

УДК537.635;544

**Яхин Р.Г.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: [rojyakhin@yandexd.ru](mailto:rojyakhin@yandexd.ru)

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, Казань, ул. Зеленая, д. 1

**Яхин Э.Р.** – эксперт-криминалист

E-mail: [elmiryr@mail.ru](mailto:elmiryr@mail.ru)

**Экспертно-криминалистический центр МВД по РТ**

Адрес организации: 420032, Россия, Казань, ул. 1 Мая, д. 23

### **Накопление радиационных центров в веществе**

#### **Аннотация**

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спектроскопии исследованы вещества органического происхождения, оказавшиеся под воздействием фоновой радиации. Приведены спектры ЭПР, наблюдавшиеся при различных значениях дозы облучения исследуемого образца рентгеновским излучением. Проведены теоретические расчеты, обработка экспериментальных результатов, на основе которых определены накопившиеся дозы облучения веществ. Максимально возможная ошибка проведенных измерений составляет до 10 %.

**Ключевые слова:** ЭПР, радиационное облучение, кости, зубы, парамагнитный центр, доза облучения, археологический возраст.

В связи с обострившимся кризисом в мире и связанными с ним различного рода техногенными проблемами значительно возрастает интерес к дозиметрии зубной эмали и костной ткани человека и животных с применением метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Неорганические составляющие костной ткани и зубной эмали являются очень удобными естественными дозиметрами. Они постоянно при неизменных условиях среды находятся при их владельцах, что очень важно для дозиметрии. По концентрации парамагнитных центров (ПЦ), образованных в них под воздействием радиационного облучения, можно идентифицировать дозу облучения. Данная проблема актуальна как для обслуживающего персонала атомных электростанций и атомных судов, так и для жителей, населяющих местности и регионы, загрязняемые радиоактивными промышленными отходами или в результате техногенных аварий [1-3].

Разработано много новых методов датирования, которые могут применяться в весьма сложных случаях. Это и радиометрические «часы», различные физико-химические методы, метод радиометрического датирования, радиоуглеродный метод, метод использования изменения магнитного поля Земли (раз в пятьсот тысяч лет), метод рацемизация аминокислот, метод электронно-парамагнитного резонанса, термолюминесцентный метод, датирование по остаточной намагниченности, датирование по патине и многие другие. Каждый из вышеназванных методов датирования в принципе чреват возможностью получения неверной даты вследствие случайности, небрежности или влияния нераспознанных искажающих факторов. Поэтому археологи обычно стараются датировать изучаемые ими памятники и находки разными методами, чтобы уменьшить вероятность ошибки [4, 5].

С этой точки зрения интересны также проблема датирования археологических находок органического происхождения и тесно связанный с ЭПР дозиметрией метод ЭПР датирования, являющийся фактически ее логическим продолжением [5, 6]. Суть метода такова, что, определив в образце накопившуюся поглощенную дозу облучения, легко с достаточной точностью идентифицировать, адаптированный к местным условиям, возраст исследуемой находки. Основой ЭПР дозиметрии и ЭПР датирования эмали зуба и костных тканей является определение при помощи сигнала электронно-парамагнитного резонанса концентрации парамагнитных центров, образованных в кристаллитах гидроксиапатита под действием радиационного облучения. Как известно, наряду со многими другими минеральными веществами, составляющими ткани костей и эмали зубов, гидроксиапатиты являются одними из основных составляющих неорганического происхождения.

Физические основы ЭПР спектроскопии при датировании изложены в монографии [5]. Описаны природные процессы, благодаря которым идет образование новых парамагнитных центров и обратный (или противоположный) процесс релаксации таких образований в нейтральное состояние. Накопление радиационных центров в природе описывается уравнением [4, 5]:

$$\frac{dC_r}{dt} = k(C_p - C_r), \quad (1)$$

где  $C_r$  – концентрация радиационных центров;  $k=fhI$  – эффективность образования радиационных центров,  $f$  – радиационная чувствительность,  $I$  – интенсивность ионизирующего излучения;  $C_p$  – концентрация предцентров;  $t$  – время.

Концентрация радиационных центров тем ближе к величине  $C_p$ , чем больше времени прошло с момента закрытия системы. При этом количество образовавшихся центров пропорционально палеодозе  $D_F$ , то есть произведению мощности радиационного фона  $F$  на продолжительность воздействия ионизирующего излучения  $t$ . В этих условиях возраст минерала определяется соотношением:

$$t = D_F/F, \quad (2)$$

где  $D_F$  – палеодоза в Гр,  $F$  – радиационный фон в Гр/год.

Обычно измерение величины палеодозы проводится с использованием методики добавочных доз или регенерации.

Процесс теплового разрушения (рекомбинации) радиационных центров для линейной скорости рекомбинации описывается уравнением [1, 2]:

$$\frac{dC_r}{dt} = V_i(T_i)C_r, \quad (3)$$

где  $V_i(T_i)$  – вероятность рекомбинации центров при температуре  $T_i$ .

Из уравнения (3) рассчитывают несколько значений параметров  $V_i(T_i)$  для различных температур [1, 2]:

$$V_i(T_i) = V_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_i}\right), \quad (4)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $E_a$  – энергия активации и  $V_{\infty}$  – предэкспоненциальный множитель (вероятность рекомбинации центров при бесконечно высокой температуре).

Затем из системы уравнений Аррениуса (4) для различных температур получают значения рекомбинационных параметров.

В ряде публикаций указывается на возможное отличие процессов рекомбинации электронов и дырок в лабораторных экспериментах и в природных условиях. Во-первых, процесс облучения минералов в природных системах проходит при низком радиационном фоне за счет радиоактивных элементов, содержащихся в породе в кларковых концентрациях, в то время как лабораторное облучение проводится при высоких интенсивностях ионизирующего излучения. В последнем случае могут возникать дополнительные неравновесные дефекты. Во-вторых, отжиг в природных условиях проходит при низкой температуре в течение длительного времени. Лабораторный отжиг при высоких температурах может приводить к механизмам аннигиляции центров, отличающимся от природных, и, соответственно, к искаженным рекомбинационным параметрам. В-третьих, в лабораторных условиях облучение и отжиг разделены во времени, в то время как в природных условиях они протекают одновременно. Поэтому измерение значения рекомбинационных параметров радиационных центров в кварце из природной геологической системы представляют несомненный научный интерес.

Процесс накопления радиационных центров в минерале в природной системе, в которой одновременно протекают процессы их образования и разрушения, описывается уравнением [4, 5]:

$$\frac{dC_o}{dt} = k(1 - C_o) - V_i(T_i)C_o, \quad (5)$$

где  $C_o = C_r/C_p$  – относительная концентрация радиационных центров.

ЭПР спектроскопия позволяет детектировать парамагнитные центры и радикалы. Эти центры могут быть образованы в минерале ионизирующим излучением минерал, являющийся диэлектриком, имеет две энергетических зоны, где может находиться электрон, – валентную зону (основное состояние) и зону проводимости. Во время

формирования минерала все электроны находятся в основном состоянии. Под действием естественного излучения электроны могут быть перенесены на более высокие энергетические уровни. После короткого периода диффузии эти возбужденные электроны рекомбинируют с дырками вблизи валентной зоны. Тем не менее, все естественные минералы имеют некоторое количество зарядово-дефицитных центров, которые способны захватывать электроны и образовывать парамагнитные центры. Количество захваченных конкретным видом центров электронов и, следовательно, амплитуда ЭПР-сигнала пропорциональны интенсивности излучения и времени облучения.

В ЭПР-датировании [5, 6] исследуемый образец работает как дозиметр, который регистрирует излучение от всех радиоактивных источников в своем окружении плюс космическое излучение. Естественная радиоактивность в основном излучается изотопами U и Th цепей распада и распадом  $^{40}\text{K}$  (более слабые источники  $^{87}\text{Rb}$  и  $^{14}\text{C}$ ). ЭПР-возраст определяется следующим соотношением [5, 6]:

$$D_F = \int_0^T D(t) dt, \quad (6)$$

где  $D_F$  – полная доза, накопленная образцом с момента образования или последнего обнуления, или это значение определяется методом добавляемых доз (рис. 1). Интенсивность излучения  $D$ , необязательно постоянную во времени, получают из анализа радиоактивных элементов в образце и окружении.

Как можно видеть из выражения (6), для определения ЭПР-возраста необходимо определить два основных параметра: накопленную дозу облучения  $D_F$  и интенсивность облучения  $D$ . На оба значения воздействуют разнообразные процессы, протекающие в системе, которые рассмотрены и суммированы ниже.

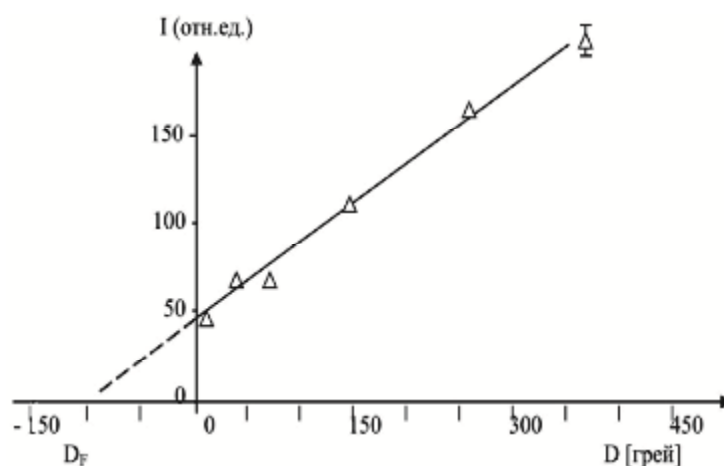


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от дозы радиации

$D_F$  образуется всеми радиоактивными источниками, проникающими в образец, и определяется «методом добавочных доз». Для этого исследуемые образцы последовательно облучались возрастающими  $\gamma$ -дозами ионизирующего излучения, что вызывает увеличение концентрации парамагнитных центров и, соответственно, возрастание интенсивности измеряемых ЭПР-сигналов. Экстраполяция до нуля интенсивности ЭПР-сигнала позволяет определить дозу  $D_F$  [5].

Вычисление ошибки определения  $D_F$  достаточно сложно, особенно при экспоненциальной кривой аппроксимации, при этом измерения накопленной дозы дают ошибку около 5÷10 %.

Условия корректного определения накопленной дозы облучения рассмотрены в монографии [5].

Исследования проводились на ЭПР-спектрометре ER-200 SRC фирмы «Bruker» (Германия). Для облучения образцов мы использовали источник ионизирующего излучения – настольная рентгеновская установка для структурного анализа УРС-55,

специально откалиброванная для наших исследований с вольфрамовым анодом рентгеновской трубки.

Исследуемые образцы очищались от верхнего слоя загрязнения механическим способом, затем промывались в растворе спирта и сушились. Специальным приспособлением костные ткани или зубная эмаль дробились до размеров порядка 0,2 мм. Отобранные одинаковые количества порошка объемом 0,5 см<sup>3</sup> взвешивались и помещались в стандартные кварцевые ампулы.

Измерения проводились в режиме ЭПР-поглощения. Поскольку может происходить микроволновое насыщение, ЭПР-измерения должны проводиться при низких уровнях СВЧ-мощности (порядка 2 мВт). Дополнительно для устранения лишних сигналов пик ЭПР-сигнала записывался с высоким разрешением (~0,5 Грр). Оба требования ведут к сравнительно низкой применимости ЭПР-сигнала. Так как некоторые сигналы близки к уровню шума, спектрометр ЭПР оптимально настраивался. Образец помещался в центр резонатора. Чтобы убедиться в том, что все части образца измеряются при одинаковых условиях, мы использовали для измерений кварцевую пробирку. Расположение может быть зафиксировано как путем использования ленты, обернутой вокруг пробирки, так и ограничителя на нижней стенке резонатора. Некоторые спектрометры имеют для этих целей тефлоновую палочку, тем не менее, при измерении малых образцов эта палочка усложняет настройку и уменьшает сигнал. Если тефлоновый ограничитель заменить кварцевой пробиркой, этот эффект исчезает. Обычно оказывается эффективнее располагать образец в центре резонатора (особенно когда измеряются малые образцы с невысокой концентрацией спинов), поэтому работы велись с кварцевыми колбами различных диаметров.

Для улучшения отношения сигнала к шуму накапливали измеряемый сигнал. Особое внимание обращали на отсутствие дрейфа при накоплении, так как это могло способствовать уширению сигналов.

Поскольку измерения относительных ЭПР-интенсивностей должны быть воспроизводимы, спектры записывались при наличии теплового равновесия в спектрометре.

Так как амплитуда ЭПР-сигнала пропорциональна плотности образца в центре резонатора, определенное внимание уделялось спрессовыванию образца. Интенсивность сигнала от порошка может изменяться из-за различной упаковки. Также имеется угловая зависимость амплитуды ЭПР-сигнала (в зависимости от ориентации магнитного поля) при использовании образца с большими зернами (~1 мм).

Некоторые данные экспериментальных измерений по ЭПР исследованию костных тканей и зубной эмали.

Таблица

Наименование образца	Интегральная интенсивность ЭПР-сигнала, $DH \cdot I$ [от. ед.]	Поглощенная доза облучения, $D_F$ [Гр]
<i>Человеческая кость</i> (Мурзинское погребение № 54)	7169,00	326,40±2,68
Кость животного (Мурзинское погребение № 30)	3880,59	176,68±1,45
Зуб № 1 (археологическая находка)	7589,30	345,53±2,83
Зуб № 2 (археологическая находка)	4866,84	221,51±1,82
Зуб № 3 (археологическая находка)	2619,71	119,27±0,98
Эталонный образец (эмаль)	171,32	7,80±0,06

На рис. 2 приведены спектры ЭПР ( $g=2,0036 \pm 0,0004$ ,  $DH=8,52 \pm 0,07$ ), наблюдавшиеся при различных значениях дозы облучения исследуемого образца рентгеновским излучением. Видно, что в исследованном образце концентрация ПЦ растет линейно с увеличением дозы. Экстраполируя прямую в область малых значений сигнала ЭПР, находим дозу облучения, полученную данным объектом, до начала наших исследований. Для конкретного примера, приведенного на рис. 1, эта доза равна 119,2 грей. Максимально возможная ошибка проведенных измерений составляет до 10 %.

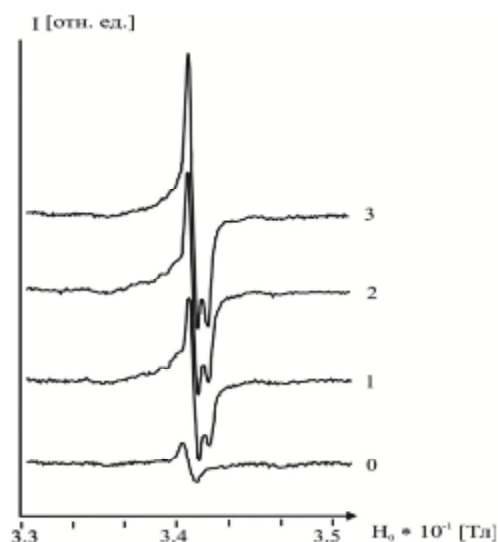


Рис. 2. Спектры ЭПР при различных значениях дозы рентгеновского облучения: 0 – исходный спектр; 1, 2, 3 – спектры ЭПР при каждом увеличении дозы облучения (соответственно)

Примеры измерений археологических образцов приведены в таблице и в публикациях [2, 4, 5].

#### Список библиографических ссылок

1. Ищенко С.С., Окулов С.М., Ворона И.П. Пространственное распределение радиационных дефектов в эмали зуба // Физика твердого тела, 1999, Т. 41, вып.7. – С. 1207-1209.
2. Яхин Р.Г. Метод ЭПР датирования находок органического происхождения // Археология и естественные науки Татарстана. – Казань: КГУ, 2003, Кн. 1. – С. 177-208.
3. Яхин Р.Г., Тимеркаев Б.А. Радиоспектроскопический метод датирования // Вестник КГТУ, 2006, № 3. – С. 6-9.
4. Marfunin A.S. Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centres in Minerals. // Springer Verlag. – Berlin, 1979. – 352 p.
5. Яхин Р.Г. Развитие методов магнитного резонанса для неразрушающего контроля структуры веществ. АН РТ: «Наука». – Казань, 2010. – 238 с.
6. Grun R. ESR dating speleothem records: limits of the method // Ikeya M., Miki T. (eds). ESR dating and Dosimeter. – Tokyo, 1985: IONICS. – P. 61-72.

**Yakhin R.G.** – doctor of technical sciences, professor

E-mail: [rojyakhin@yandex.ru](mailto:rojyakhin@yandex.ru)

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

**Yakhin E.R.** – forensic-expert

E-mail: [elmiry@mail.ru](mailto:elmiry@mail.ru)

**Forensic and Criminalistic Center of MIA RT**

The organization address: 420032, Russia, Kazan, 1 May st., 23

#### The accumulation of radiation centers in substance

##### Resume

In connection with the aggravated world crisis and the related different kinds of manmade problems the interest in the dosimetry of human and animal tooth enamel and bone tissues with the use of electron paramagnetic resonance (EPR) is greatly increased. Inorganic components of

bone tissues and tooth enamel are very comfortable natural dosimeters. They are always at their owners under constant environmental conditions, which is very important for dosimetry. EPR spectroscopy was used to study the substance of organic origin, found themselves under the influence of background radiation. Results of EPR spectra observed at different values of the radiation dose of the test sample with X-rays. Theoretical calculations, processing of experimental results based on which determined substances accumulated radiation dose. The maximum possible error of the measurements is up to 10 %.

**Keywords:** EPR, radiation exposure, bone, teeth, paramagnetic center, the radiation dose, the age of the archaeological.

#### Reference list

1. Ishchenko S.S., Okulov S.M., Vorona I.P. The spatial distribution of radiation-induced defects in the enamel of the tooth. // *Solid State Physics*, 1999, V. 41, № 7. – P. 1207-1209.
2. Yakhin R.G. EPR dating finds organic // *Archaeology and Natural Sciences of Tatarstan*. – Kazan: KSU, 2003, V. 1. – P. 177-208.
3. Yakhin R.G., Timerkaev B.A. Radiospectroscopic dating method // *Bulletin of KSTU*, 2006, № 3. – P. 6-9.
4. Marfunin A.S. Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centres in Minerals. // Springer Verlag. – Berlin, 1979. – 352 p.
5. Yakhin R.G. The development of magnetic resonance techniques for non-destructive materials control structure. AS RT. – Kazan: «Science», 2010. – 238 p.
6. Grun R. ESR dating speleothem records: limits of the method // Ikeya M., Miki T. (eds). *ESR dating and Dosimeter*. – Tokyo, 1985: IONICS. – P. 61-72.