

Определение концентрации углерода в почве методом меченых нейтронов

В.Ю.Алексахин¹, Е.А.Разинков⁴, Ю.Н.Рогов^{1,4}, А.Б.Садовский^{1,4},
М.Г.Сапожников^{1,4}, И. Д. Дашков^{1,3}, Д. Н. Грозданов^{1,2}, Ю. Н. Копач¹,
В. Р. Ской¹, Н. А. Федоров¹

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

²Институт ядерных исследований и ядерной энергетики Болгарской академии наук, София, Болгария

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва, Россия

⁴ООО «Диамант», Дубна, Россия

Зачем измерять углерод в почве?

- Агрохимия
 - Органический углерод – показатель плодородия почвы
- Экология
 - Во всем мире **запасы углерода** в первом метре почвы оцениваются в **1,417 гигатонн (ГТ)** – почти в два раза больше, чем в нашей атмосфере и в десятки раз больше уровней ежегодных антропогенных выбросов.
 - Почвенный органический углерод чувствителен к тому, как почва управляется; нерациональное использование земель является причиной того, что почвы теряют органическое вещество/углерод и происходят выбросы парниковых газов.

<https://www.fao.org/about/meetings/soil-organic-carbon-symposium/key-messages/ru/>

Содержание органического углерода в почве

- Менее 1% - в песчаных почвах
- Более 20% - в заболоченных почвах
- 1-4 % - типичный естественный уровень

Нужен точный, быстрый, сравнительно дешевый метод определения С на уровне 1-4 % в полевых условиях

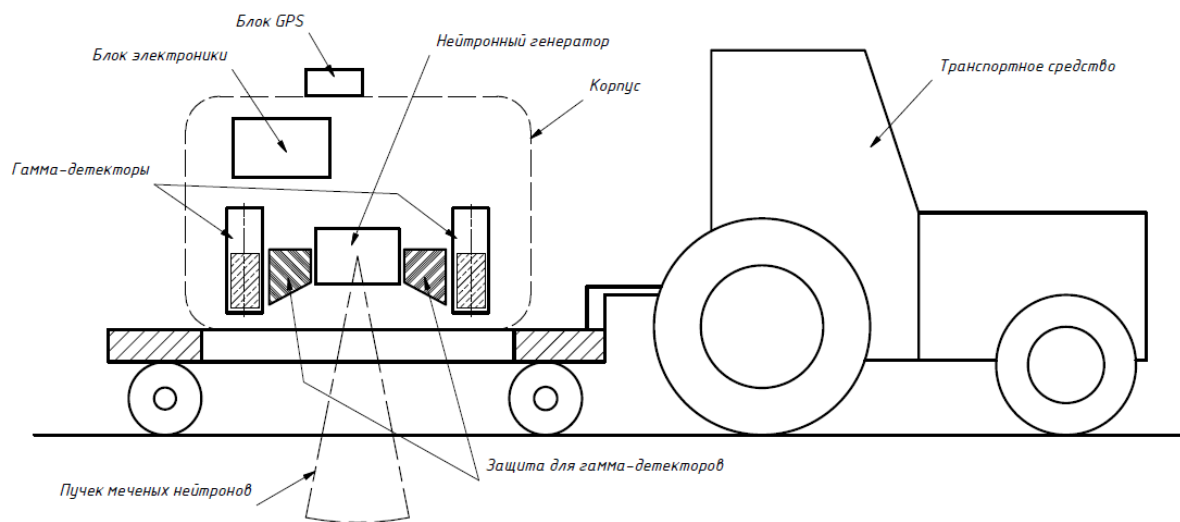
Методы определения С

- Стандартный подход к определению элементного состава почвы требует большого и трудоемкого отбора проб, их подготовки и последующего химического анализа
- Методы лазерной (LIBS) и инфракрасной (NIRS) спектроскопии: небольшие участки поверхностного слоя почвы, глубиной от 0,1 до 1 см (ММН ~30 см)

Мобильные анализаторы на основе метода меченых нейтронов разрабатываются в США для проведения элементного анализа:

1. компоста (G. Yakubova et al, Compost Science & Utilization, DOI:10.1080/1065657X.2019.1630339)
2. почвы (G. Yakubova et al, Applied Radiation and Isotopes 150 (2019) 127–134)
3. связывания атмосферного углерода в почве (L. Wielopolski et al, Soil Sci. Soc. Am. J. 2008, 72, 1269-1277.)

Мобильные анализаторы на основе метода меченых нейтронов



Состав мобильного анализатора:

- Транспортное средство
- Нейтронный модуль
- Блок GPS
- АРМ оператора

Нейтронный модуль состоит из:

- Ускорителя дейтронов, обеспечивающего непрерывный пучок нейтронов с энергией 14 МэВ
- Блока детекторов гамма-излучения
- Системы сбора и обработки данных

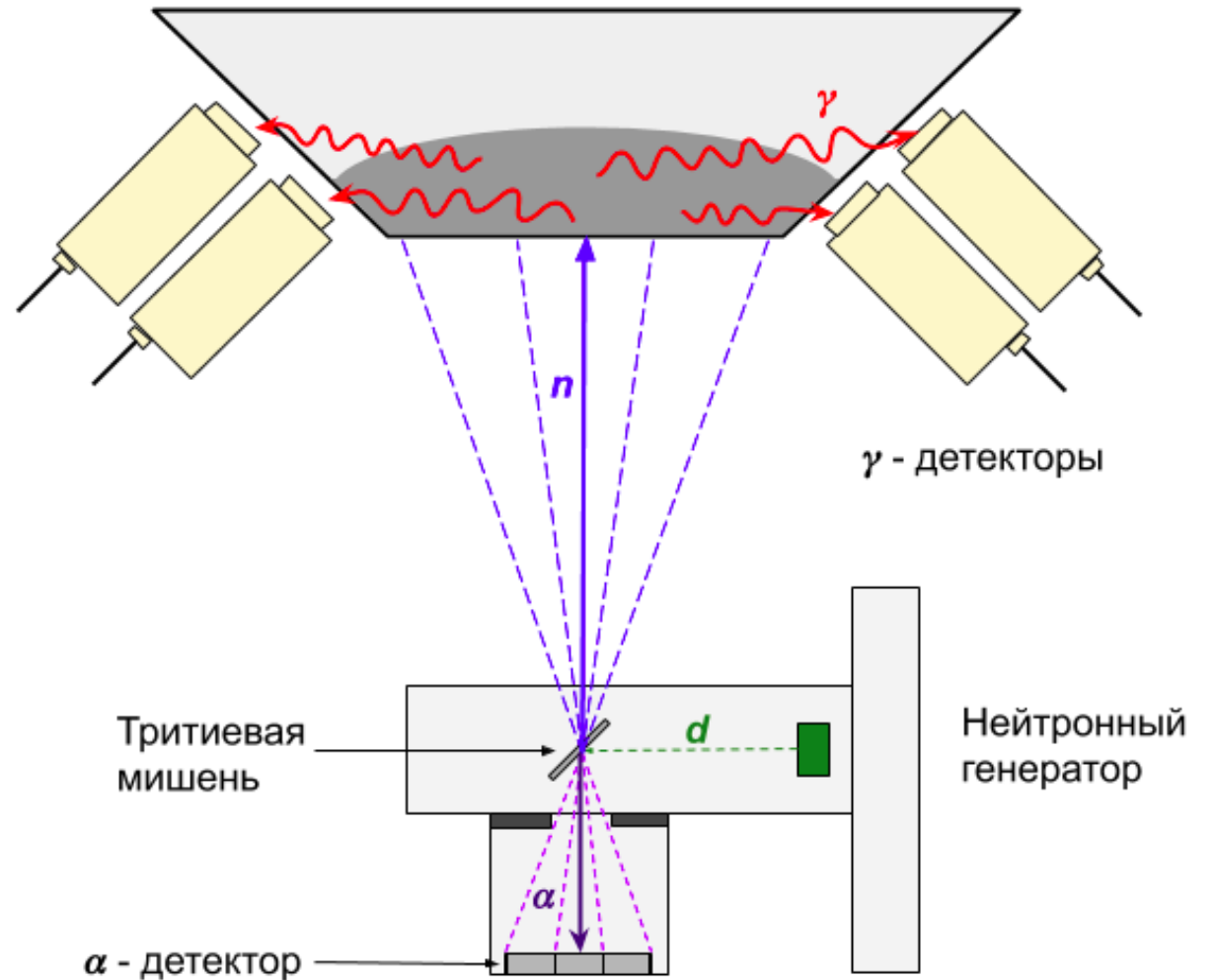
ММН

Быстрые нейтроны (14,1 МэВ)

Реакция $d + {}^3\text{H} \rightarrow {}^4\text{He} + n$

Реакция неупругого рассеяния ($n, n'\gamma$)

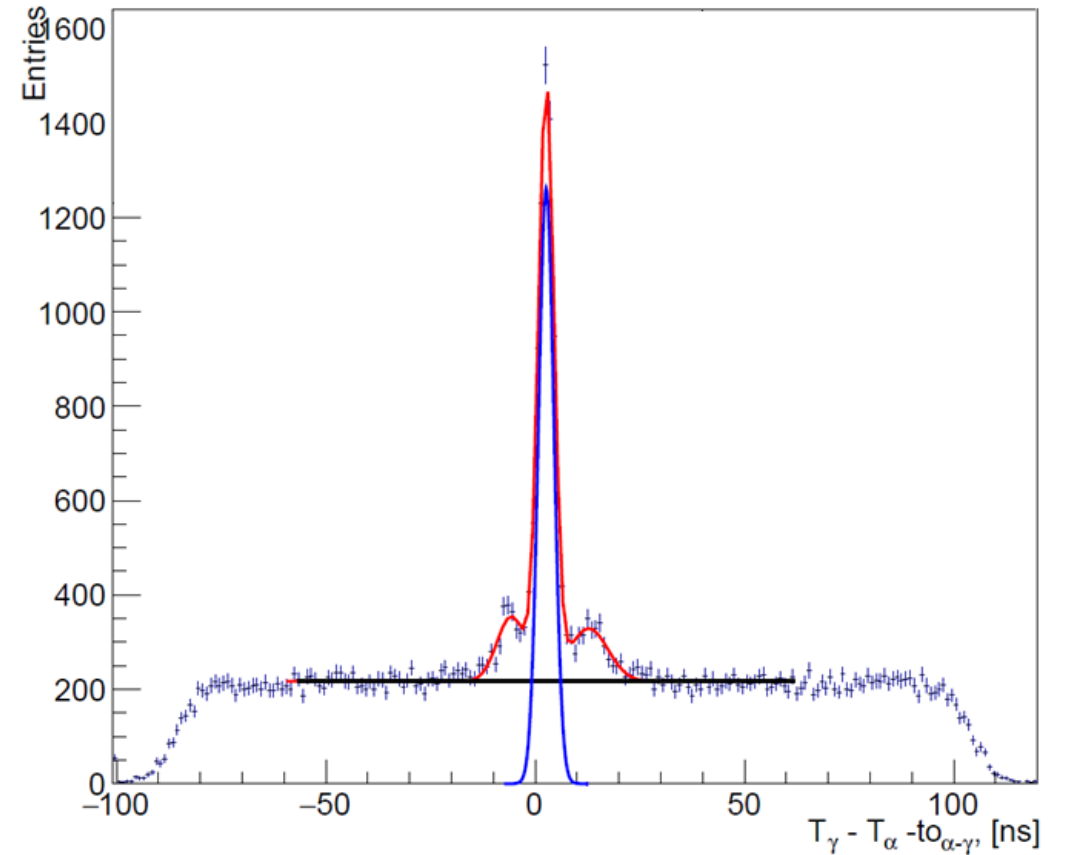
Возможность осуществлять совпадения
между сигналами



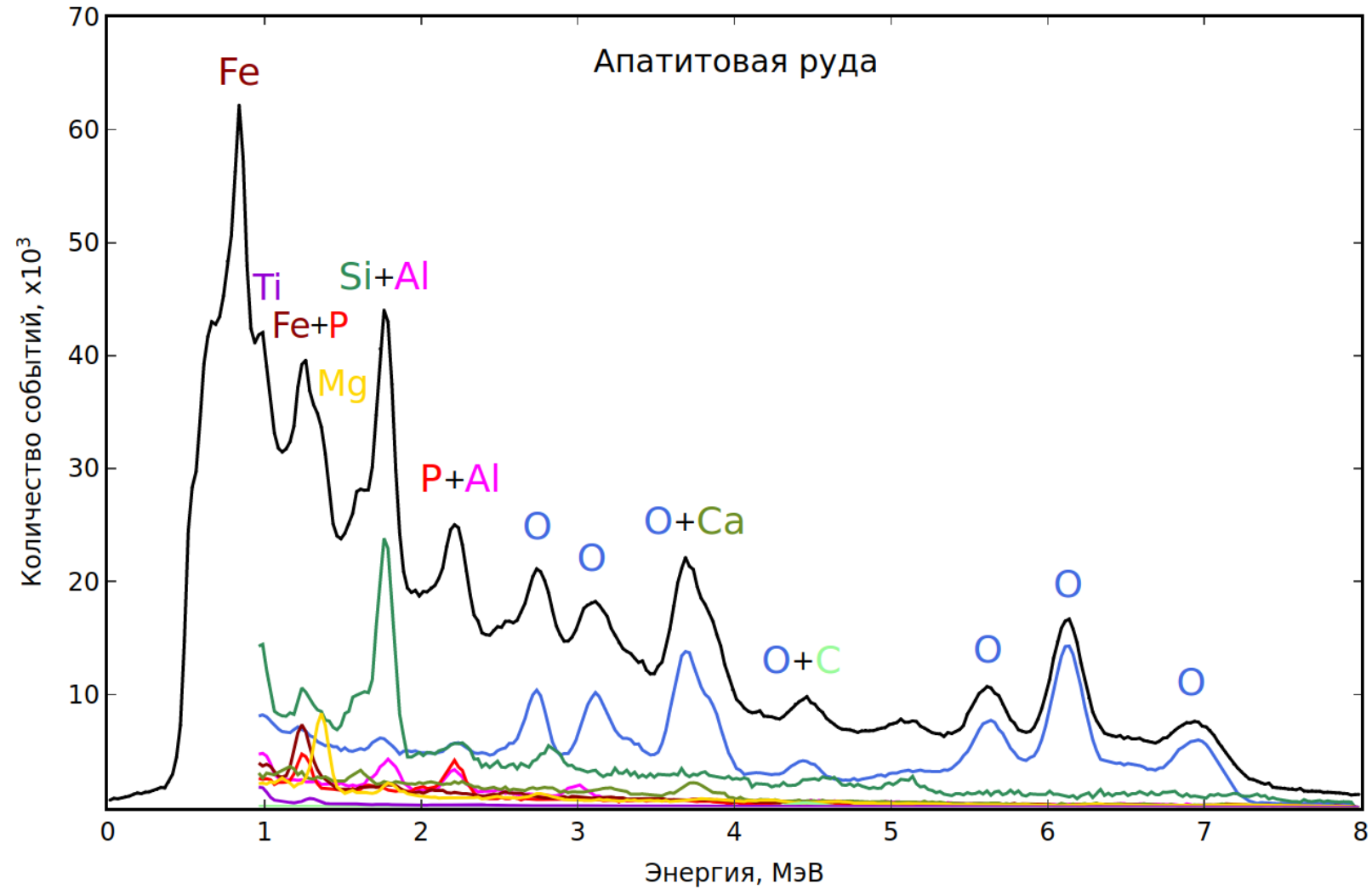
ММН

- 1 Можно выделить только область временного спектра, соответствующую приходу γ -квантов только от исследуемого объекта
- 2 Энергетический спектр γ -квантов от исследуемой области можно очистить от случайных совпадений
- 3 Отношение сигнал/фон в 200 раз лучше

Окно совпадений – 60-120 нс



Спектр образца



Макет установки



Было (2011 г):

- Интенсивность НГ – $1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$
- Число меченых пучков – 64
- Число γ -детекторов – 6 шт.
- Габариты 120x50x50 см

Стало:

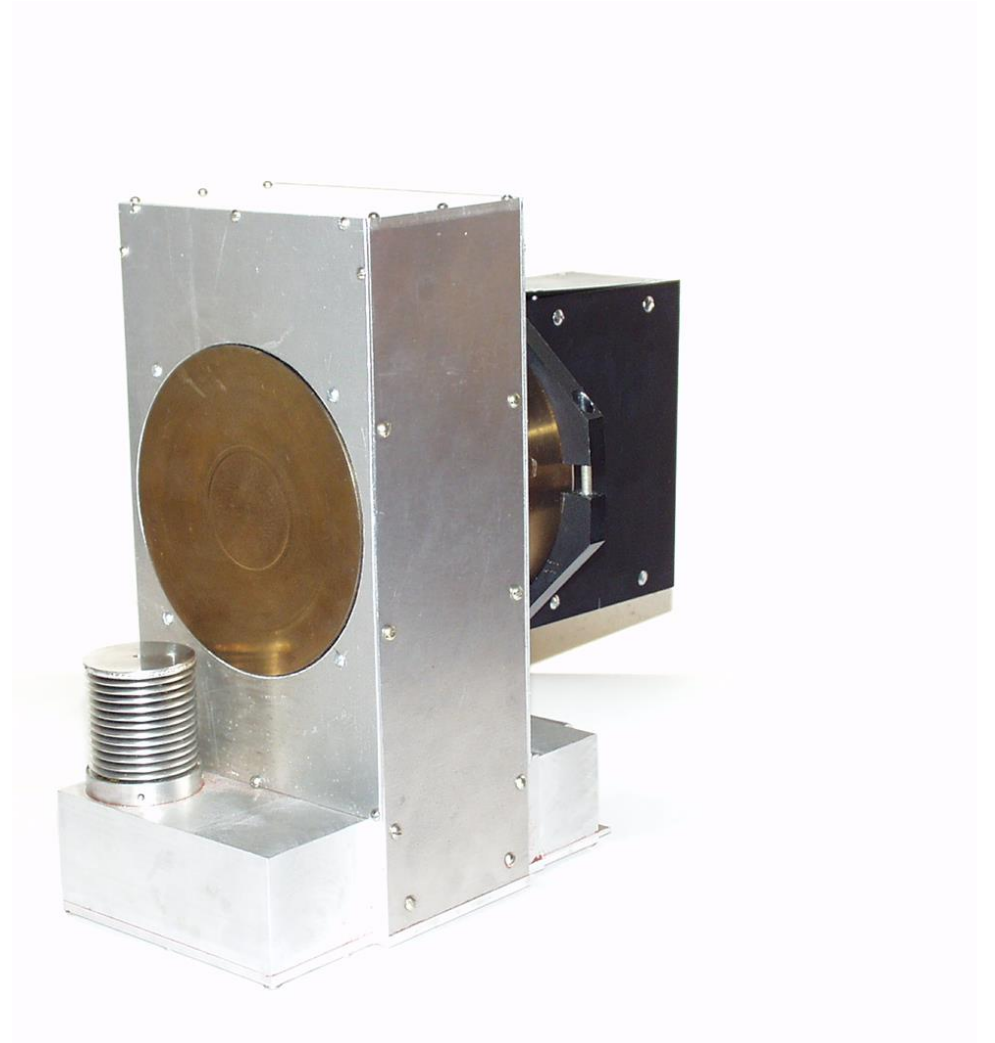
- Номинальная интенсивность
НГ – $5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$
- При измерениях – $2,5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$
- Число меченых пучков – 9
- Число γ -детекторов – 6 шт.

Макет установки



Нейтронный генератор

- Нейтронный генератор ИНГ-27 производства ФГУП ВНИИА им. Н.Л.Духова
- $I = 5 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$
- Масса – 8 кг
- Высота – 300 мм
- Альфа-детектор - матрица 3x3 (10x10мм)



Гамма-детекторы

- Тип сцинтиллятора ВГО
- Размер сцинтиллятора 76x65 мм
- Регистрируемые энергии 0,5-11 МэВ
- Рабочий диапазон температур от +5 до +50°C
- Масса 3,4 кг
- Габаритные размеры 89x265 мм
- Фотоэлектронный умножитель R6233 фирмы Hamamatsu
- $\Gamma_E = (4,42 \pm 0,14) \%$ на линии 4,44 МэВ
- $\Gamma_t = 4,82 \pm 0,12$ нс



Описание спектра пробы

Фитирующая функция(I)

Фитирующая функция для всех элементов $j = C, O, Si, Mg, Ca, Fe, Al$ выглядит следующим образом (параметры фита выделены жирным шрифтом):

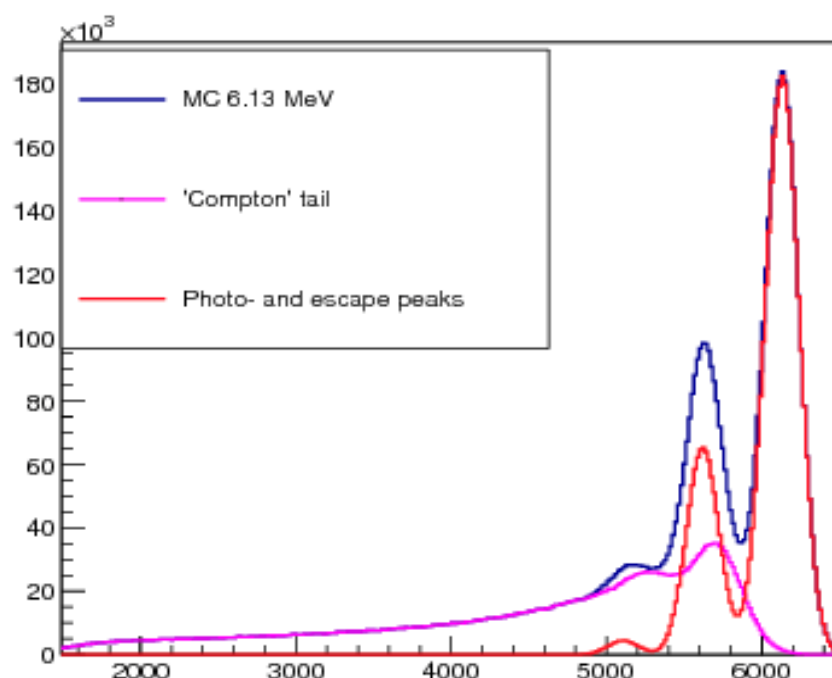
$$S(E) = \epsilon_{ph}(E) \sum_{j=C,O,Si\dots} (\mathbf{N}_j \sum_{i=1}^{i=n_j} \sigma_{ij} P_{ij}(E) + R_j^{Conti} Cont_j(E)) + Bg(E)$$

n_j - количество пиков для элемента j , P_{ij} - фитирующая функция (функция отклика) для одной гамма-линии i с энергией E_i , \mathbf{N}_j - параметр определяющий содержание элемента j в спектре, σ_{ij} - сечение рождение гамма кванта с энергией E_{ij} . R^{Conti} - коэффициент нормировки "Спектра континуума", $Cont_j(E)$ - амплитуда "Спектра континуума". Поскольку сечения рождения σ_{ij} и эффективности пиков полного поглощения (входят в P_{ij}) заданы, для данного элемента нормировка определяется одним параметром \mathbf{N}_j . $Bg(E)$ - функция "фона". ϵ_{ph} - эффективность пика полного поглощения.

Фитирующая функция(II)

Фитирующая функция (функция отклика) для одной гамма-линии с энергией E_i выглядит следующим образом (параметры фита выделены жирным шрифтом):

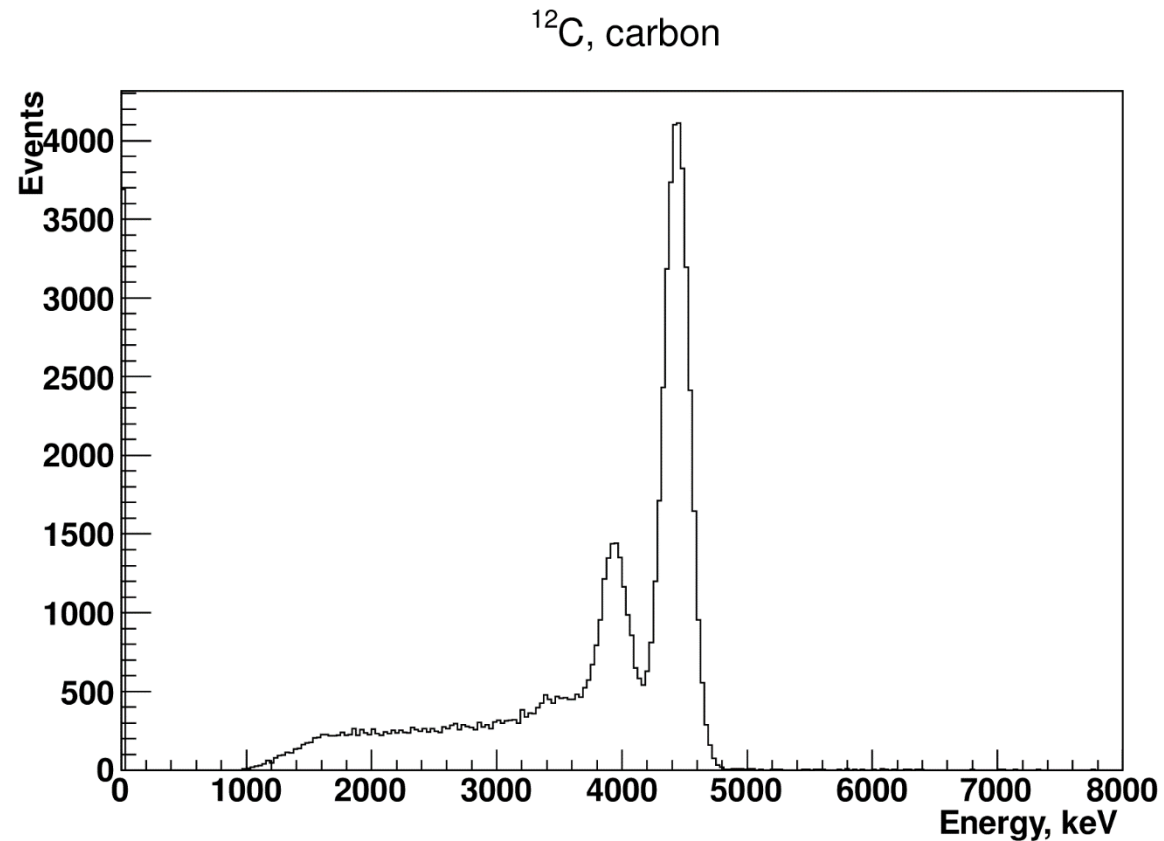
$$P_i(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i^{\text{ph}}} G(E_i, \sigma_i^{\text{ph}}) + \frac{R_0 N_i^{\text{es}}}{\sqrt{2\pi}\sigma_i^{\text{es}}} G(E_i - 511, \sigma_i^{\text{es}}) + \frac{N_i^{\text{es}2}}{\sqrt{2\pi}\sigma_i^{\text{es}2}} G(E_i - 1022, \sigma_i^{\text{es}2}) + N_i^c R_{\text{Compt}} C(E_i, E)$$



N_i - параметр определяющий амплитуду линии i в спектре, σ_i^{ph} - энергетическое разрешение пика полного поглощения для энергии гамма-кванта E_i . Энергетические разрешения σ_i^{es} , $\sigma_i^{\text{es}2}$ связаны с разрешением σ_i^{ph} по закону $\sigma(E_1)/\sigma(E_2) = \sqrt{E_1/E_2}$. c_{ph} - эффективность пика полного поглощения. Зависимость отношений $N_i^{\text{es}}/N_i^{\text{ph}}$ и $N_i^{\text{es}2}/N_i^{\text{es}}$ от энергии установлена по МС, однако для подстройки используется R_0 . R_{Compt} - подстроечный коэффициент амплитуды "Комптоновского хвоста", $C(E_i, E)$ - функция "Комптоновского хвоста". $G(x, \sigma)$ - функция Гаусса.

Методика измерений

Получены спектры: (Al, C, Ca, Fe, Mg, Na, O, P, Si)

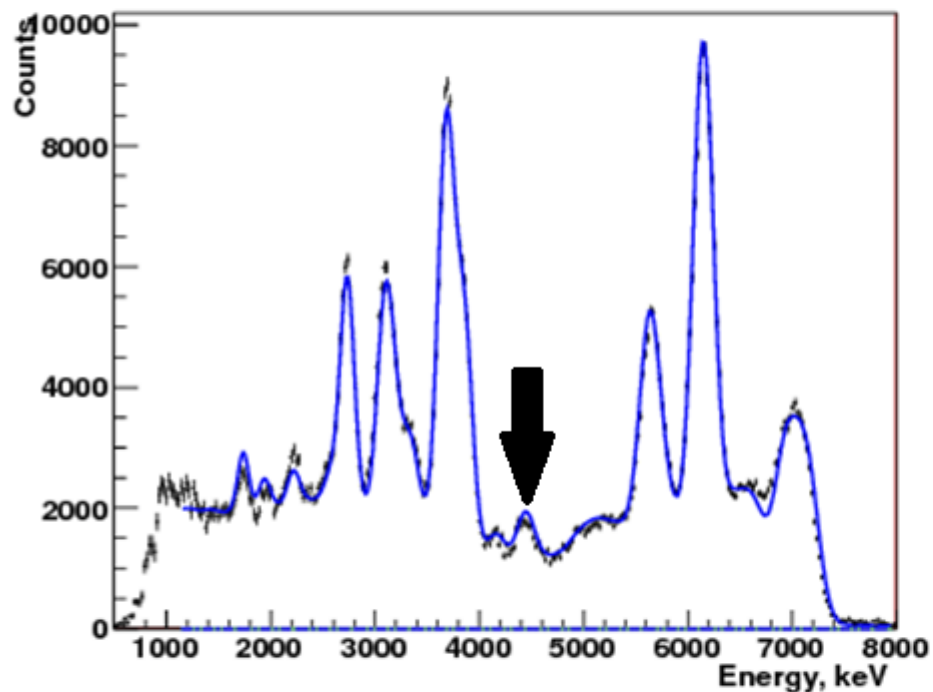


- Спектр углерода максимально прост – одна линия с энергией 4,44 МэВ
- Большое сечение образование – 180 мб

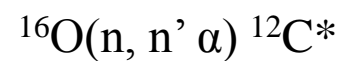
Фитирующая функция(III)

Гамма линии ^{16}O . Для случая $E_\gamma > 1\text{MeV}$ и $\sigma > 4\text{ mBarn}$

H_2O

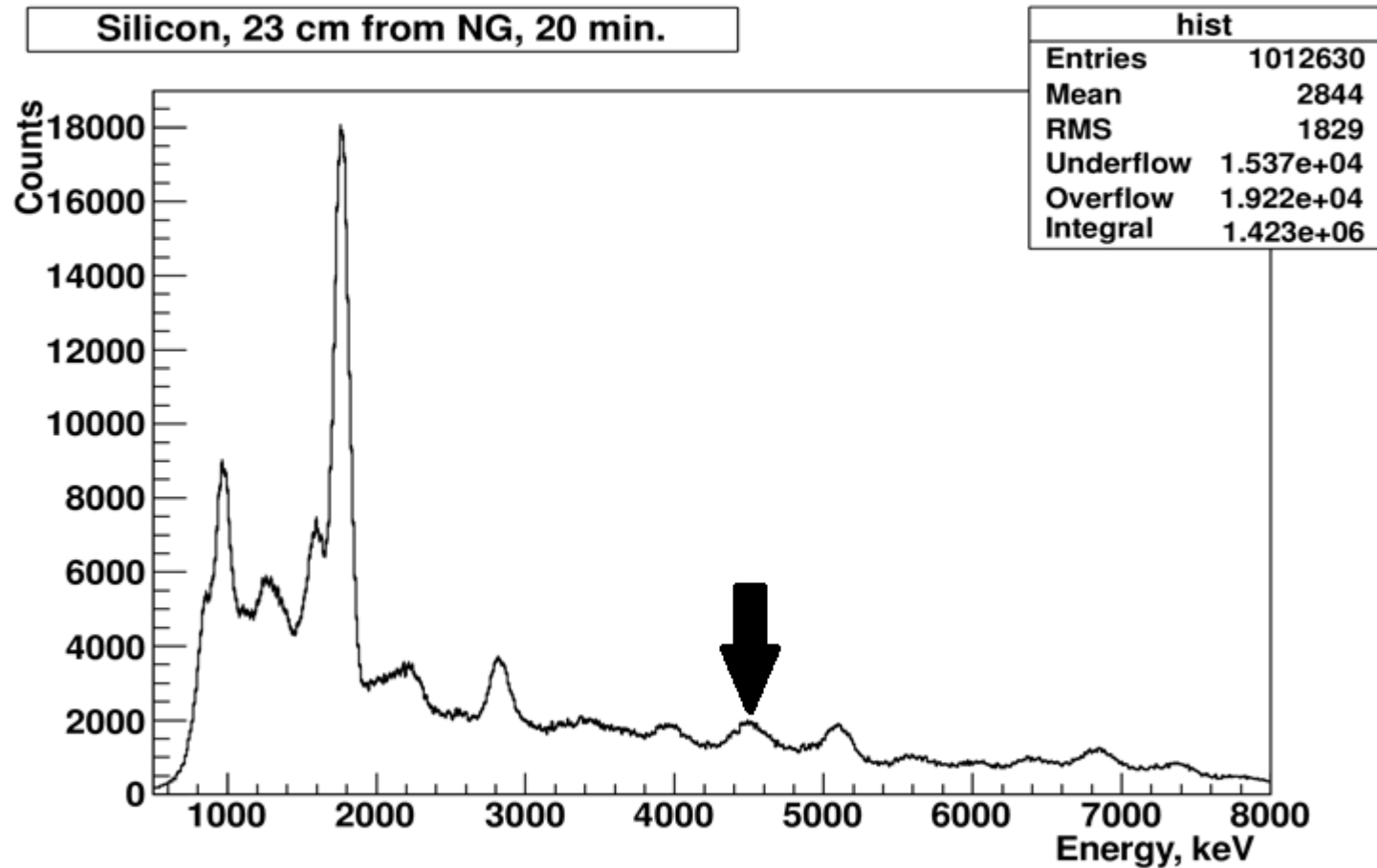


E_γ keV	σ mBarn	process
7117	52	$(n, n')^{16}\text{O}$
6917	51	$(n, n')^{16}\text{O}$
6130	146	$(n, n')^{16}\text{O}$
4950	3	$(n, n')^{16}\text{O}$
4438	10	$(n, n' \alpha)^{12}\text{C}$
4163	6	$(n, n')^{16}\text{O}$
3854	37.8	$(n, \alpha)^{13}\text{C}$
3840	5.8	$(n, n')^{16}\text{O}$
3685	85	$(n, \alpha)^{13}\text{C}$
3089	25.6	$(n, \alpha)^{13}\text{C}$
2742	30	$(n, n')^{16}\text{O}$
1955	3.	$(n, n')^{16}\text{O}$
1755	5.	$(n, n')^{16}\text{O}$



Кремний

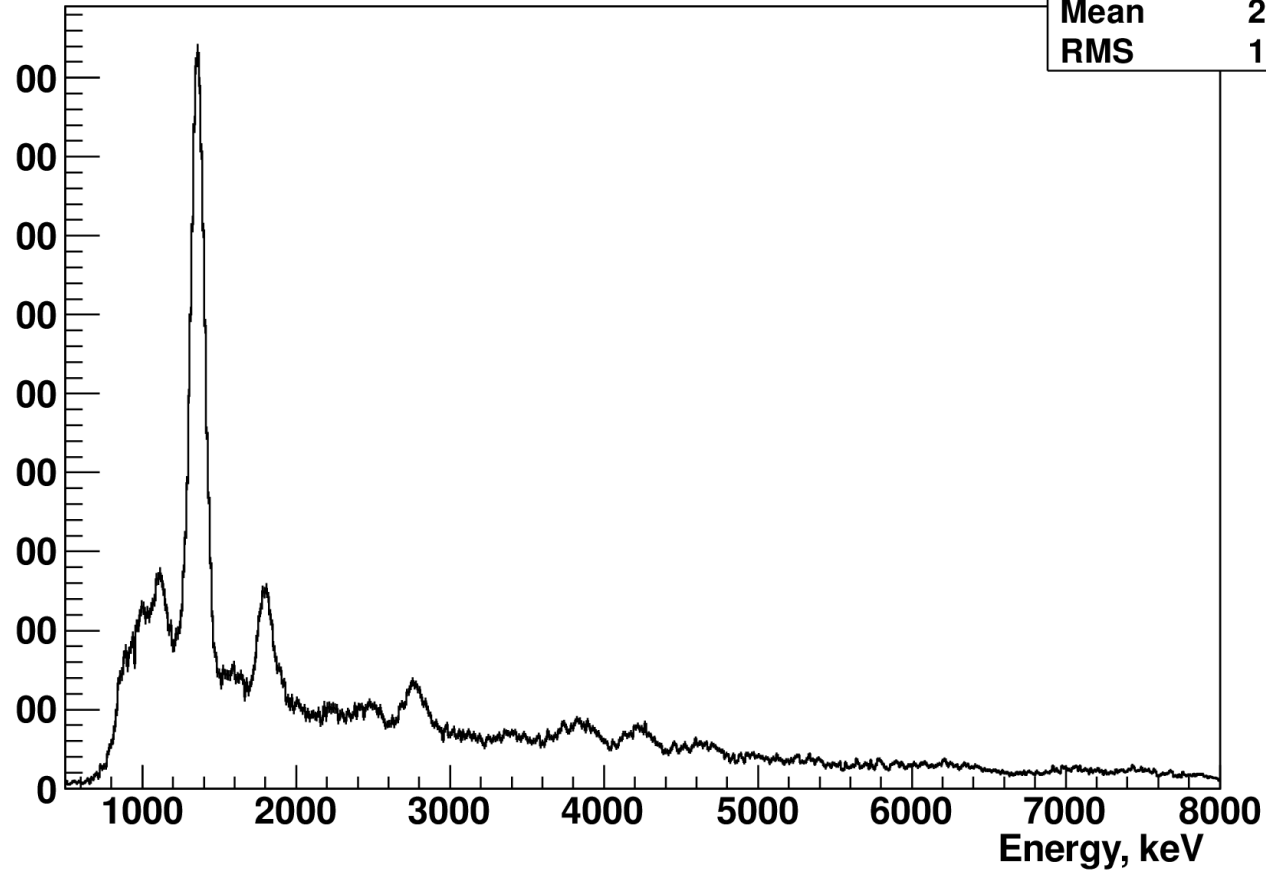
Пик 4,5 МэВ в реакции $^{28}\text{Si}(n, n' \gamma) ^{28}\text{Si}^*$



Магний

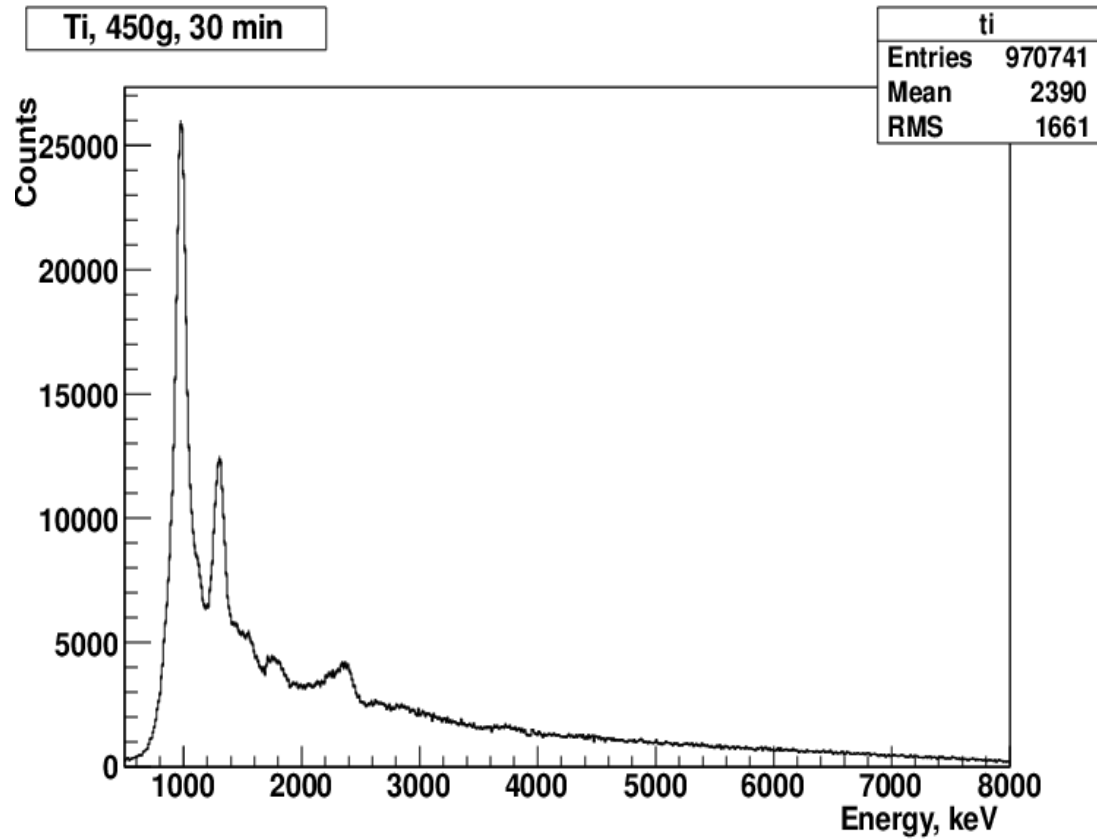
1g, 120g, 30 min

mg	
Entries	2508
Mean	27
RMS	17



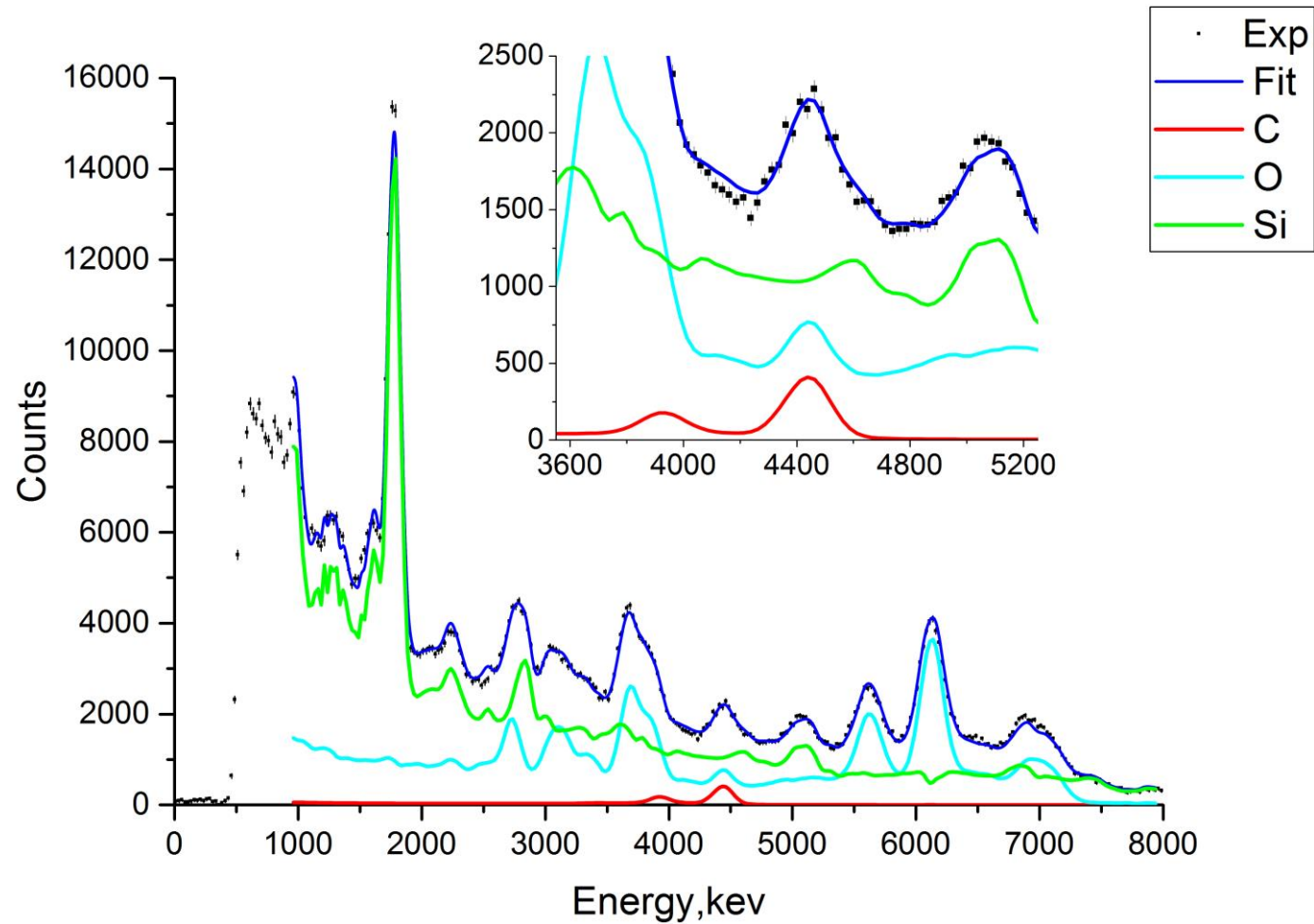
1369 кэВ	450 мб
1809 кэВ	81 мб
2770 кэВ	45 мб
3867 кэВ	30 мб
4239 кэВ	30 мб
4640 кэВ	22 мб

Титан



984 кэВ	666 мб
1312 кэВ	238 мб
1437 кэВ	49 мб
1555 кэВ	32 мб
1762 кэВ	23 мб
2240 кэВ	32 мб
2375 кэВ	54 мб

Спектр образца почвы



Оценка погрешности измерений-повторяемость

- Пробы с $C = 3,0\%$ и $C = 1,0\%$ измерены в режиме 12x30 мин.
- Таким образом, абсолютная погрешность в смысле повторяемости измерения C в почве составляла $0,2\%$.

$$СКО = \sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n - 1}$$

Содержание С, %	С, %	
	СКОабс	СКОотн
3,3	0,16	4,7
1,7	0,08	4,8

Процедура градуировки

- 1 Подготавливаются и измеряются пробы (сахар + песок в различных пропорциях)
- 2 Кол-во проб = 8
- 3 Масса пробы 30 кг
- 4 Диапазон изменения массовой доли углерода от 0 до 10%
- 5 Измерения проводились в режиме 3x30 мин

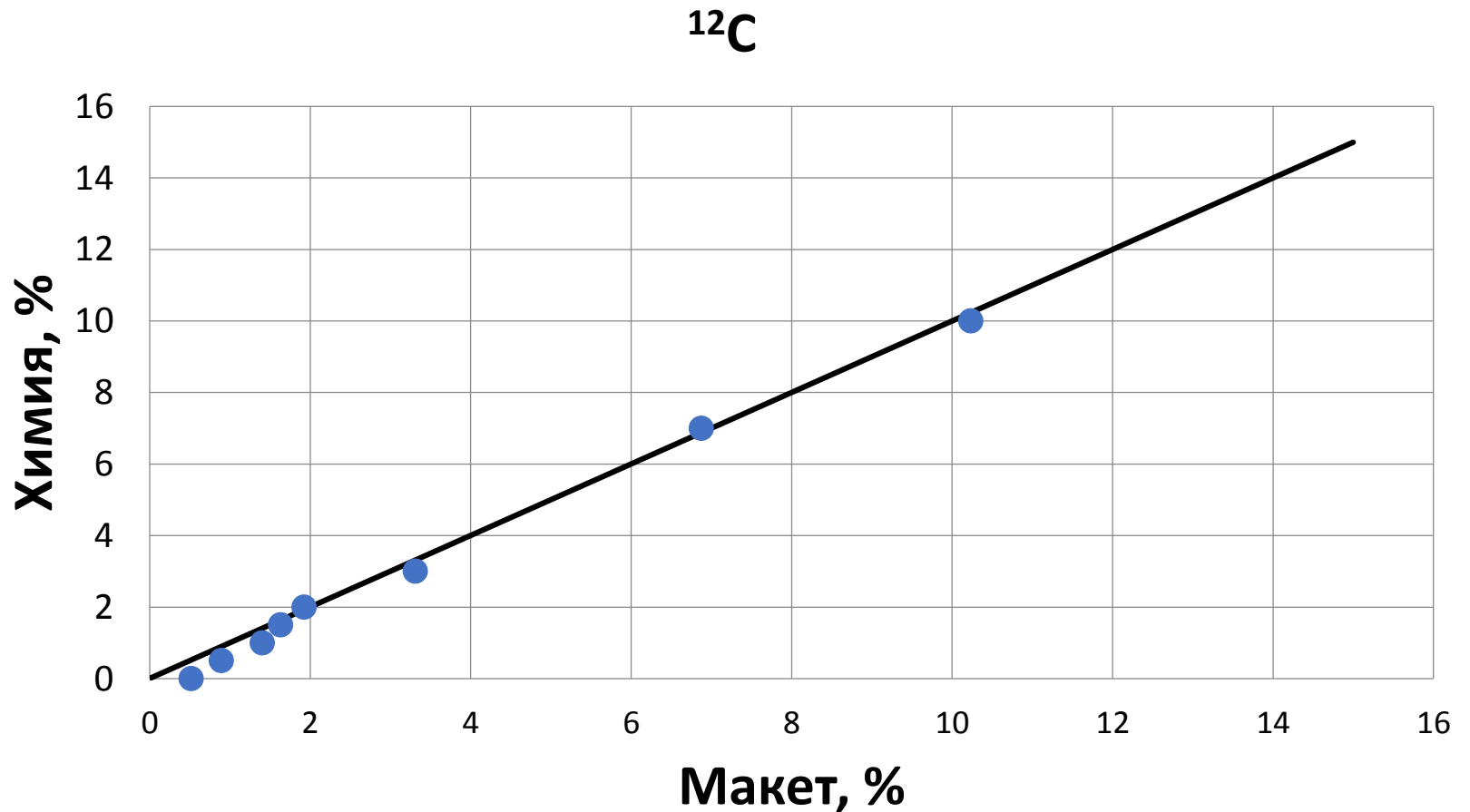
Определение градуировочной характеристики

$$Y = (1,03 \pm 0,03) * X - (0,31 \pm 0,12)$$

$$СКО = \sum_{i=1}^n \frac{(X_i - Y_i)^2}{n - 1}$$

Разброс градуировочных данных характеризуется СКО

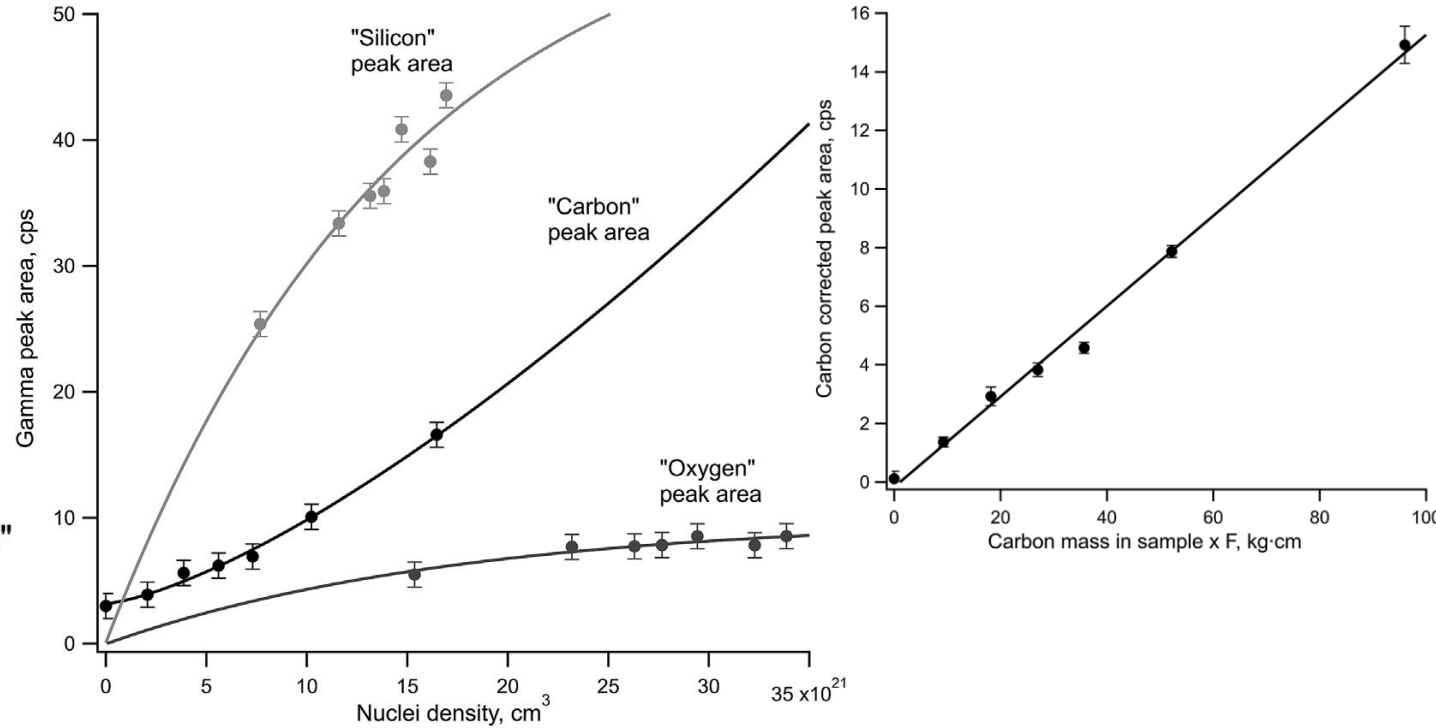
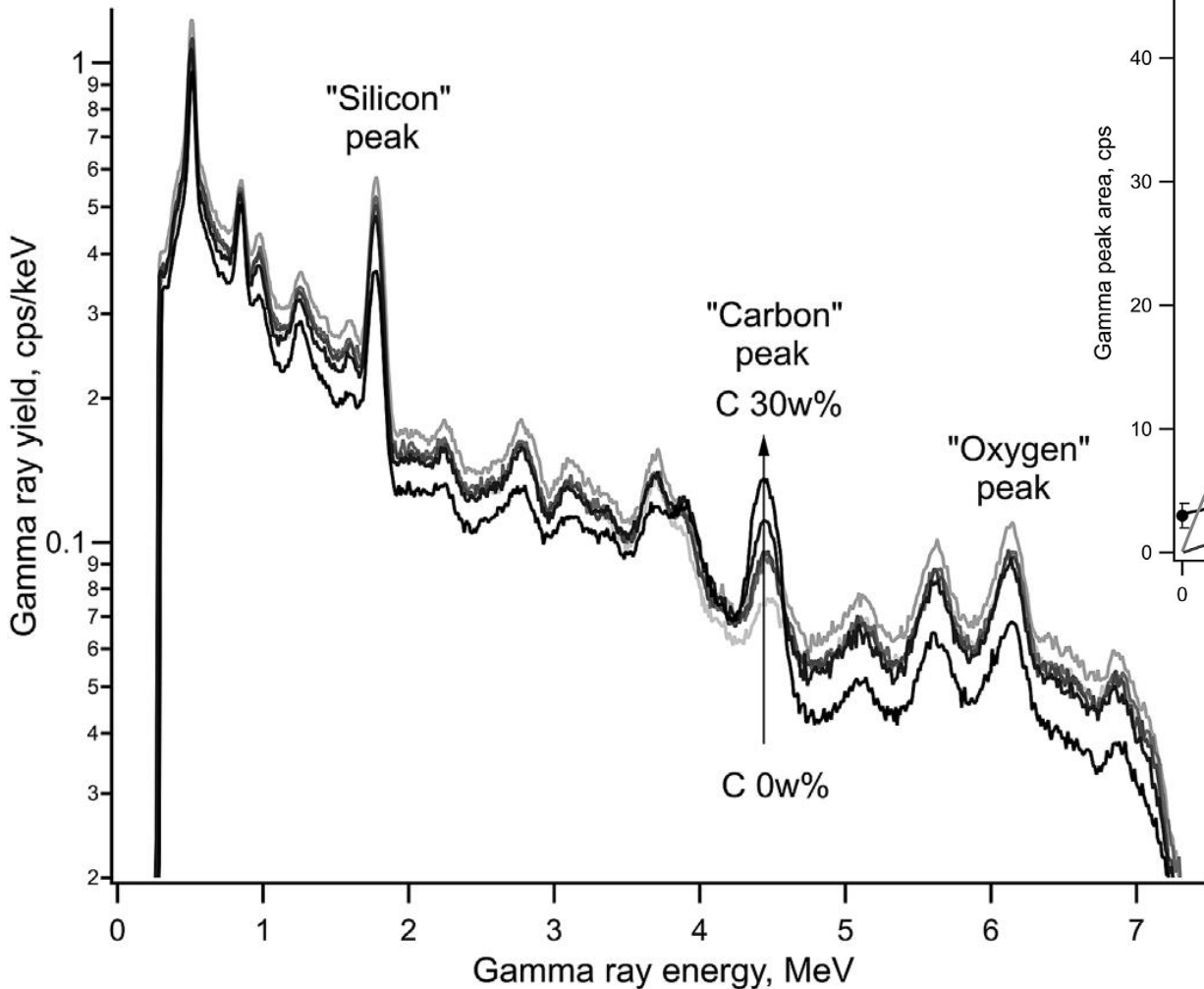
$$\sigma_r = 0,2 \%$$



Tagged neutron method for carbon analysis of large soil samples

Yakubova, Galina & Kavetskiy, Aleksandr & Prior, Stephen & Torbert, H.. (2019).

Tagged neutron method for carbon analysis of large soil samples. Applied Radiation and Isotopes. 150. 10.1016/j.apradiso.2019.05.028.



NG: API120 (Thermo Fisher): 10^7 n/s

PMT: Hamamatsu R13089

GD: NaI(Tl) 10x10x48 cm

Sample box: 40x40x20 cm

Source-to-sample surface distance - 51

Выводы

- Оценены возможности установки для определения элементного состава почвы методом меченых нейтронов.
- Разработана процедура градуировки установки.
- Получены значения абсолютного ($\sigma_r \approx 0,1\%$) и относительного ($\sigma_r^{\text{отн}} \approx 5\%$) стандартного отклонения повторяемости измерений для уровней концентрации углерода порядка 1-3%.

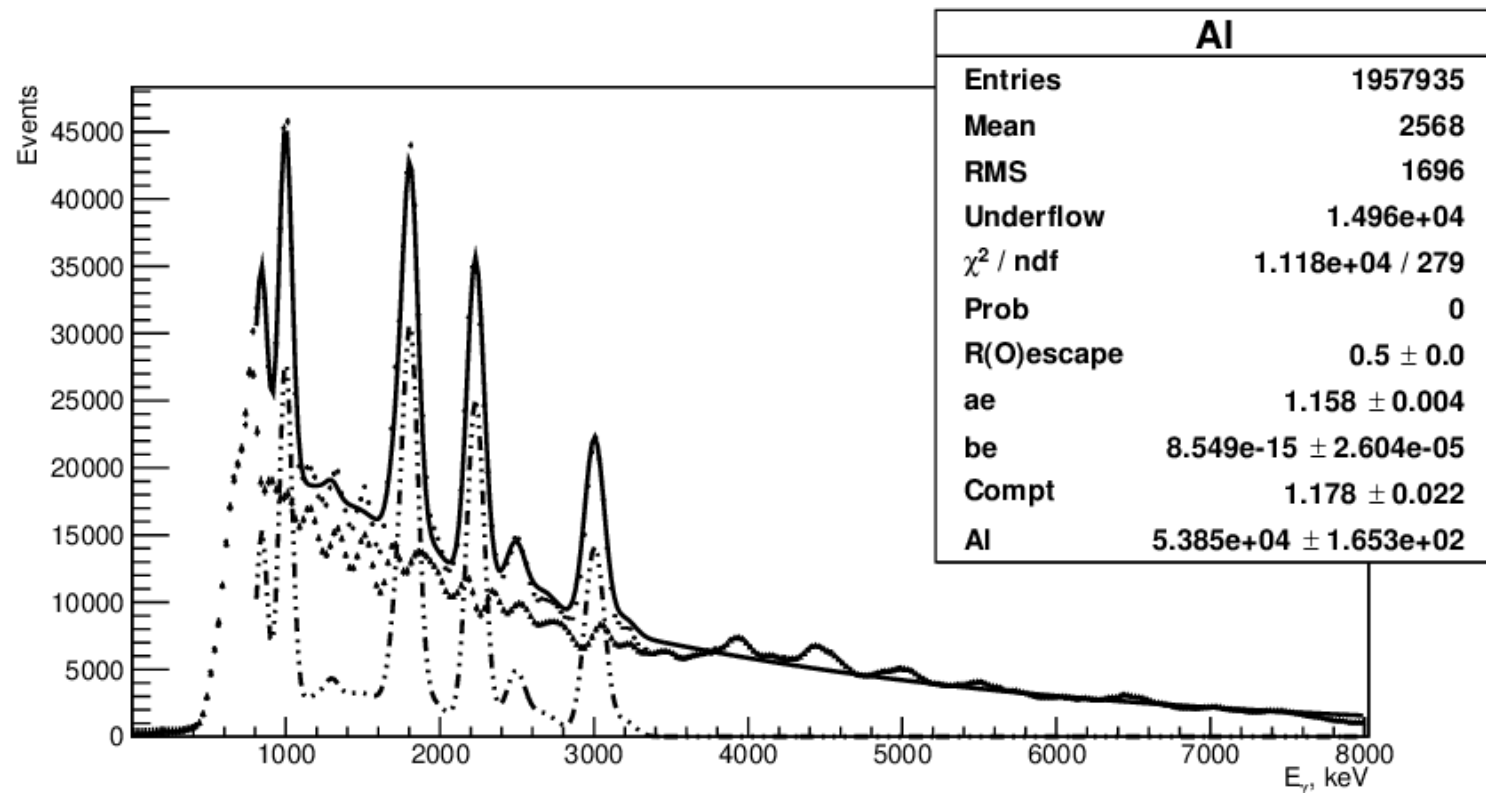


Рис. 2: Результат фитирования спектра алюминия. Черные точки - экспериментальный спектр, сплошная линия - результат фита линиями алюминия и функцией фона $BG(E)$, спектр от всех дискретных линий показан штрихпунктирной линией с тремя точками, а разность между экспериментальными точками и спектром от всех дискретных линий показана треугольниками. Приведены парметры фитирования.

Методика измерений

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. 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. Также в спектре кремния в районе 4,50 МэВ виден пик от γ -квантов, образующихся при снятии возбуждения $^{28}\text{Si}^*$ в реакции $^{28}\text{Si}(n, n' \gamma) ^{28}\text{Si}^*$.

Методика измерений

Измерения проводились без какой-либо предварительной подготовки и обработки проб.

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

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

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