нейтронов состоит в облучении исследуемого объекта быстрыми нейтронами с энергией 14,1 МэВ (рис. 1), которые возникают в бинарной реакции:



В этой реакции нейтрон и α -частица (ядро ${}^4\text{He}$) разлетаются практически в противоположные стороны. Поэтому, регистрируя α -частицу, сопутствующую нейтрону, можно определить направление и время вылета нейтрона. Такая процедура называется

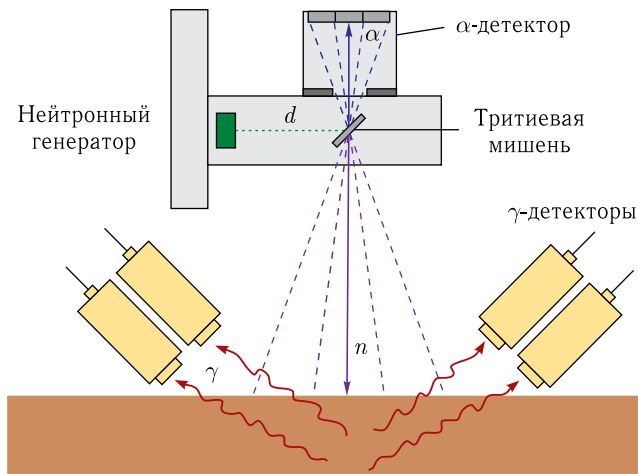


Рис. 1. Общая схема метода меченых нейтронов

мечением нейтронов. Меченые нейтроны, попадая в объект исследования, индуцируют ядерные реакции, в результате которых возбуждение ядер-продуктов снимается испусканием γ -квантов с энергетическим спектром, характерным для каждого химического элемента. Регистрация характеристического γ -излучения осуществляется γ -детекторами в совпадениях с сигналом от α -детектора. Это позволяет отделить γ -кванты, пришедшие от взаимодействий нейтронов с веществом объекта, от фонового излучения, не связанного с изучаемой пространственной областью. В этом состоит важное отличие ММН от других известных методов нейтронного анализа — он не просто определяет энергетический спектр во всей области досмотра, а дифференцирует эту информацию по отдельным пространственным элементам пробы.

В настоящее время на основе ММН созданы различные детектирующие системы, определяющие наличие взрывчатых веществ в объектах контроля вплоть до морских контейнеров [6–8]. Разработаны как анализаторы для определения элементного состава отдельных образцов проб в полевых условиях [9], так и поточные анализаторы для анализа агломерационной шихты или фосфатных руд на конвейере. ММН был с успехом применен для обнаружения алмазов внутри кимберлитовой породы без ее дробления [10–12].

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Работы проводились с прототипом установки для определения элементного состава почвы АГП-С. В его состав входили портативный нейтронный генератор ИНГ-27 со встроенным 9-пиксельным α -детектором, система из 6 γ -детекторов на основе кристаллов ВГО, система сбора данных, блок питания детекторов и нейтронного генератора.

Портативный нейтронный генератор ИНГ-27 излучает нейтроны с энергией 14,1 МэВ. Измерения производились при интенсивности нейтронного генератора $I = 2,5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$. Встроенный кремниевый α -детектор представлял собой матрицу 3×3 с размером пикселя 10×10 мм, расположенную на расстоянии 62 мм от тритиевой мишени.

Для регистрации γ -квантов, возникающих при облучении почвы пучком быстрых меченых нейтронов, использовались 6 γ -детекторов на основе кристаллов ВГО диаметром 76 мм и толщиной 65 мм. В детекторах использовались фотоэлектронные умножители модели R6233 производства фирмы Hamamatsu. Такие детекторы имеют оптимальное соотношение по стоимости и качеству характеристик и хорошо зарекомендовали себя при использовании в установках ММН. На линии 4,44 МэВ энергетическое разрешение всей системы детекторов составило $\Gamma_E = (4,42 \pm 0,14) \%$, а временное разрешение системы ($\alpha - \gamma$)-совпадений, усредненное по всей совокупности γ -детекторов, составило $\Gamma_t = (4,82 \pm 0,12)$ нс. На рис. 2 показано типичное временное распределение событий, зарегистрированных детектором при облучении образца нейтронным генератором ИНГ-27. Спектр набран в окне совпадений шириной 60 нс, которое открывается в момент прихода α -частицы. Видно, что за это время, в том числе, регистрируются события от взаимодействия немеченых нейтронов с окружающими объектами, они дают полку случайных совпадений (область полки, которая используется в качестве фона, обозначена I). Ярко выраженный пик образован γ -квантами от объекта исследований (II), амплитуда пика в несколько раз превосходит амплитуду полки случайных совпадений.

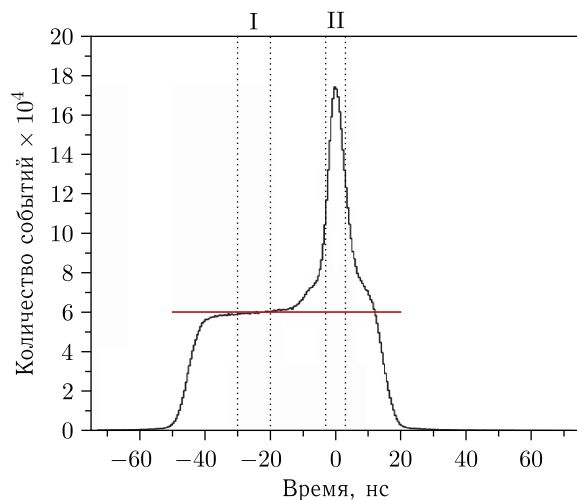


Рис. 2 (цветной в электронной версии). Временное распределение, набранное в окне совпадений 60 нс; пунктирными линиями слева выделена область полки случайных совпадений (показана красным цветом) шириной 10 нс, используемая в качестве фона; пунктирными линиями справа выделена область пика шириной 6 нс

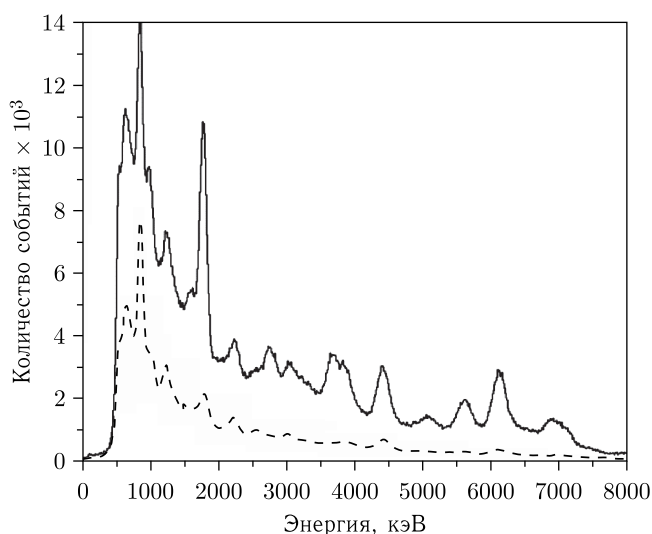


Рис. 3. Энергетический спектр γ -квантов, соответствующий временной области I на рис. 2, показан штриховой линией; энергетический спектр γ -квантов, соответствующий временной области II на рис. 2, показан сплошной линией

На рис. 3 представлен энергетический спектр полки случайных совпадений (область I на рис. 2) и спектр, образованный γ -квантами от изучаемого объекта (область II на рис. 2). Энергетическая калибровка проводилась по реперным характеристическим пикам: Fe(847 кэВ), Fe(1238 кэВ), C(4438 кэВ), O(6129 кэВ).

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводились без какой-либо предварительной подготовки и обработки проб. Обработка спектров проводилась по методике, которая была подробно изложена в [13, 14].

Гамма-спектр каждого образца раскладывался на отдельные составляющие путем подгонки его суммой опорных γ -спектров от 9 элементов, которые были измерены предварительно на той же экспериментальной установке. В качестве базовых элементов, необходимых для описания спектра почвы, были выбраны Al, C, Ca, Fe, Mg, Na, O, P, Si.

Энергетический спектр γ -квантов от облучения образца быстрыми нейтронами с энергией примерно 14 МэВ представляется в виде суммы спектров отдельных γ -линий, спектров континуума и спектра фона:

$$F(E) = \sum_j N_j \left(\sum_{i=1}^{i=n_j} \sigma_{ij}(E) P_{ij}(E) + R_j^{\text{cont}} F_j^{\text{cont}}(E) \right) + BG(E), \quad (2)$$

где N_{jj} — параметр, определяющий содержание элемента j в образце, причем данный параметр пропорционален числу атомов элемента в образце и является единым для каждой γ -линии с номером i элемента j ; n_{ij} — количество γ -линий i у элемента j ; $\sigma_{ij}(E)$ — сечение рождения γ -квантов с энергией E , соответствующей γ -линии i , при взаимодействии нейтрона с элементом j ; P_{ij} — функция отклика γ -детектора, соответствующая γ -линии с номером i элемента j ; $F_j^{\text{cont}}(E)$ — амплитуда спектра континуума, который наблюдается при высоких энергиях возбуждения практически для всех ядер, кроме легчайших; $R_j^{\text{cont}}(E)$ — нормировочный коэффициент для спектра континуума; $BG(E) = A \exp(-BE)$ — функция фона, A и B — параметры подгонки (фита).

Для получения характеристических γ -спектров основных химических элементов были использованы реактивы соответствующих оксидов (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO , Na_2CO_3 , P_2O_5 , SiO_2) с чистотой не ниже «Ч», а также пластина углерода и вода. Подробные характеристики реактивов приведены в табл. 1.

Каждый реактив измерялся в течение 90 мин. На рис. 4 показаны энергетические спектры γ -квантов для оксидов элементов, используемых в анализе.

Таблица 1. Список реактивов и их характеристики

Название образца	Чистота, %	Масса, кг
Al_2O_3	ЧДА (97,0)	2,0
CaO	Ч (96,0)	2,0
Fe_2O_3	Ч (95,0)	2,0
MgO	ЧДА (98,0)	2,0
Na_2CO_3	Ч (99,8)	1,0
P_2O_5	Ч (98,0)	2,5
SiO_2	Ч (96,0)	2,0
^{12}C		2,0
H_2O		2,0

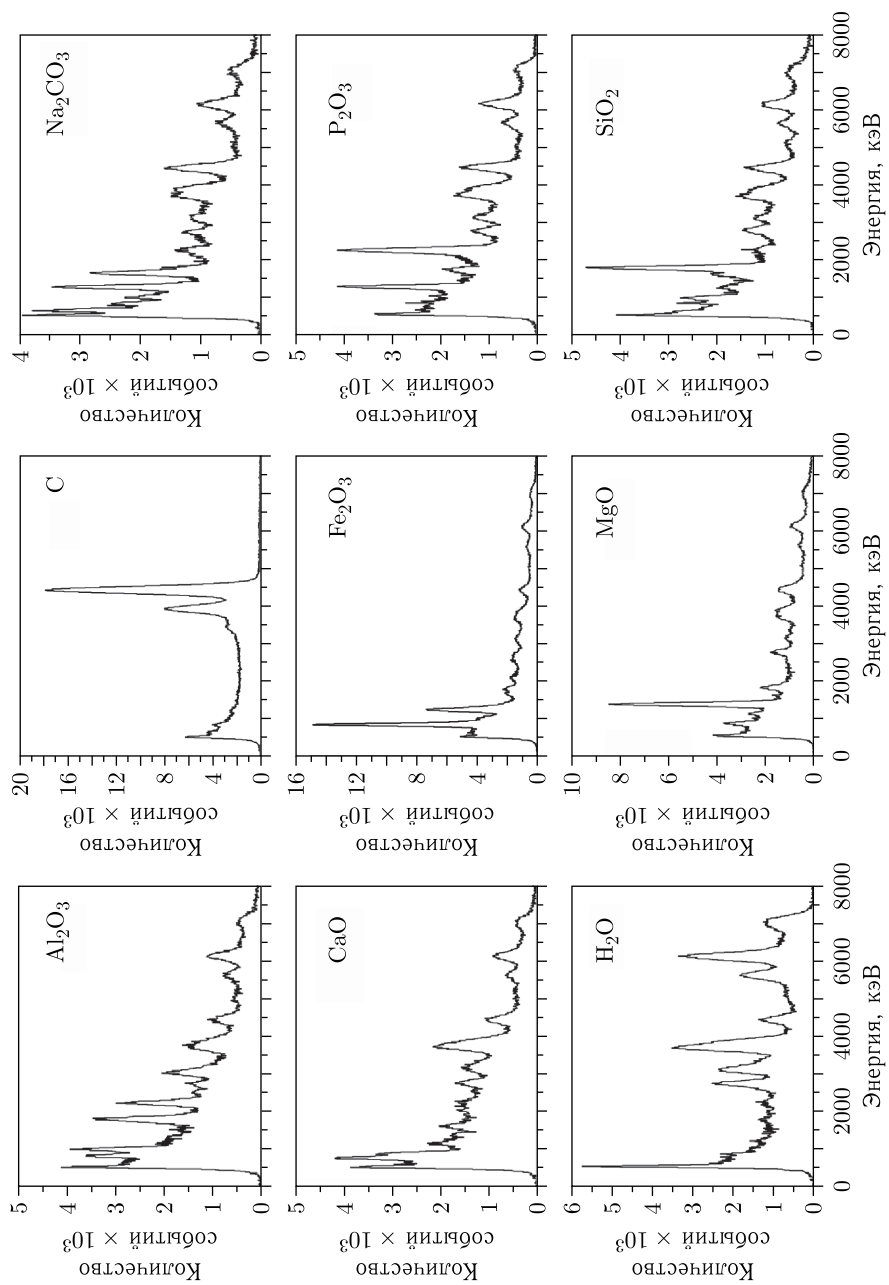


Рис. 4. Энергетические спектры γ -квантов оксидов базовых элементов

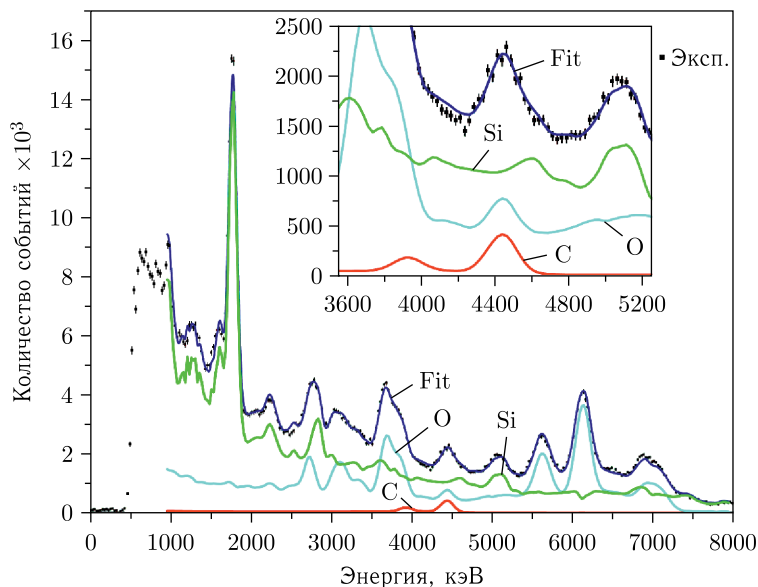


Рис. 5 (цветной в электронной версии). Энергетический спектр γ -квантов образца почвы. Точками с ошибками показаны экспериментальные данные. Разными цветами показаны вклады от энергетических спектров отдельных элементов, голубой линией — вклад от кислорода, зеленой — от кремния, красной — от углерода. Синей линией показан суммарный вклад от всех элементов

На рис. 5 приведен типичный энергетический спектр γ -квантов образца почвы. Данный спектр получен путем вычитания энергетического спектра случайных совпадений, соответствующего области временного спектра II, из энергетического спектра, соответствующего области временного спектра I (см. рис. 2 и 3). Точками с ошибками показаны экспериментальные данные. Разными цветами показаны вклады от энергетических спектров отдельных элементов. Синей линией показан суммарный вклад от всех элементов. Видно, что основной вклад в спектр почвы вносят вклады от кислорода (голубая линия), кремния (зеленая линия) и углерода (красная линия). Вклады от всех остальных элементов, присутствующих в фите, оказались равными нулю.

Также хорошо видно, насколько мал вклад углерода в общий спектр. Поэтому задача определения концентрации углерода с хорошей точностью является далеко не тривиальной. Спектр углерода, получаемый в реакции $^{12}\text{C}(n, n'\gamma)^{12}\text{C}^*$, довольно прост (см. рис. 4). В нем доминирует линия с энергией 4,44 МэВ. Однако необходимо учитывать, что при взаимодействии с ядрами кислорода быстрые нейтроны могут инициировать реакцию $^{16}\text{O}(n, n'\alpha)^{12}\text{C}^*$ с последующим снятием возбуждения $^{12}\text{C}^*$ через испускания γ -кванта с энергией 4,44 МэВ. Соответствующий пик хорошо виден на спектре кислорода (см. рис. 4). Также в спектре кремния в районе 4,50 МэВ виден пик от γ -квантов, образующихся при снятии возбуждения $^{28}\text{Si}^*$ в реакции $^{28}\text{Si}(n, n'\gamma)^{28}\text{Si}^*$. Он показан на врезке на рис. 5, где выделена часть спектра γ -квантов почвы в диапазоне 3,6–5,2 МэВ. Видно, что наблюдаемый пик вблизи

4,4 МэВ состоит из вкладов от разных реакций, поэтому напрямую связывать число событий под пиком с концентрацией углерода в почве невозможно.

ИЗМЕРЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ПРОБ

Важнейшей задачей элементного анализа почвы является построение надежной градуировочной характеристики. Для этого нужно измерить определенное количество проб с разными значениями концентрации углерода и сравнить данные ММН с результатами химического анализа. Такая задача довольно сложна, тем более что предполагает применение установки для анализа разных почв с существенно разными элементными составами. В нашей работе применена процедура градуировки, в которой использовались измерения проб, составленных из силикатного песка и сахарного песка в различных пропорциях. Масса каждой пробы составляла 30 кг, содержание сахарного песка было подобрано таким образом, чтобы массовая доля углерода в пробе менялась от 0 до 10%. Измерения проводились в режиме 3×30 мин. В итоге бралось среднее по результатам обработки каждого из трех измерений.

На рис.6 показаны результаты измерений градуировочных проб, а также градуировочная зависимость.

Полученные результаты хорошо аппроксимировались простой линейной функцией со следующими параметрами:

$$Y = (1,03 \pm 0,03)C_{\text{raw}} - (0,31 \pm 0,12), \quad (3)$$

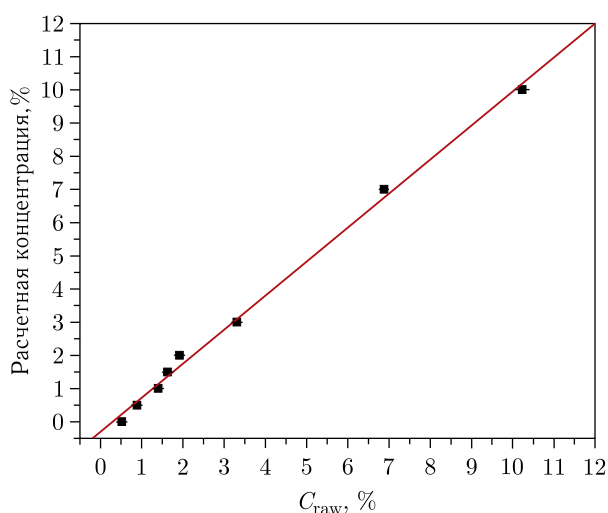


Рис. 6. Результаты измерений градуировочных проб. По оси абсцисс отложены результаты измерений концентрации углерода установкой АГП-С, по оси ординат — расчетные значения. Линией показана градуировочная характеристика. Размер маркера больше значения ошибки измерения

где C_{raw} — результаты измерений установки АГП-С; Y — расчетные значения массовой концентрации углерода.

В табл. 2 приведены значения содержания углерода $C_{\text{согг}}$ с ошибками $\Delta_{\text{согг}}$ после преобразования в соответствии с (3). Корреляционный график результатов измерений после градуировки показан на рис. 7.

Разброс градуировочных данных (сходимость с расчетными значениями) характеризуется среднеквадратичным отклонением (СКО):

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{\sum_i (X_i - Y_i)^2}{n}} = 0,2\%, \quad (4)$$

где n — число градуировочных проб; X — значение массовой концентрации элемента, измеренное АГП-С для i -й пробы; Y — значение расчетной массовой концентрации элемента для i -й пробы.

Таблица 2. Массовые доли углерода по измерениям градуировочных проб

Содержание С, %	$C_{\text{согг}}$, %	$\pm\Delta_{\text{согг}}$, %
0	0,22	0,26
0,5	0,60	0,15
1,0	1,13	0,17
1,5	1,36	0,13
2,0	1,66	0,18
3,0	3,09	0,22
7,0	6,75	0,33
10,0	10,19	0,43

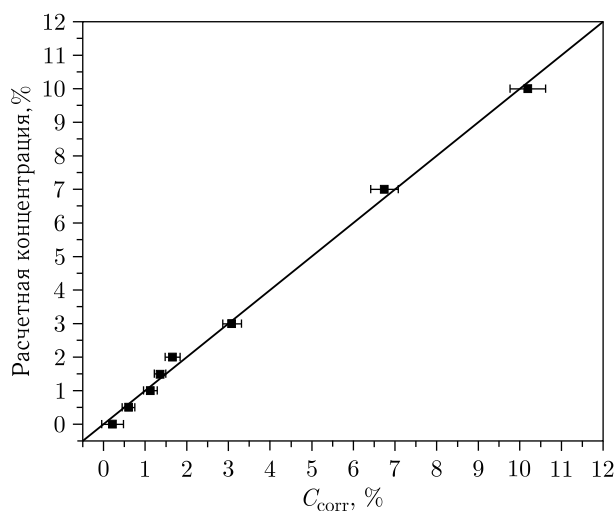


Рис. 7. Результаты измерений после градуировки. По оси абсцисс отложены результаты измерений массовой концентрации углерода после градуировки, по оси ординат — расчетные значения. Линией показана диагональ равных значений

Таблица 3. Массовые доли углерода по измерениям градуировочных проб

Элемент	Среднее содержание, %	σ_r , %	$\sigma_r^{\text{отн}}$, %
C	3,30	0,16	4,7
	1,70	0,12	6,9
O	52,01	0,45	0,9
	52,62	0,65	1,2
Si	44,65	0,29	0,6
	39,23	0,63	1,6

Для определения возможностей аппаратуры была установлена точность измерений в смысле повторяемости. Для этого две пробы измерялись 12 раз по 30 мин без смены конфигурации установки и положения проб в пространстве.

В табл. 3 показаны значения абсолютного σ_r и относительного $\sigma_r^{\text{отн}}$ среднеквадратичного отклонения повторных измерений:

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{\sum_i (C_i - C)^2}{n - 1}}, \quad (5)$$

$$\sigma_r^{\text{отн}} = \frac{\sigma_r}{C} \cdot 100 \%, \quad (6)$$

где n — число измерений; C — среднее значение массовой концентрации элемента по всем измерениям; C_i — значение массовой концентрации элемента в i -м измерении.

Таким образом, абсолютная погрешность повторных измерений массовой концентрации углерода в почве составила в среднем 0,14 %, кремния — 0,46 %, кислорода — 0,55 %.

ВЫВОДЫ

Оценены возможности прототипа установки для определения элементного состава почвы методом меченых нейтронов. Разработана процедура градуировки установки. Выполнены измерения проб почвы и градуировочных проб. Для массовой концентрации углерода получены значения абсолютного СКО повторных измерений $\sigma_r = 0,14$ % для уровней концентрации углерода 1–3 %. Сходимость с расчетными значениями составила $\sigma_r = 0,2$ %.

Благодарности. Авторы выражают благодарность сотрудникам ООО «Диамант» Е. И. Андрееву, Е. В. Зубареву, В. К. Родионову, О. Г. Тарасову, принимавшим участие в создании и испытании установки, а также Д. Н. Борисову (ОИЯИ) за помощь в подготовке образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы определения органического вещества. ГОСТ 26213-91.
2. Практическое руководство по химии почв. <https://studfile.net/preview/2465162/page:40/>.
3. Milori D., Segnini A., da Silva W. T. L., Posadas A., Mares V., Quiroz R., Martin-Neto L. Emerging Techniques for Soil Carbon Measurements // Climate Change Mitigation and Agriculture / Ed. by E. Wollenberg. 2011. V. 2.

4. *Yakubova G., Wielopolski L., Kavetskiy A., Torbert A., Prior S.* Field Testing a Mobile Inelastic Neutron Scattering System to Measure Soil Carbon // *Soil Science*. 2014. V. 179. P. 529.
5. *Valkovic V.* 14-MeV Neutrons. CRC Press, 2015. P. 262.
6. *Bystritsky V.M., Gerasimov V.V., Kadyshevsky V.G., Kobzev A.P., Nozdrin A.A., Rogov Y.N., Rapatsky V.L., Sadovsky A.B., Salamatin A.V., Sapozhnikov M.G., Sissakian A.N., Slepnev I.V., Slepnev V.M., Utkin V.A., Zamyatin N.I., Peredery A.N., Likhachev N.P., Romanov I.V., Safonov M.V., Sedin A.N., Scherbakov A.G.* DVin – Stationary Setup for Identification of Explosives // *Phys. Part. Nucl. Lett.* 2008. V. 5. P. 441–446.
7. *Bystritsky V.M., Zamyatin N.I., Zubarev E.V., Rapatsky V.L., Rogov Y.N., Romanov I.V., Sadovsky A.B., Salamatin A.V., Sapozhnikov M.G., Safonov M.V., Slepnev V.M., Philipov A.V.* Stationary Setup for Identifying Explosives Using the Tagged Neutron Method // *Phys. Part. Nucl. Lett.* 2013. V. 10. P. 442–446.
8. *Pesente S., Nebbia G., Viesti G., Daniele F., Fabris D., Lunardon M., Moretto S., Nad K., Sudac D., Valkovic V.* Progress in Tagged Neutron Beams for Cargo Inspections // *Nucl. Instr. Meth. B*. 2007. V. 261. P. 268–271.
9. *Bolshakov I., Kolesnik M., Sorokin M., Kremenets V., Razinkov E., Rogov Y., Sapozhnikov M.* Application of Tagged Neutron Method for Element Analysis of Phosphorus Ore // *Intern. J. Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2020. V. 5. P. 54–59.
10. *Alexakhin V. Yu., Bystritsky V.M., Zamyatin N.I., Zubarev E.V., Krasnoperov A.V., Rapatsky V.L., Rogov Y.N., Sadovsky A.B., Salamatin A.V., Salmin R.A., Sapozhnikov M.G., Slepnev V.M., Khabarov S.V., Razinkov E.A., Tarasov O.G., Nikitin G.M.* Detection of Diamonds in Kimberlite by the Tagged Neutron Method // *Nucl. Instr. Meth. A*. 2015. V. 785. P. 9–13.
11. *Bystritsky V.M., Nikitin G.M., Rogov Y.N., Sadovsky A.B., Sapozhnikov M.G.* Application of the Tagged Neutron Method for Diamonds Detection in Kimberlite // *IMPC*. 2018. Canadian Inst. of Mining, 2019.
12. *Rogov Y.N., Kremenets V., Sapozhnikov M., Sebele M.* Application of Tagged Neutron Method for Detecting Diamonds in Kimberlite // *Instrum.* 2020. V. 4. P. 33.
13. *Алексахин В.Ю., Быстрицкий В.М., Замятин Н.И., Зубарев Е.В., Красноперов А.В., Рапацкий В.Л., Рогачев А.В., Рогов Ю.Н., Садовский А.Б., Салмин Р.А., Сапожников М.Г., Слепнев В.М., Хабаров С.В., Разинков Е.А., Тарасов О.Е., Склярков Е.В., Ухова Н.Н., Лавренчук А.В.* Оценка возможности определения элементного состава горных пород с помощью метода меченых нейтронов. Препринт ОИЯИ 14-2015-52. Дубна, 2015.
14. *Alexakhin V. Yu., Bystritsky V.M., Zamyatin N.I., Zubarev E.V., Krasnoperov A.V., Rapatsky V.L., Rogachev A.V., Rogov Y.N., Sadovsky A.B., Salmin R.A., Sapozhnikov M.G., Slepnev V.M., Khabarov S.V., Razinkov E.A., Tarasov O.G., Sklyarov E.V., Lavrenchuk A.V.* Determination of Elemental Composition of Rocks by Tagged Neutron Method // *Fundamental Interactions and Neutrons, Nuclear Structure, Ultracold Neutrons, Related Topics: Proc. of XXIII Intern. Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei Dedicated to the Centenary of the Birth of F.L. Shapiro (1915–1973) (ISINN-23)*, Dubna, May 25–29, 2015. Dubna: JINR, 2016. P. 463–468.