

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

ДИПЛОМНА РОБОТА

на здобуття другого (магістерського) рівня вищої освіти

на тему:

«Фізико-хімічні методи датування артефактів»

Виконала:

студентка II курсу, групи Х-2м

спеціальності 102 – хімія

Вілянд О.О.

Керівник: к.фіз.-мат.н. Складанюк М.Б.

Рецензент: д.х.н. проф. МIRONЮК І.Ф.

Івано-Франківськ - 2023 р.

Вілянд О.О. Фізико-хімічні методи датування артефактів. – Дипломна робота з напрямку підготовки 102–хімія. – Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника. – Івано-Франківськ, 2023. – 56 с.

Дипломна робота є рукопис, що містить опис археологічного датування різноманітними методами, звернули увагу особливо по дослідженню методів ізотопного датування, за допомогою радіонуклідів. Радіоізотопні методи широко використовуються у ядерній судовій експертизі, для датування археологічних артефактів, в криміналістиці, у геології, палеонтології. До основних методів можна віднести рідинний сцинтиляційний підрахунок з хімічним розділенням ізотопів та мас-спектрометрію ICP-MS.

Ключові слова: радіоізотопне датування, рідинний сцинтиляційний підрахунок, ICP-MS, діоксид титану.

Viliand O.O. Physico-chemical methods of dating artifacts. - The diploma work for the master's degree in the specialty - "chemistry". - Higher Educational Institution «Carp. nat. them. Vasily Stefanik». - Ivano-Frankivsk, 2022.

The thesis is a manuscript containing a description of archaeological dating by various methods, paying particular attention to the study of isotopic dating methods using radionuclides. Radioisotope methods are widely used in nuclear forensics, for dating archaeological artifacts, in forensics, in geology, paleontology. The main methods include liquid scintillation counting with chemical separation of isotopes and ICP-MS mass spectrometry.

Keywords: radioisotope dating, liquid scintillation counting, ICP-MS, titanium dioxide.

Зміст

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	11
1.1 Бактерії і віруси як патогени.....	11
1.2 Антибіотики як поширені забруднювачі води	18
1.3 Бактерицидна дія оксидів заліза	19
1.3.1 Магнетит.....	19
1.3.2 Гематит.....	27
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	31
2.1 Отримання та характеристика каталізатора.....	31
2.2 Визначення точки нульового заряду (рНТНЗ).....	32
2.3 Дослідження каталітичної активності гематиту у періодичному і протічному режимах.....	32
2.4 Розклад антибіотика окситетрацикліну	33
2.5 Визначення дезактивації грам-негативних бактерій <i>Escherichia coli</i> в протічному режимі за допомогою каталізатора	35
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ.....	39
3.1.Характеристика каталізатора	39
3.2.1 Каталітична активність гематиту у реакторі періодичної дії... 43	
3.2.2 Каталітична активність гематиту у протічному режимі.....	44
3.3 Розклад окситетрацикліну.....	46
3.4 Інактивація бактерій <i>E. coli</i> за допомогою каталітичного розкладу H_2O_2 у протічному реакторі з фіксованим шаром гематиту	50
ВИСНОВКИ.....	55
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	56

ВСТУП

Техніка ізотопного датування [2] базується на визначенні віку різних зразків матеріалів, що містять будь-який радіоактивний ізотоп [1], за допомогою вимірювання співвідношення іонів.

Даний метод є вимірюванням часу за допомогою розпаду радіоактивного ізотопу, що визначається порівнянням величини кількості ізотопу, що присутній в матеріалі з величиною накопичених продуктів розпаду при відомій постійній швидкості.

За останні десятиліття з розвитком ядерної фізики та вдосконаленням технологій стало можливим досягнути досить високої точності радіоізотопних датувань.

Відомі на сьогодні методи радіологічного датування використовують різні ізотопи, що зумовлюють їх область застосування. Вони широко застосовуються в геології, археології, палеонтології, а також у ядерній криміналістиці для визначення віку невідомого радіоактивного джерела. Радіоактивні ізотопи можна використовувати для визначення віку гірських порід, скам'янілостей, артефактів.

Для радіохронометрії (археологічного датування) важливим є, щоб радіонукліди, які використовуються, мали досить тривалий період напіврозпаду і формували рівновагу із своїм дочірнім нуклідом, один з яких є стабільним елементом, що не зазнає радіоактивного розпаду. Співвідношення між материнськими та дочірніми радіонуклідами є важливим параметром для визначення віку матеріалу [3].

Для радіоізотопного датування в основному використовують два основних методи: рідинний сцинтиляційний підрахунок LSC [4] з хімічним розділенням ізоотопів та вимірювання мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою ICP-MS [5]. Комбінація цих двох методів забезпечує більшу впевненість у результатах датування.

Також для досліджень археологічного датування широко використовують рентгенівський флуорисцентний аналіз (XRF). Перевагою даного методу є можливість з високою точністю одночасно визначати багато елементів [6]

Розділяти хімічні елементи перед проведенням аналізу, а також усувати ізотопні інтерференції можна за допомогою неорганічних адсорбентів на основі TiO_2 , графенів

чи іонообмінних смол [7-14]. Модифікуючи поверхню TiO_2 арсенатними, фосфатними, карбонатними групами можна посилити адсорбційні властивості адсорбента.

Можливо також використання комбінації адсорбентів. Більшість сучасних методів датування передбачає хімічне розділення елементів з використанням іонообмінних смол і динамічних умов проведення розділення. Однак у деяких роботах описується селективне розділення елементів у статичних умовах, що значно спрощує процедуру розділення [13, 14]. Авторами робіт встановлено високу селективність адсорбентів на основі TiO_2 до деяких багатозарядних катіонів, зокрема цирконію, у сильно кислому середовищі. Цей факт можна ефективно застосовувати при датуванні стронцій-ітрієвих джерел, про що є відповідні літературні дані [15].

На точність досліджень, що пов'язані з вимірюванням кількості радіоізотопів впливає багато різних факторів. Основою для точного визначення віку є константа радіоактивного розпаду, яка показує ймовірність розпаду атома за рік.

Основною проблемою точності радіометричного датування є обмін вихідним ізотопом чи дочірнім продуктом між досліджуваним матеріалом і навколишнім середовищем, який може відбуватися після його утворення. Вирішити цю проблему можна за допомогою методу ізохрон, який дозволяє перевірити чи були втрати чи привнесення материнського чи дочірнього ізотопу. В основі цього методу лежить порівняння даних різних зразків із одного об'єкта, припустивши, що вони одного віку, але мають різний склад, а також вміст материнського радіонукліда. При цьому початкова кількість дочірніх нуклідів не потрібна [16]. Метод ізохрон часто застосовується у калій-аргоновому, рубідій-стронцієвому, самарій-неодимовому, реній-осмієвому, свинець-свинцевому радіометричному датуванні. Отже, за допомогою ізохронного методу можна забезпечити кращу точність датування та більш надійний результат.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, наказами, рішеннями. Тема дипломної роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол No 2 від 24 вересня 2021 р.) та на засіданні Вченої ради факультету природничих наук (протокол No 2 від 25 листопада 2021 р.).

Актуальність теми.

На сьогодні фізико-хімічні методи датування артефактів є дуже актуальними в галузі археології та геології. Ці методи дозволяють встановлювати вік матеріалів, знайдених на археологічних розкопках або в геологічних шарах, з високою точністю. Саме тому, оцінка віку джерела (тобто дата його виробництва) дозволяє зробити висновок про походження радіоактивного джерела. Точне кількісне визначення вимагає хімічного розділення радіонуклідів, що є актуальним завданням.

Мета та завдання дослідження.

Мета роботи полягає в розкритті можливостей та застосування фізико-хімічних методів для визначення віку археологічних та геологічних об'єктів.

Об'єктом дослідження є артефакти, тобто різноманітні об'єкти, створені чи змінені людьми в минулому, які залишаються в археологічних шарах чи геологічних утвореннях.

Предметом дослідження є розробка, уточнення та оптимізація фізико-хімічних методів датування для отримання найточніших та достовірних результатів, а також використання цих методів для розгадування та інтерпретації історії та еволюції археологічних об'єктів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **завдання**:

- Встановити точний вік артефактів та зразків, знайдених на археологічних розкопках, розкрити хронології подій та етапів розвитку культур та цивілізацій;
- Підтвердити чи спростити припущення та гіпотези про події чи технології, пов'язані з конкретними артефактами чи місцями.

Наукова новизна одержаних результатів: досліджено селективну адсорбцію іонів цирконію із суміші зі стронцієм та ітрієм адсорбентами на основі TiO_2 з хімічно модифікованою поверхнею. Визначено загальні особливості процесу розділення стронцію, ітрію та цирконію в періодичних умовах. Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні методів датування, а також формулюванні висновків і оформленні тексту рукопису.

Структура і обсяг роботи. Структура роботи обумовлена метою і завданнями. Робота складається із вступу, трьох розділів, висновків та списку використаних джерел (30 найменувань). Повний обсяг дипломної роботи складає 64 сторінки.

Практичне значення одержаних результатів

Одержані результати з фізико-хімічних методів датування артефактів можуть виявляти широкий спектр важливих відкриттів та внесків у різні галузі науки.

Апробація результатів роботи.

Основні результати роботи доповідалися на звітній науковій конференції студентів Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника за 2023 р. (м. Івано-Франківськ, 2023).

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Основні види методи датування артефактів

Археологія – наука, що котра спеціалізується на вивченні древніх речей древніх людей. Вона вивчає не лише предмети побутового вжитку, скотарства, гончарства, теслярства, предмети військової та релігійної атрибутики, а й культуру, тобто, все те, що є результатом трудової діяльності людини. Також археологія займається дослідженням решток тварин та рослин, які жили та росли на території Землі мільйони років тому, і, звісно, вимерли.

Зрозуміло, що історію народів, які передували нашому, дослідити надзвичайно складно. Сучасна людина може зробити це за допомогою історії. Але що якщо історія переписана або неправдива? До наших часів збереглися тисячі міфів про богів, драконів та людоконів. Тож повністю довіряти писемним згадкам, на жаль, не вийде. До того ж, як нам відомо, людство як таке існує всього (у масштабах Всесвіту) три мільйони роки, тому «доісторія», тобто, дописемна історія, складає майже 100% (якщо точно, то 99,998%) від усієї історії. Лівова частка історії досліджується саме за допомогою даних, знайдених археологами. І лише 0,002% - усні джерела, яким, як ми можемо зрозуміти, вірити можна не завжди. Але викопна річ, на відміну від усної або письмової, не містить як такої прямої інформації про неї. То що як же дізнатися правду, якщо усним джерелам не завжди довіришся? Тут на допомогу приходять метода датування артефактів, більшість із яких були відкриті не так давно

До основних методів датування артефактів можна віднести: радіоізотопне (уран-торієве, радіовуглецеве, калій-аргоне, уран-свинцеве, уран-уранове); дендрохронологічне; термолюмінесцентне датування.

Датування в рядках напіврозпаду урану винайшли в середині 40-их років двадцятого століття. Уран, який проявляє валентність шість, здатен утворювати

сполуки, які є добре розчинними, особливо у водні. Так, із водних розчинів уран стає частиною хімічного складу інших, природних об'єктів. Особливо важливо відмітити те, що уран переходить до сполука, які у своєму складі мають карбонат-аніони (карбонати). Такі об'єкти є найбільш вдалимими зразками для проведення датування: корали, лава вулканів, яка застигла, спелеотеми. Менш вдалимими є такі: фосфати, раковини молюсків. Зовсім не придатними для подальшого датування є кістки і деревина. Торф містить у собі дуже багато урану. Така висока концентрація пояснюється тим, що уран здатен абсорбувати різні органічні сполуки та речовини з вод, які протікають під шаром торфу (грунтові води). Визначити вік торфу можна так-званого уранторієвого датування. Для цього необхідно зробити корекцію за рахунок приноса радіоактивної речовини (а саме урану) з мінералу безпосередньо у торф.

Природні радіоактивні ізотопи Урану – Уран-238 (^{238}U) та Уран-235 (^{235}U) мають період напіврозпаду $3,75(2) \times 10^5$ і $7,13 \times 10^8$ років відповідно. Коли уран розпадається, утворюються спершу нестабільні ізотопи, а потім стабільні, так, вони утворюють ніби ланцюжок. Стабільні ізотопи – Плюмбум-206 і Плюмбум-207. В якості лічильника можна застосувати відносини материнських і дочірніх ізотопів, наприклад: Уран-234 і Уран-238 - такий метод називається Уран-Урановим; Торій-230 і Уран-238 – такий метод називається Уран-Торієвим; Уран-235 і Проактиній-231- такий метод зветься Уран-Проактинієвим; Проактиній-231 і Торій-230 – такий метод зветься торій-проактинієвим.

Відомо, що природні поклади урану двістітридцятьвосьмого на багато більші, ніж природні поклади урану двістітридцятьп'ятого. Першого більше майже в 22 рази (в 21,7). Так, датування, в якому задіюється уран-238, є набагато популярнішим (сюди входить зокрема і уранторієвий метод). Дочірні ізотопи, в порівнянні з материнськими, мають набагато нижчі періоди напіврозпаду. Примірок, період напіврозпаду Урану 234 складає 248 тисяч років, Торію-230 – 75,2 тисяч років, а період напіврозпаду Проактинію-231 складає 34,3 тисяч років. Можна зробити

висновок: завдяки цьому фактору ізотопні співвідношення приходять в стан рівноваги у невідкритих (закритих) системах.

Отже, часовий діапазон, для радіометричного методу – від 10 до 150 тисяч років для уран-про актинієвого методу, 300 тисяч років для уран-торієвого методу та 350 тисяч років проактиній-торієвого методу. Якщо ж задіяти прискорювальну мас-спектроскопію, то можна «подовжити» часові рамки до 600 тисяч років.

1.2. Радіо-вуглецеве датування

XX століття запам'яталось людству науковим проривом. Не дивно – адже у двадцятому столітті людина вперше побувала в космосі по ступила на Місяць, винайшла транзистор, ядерну бомбу та комп'ютер. Можна довго перераховувати скільки всього корисного вчені встигли винайти. Але, безсумнівно, є ще одне важливе відкриття, без якого вивчення історії було б неможливим. Це – радіовуглецевий аналіз.

Метод заснований на вимірюванні радіоактивного Карбону-14. Саме завдяки вуглецю чотирнадцятому є можливість проводити дослідження у багатьох сферах, таких як гідрологія, палеокліматологія, геофізико та геохімія та багато інших наукових сфер. Карбон-14 – радіоактивний ізотоп Карбону, або ж вуглецю. Він є ізотопним хронометром. Проводити експертизу датування з його допомогою можна за широким спектром певних неорганічних метеріалів, хоча даний метод неможливо застосувати до металів. Це все відбувається через те, що метали не здатні всмоктувати (вбирати) гази, тож газоподібний оксид радіокарбону не підійде. Цікавим є і той факт, що аналіз, проведений за допомогою радіоактивного карбону, теоретично застосовуваний для пластмас та полімерів, головна умова – досліджуваний зразок має мати у своєму складі C-14.

Даний метод може допомогти із встановленням віку досліджуваного зразка якраз-таки на основі карбону (вуглецю). Спочатку вчені вимірюють кількість С-14 у досліджуваній речовині, а потім вже порівнюють саме із еталоном. Так, бачимо, що ізотопи здатні різнитися один від одного за фізико-хімічними характеристиками. А деякі з них, як-от радіовуглець, є радіоактивними, тож вони випромінюють іонізуюче випромінювання. Ось декілька фактів про С-14

1. С-14 — слаборадіоактивний ізоотоп карбону. Даний ізоотоп є неєдиним – є також С-12 та С-13.
2. Кількість Карбону-12 та Карбону-14 не є однаковою. Карбон дванадцятий становить 98.9%, а Карбон тринадцятий становить 1,1%. І все, що залишилося після цього – Карбон чотирнадцятий. Це надзвичайно мало, майже нічого. Тобто, частка С-14 у природі становить 10^{-10} %.
3. Ізотопи Карбону-тринадцятого та Карбону чотирнадцятого є стабільними. Але карбон-чотирнадцятий – ні. Він синтезується природнім шляхом у верхніх солях атмосфери під час бомбардування азоту нейтронами. Під час реакції з киснем радіовуглець переходить в оксид, який в подальшому і засвоюється живими організмами.

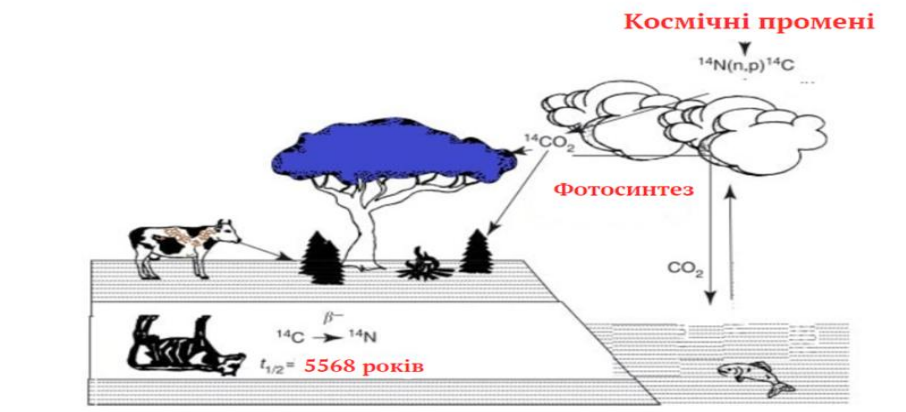


Рис.1. Процес накопичення С-14 у рештках тварин

Тож це, власне, і є відповіддю на запитання про те, звідки Карбон-чотирнадцятий з'являється у організмах живих істот. Тож, зробимо невеличкий висновок: С-14 є скрізь, окрім, хіба що, деяких сполук, які не можуть його поглинути. До таких елементів, як вже було зазначено, відносяться метали. С-14 засвоюється рослинами під час процесу, відомого під назвою фотосинтез. Рослини, у свою чергу, є їжею тварин. Ось звідки у тварин С-14.

Перед початком самого налізу досліджуваний матеріал проходить етап очищення. Забруднення, які є на зразку можуть суттєво викривити результати досліджень. Існує три основні методи проведення аналізу:

- 1. Газопропорційний підрахунок** - класичний метод, що застосовується у радіометрії для датування. Суть методу - підрахунок продуктів розпаду С-14 (бета-частинки), які досліджений зразок може випромінити. Перш за все, С-14 перетворюють на оксид газоподібного стану. Після – відбувається підрахунок у газопропорційному лічильнику.
- 2. Рідинний сцинтиляційний метод** – ще один метод, заснований на вимірюванні С-14. Особливо популярним цей метод був у 1950-60 роках. Суть даного методу полягає у попередньому переведенні досліджуваної речовини у рідку фазу, після чого до нього додають спеціальну речовину, яка продукує світлові спалахи, коли взаємодіє із бета-частинками – сцинтилятор. Резервуар із досліджуваною речовиною пропускають між фото множниками, яких всього є два. Після цього, коли і один і другий зареєструє світловий спалах, вчені починають підбивати підсумки і проводити підрахунки.
- 3. Прискорювальна мас-спектрометрія** – даний метод передбачає вимір С-14 за присутності таких ізотопів як С-13 і С-14. І, на відміну від попередніх методів, ведеться підрахунок не бета-частиночок, а саме кількість речовини

Карбону, який є у досліджуваній речовині, а також ізотопи. Такий метод вважається найбільш сучасним у радіо-вуглецевому датуванні і здатен виміряти вміст C-14 у зразку найбільш точно.

1.3 Термолюмінесцентне датування

Люмінесценція – явище світіння деяких речовин при слабкому їх нагріванні [1]. Даний метод добре підходить для датування кераміки. За основу покладено явище, відоме як термолюмінесценція (випромінювання світла під час нагрівання досліджуваних зразків). Дане явище виникає якщо направити промінь іонізуючого випромінювання на зразок, тобто відбувається збудження. Під час цього у зразку відбувається накопичення захоплених в «пастки» носіїв заряду. Коли зразок нагрівається – вони (носії заряду) вивільняються з пасток, відбувається перегрупування, в наслідок чого світло випромінюється. Найбільш яскравим прикладом є накопичення носії у глині (таке відбувається через те, що присутня природня радіація). Кількість накопичення заряду залежить від часу – чим більше його пройшло з того моменту, коли із глини виліпили та просушили, тим, відповідно, більша кількість носіїв накопичилась. За інтенсивністю випромінювання світла (люмінесценції) в подальшому і вимірюють час досліджуваного зразка.

Якщо досліджуваний зразок давньої кераміки розпекти до температури від чотирьохсот до п'ятисот градусів за Цельсієм, то вона, звичайно, почне випромінювати світло. Так, чим досліджуваний зразок світліший – тим він і древніший, бо керамічні вироби, які були виготовленні в наш час світлитися не будуть. Опісля складають спеціальні графіки, на яких описано інтенсивність світіння. За ними можна визначити дату, коли востаннє виріб було нагріто. Це і буде дата її останньої експлуатації.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріали та прилади

2.1.1. Мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS)

Мас-спектрометрія з індуктивно пов'язаною плазмою (ICP-MS) — це аналітична техніка, яка зазвичай застосовується для вимірювання мікроелементів (зазвичай утворюють водний розчин). З аналітичної точки зору, найважливішими перевагами ICP-MS є його висока чутливість, багатоелементна здатність, яка дозволяє вимірювати кілька елементів квазіодночасно в одному аналізі (Wilschefski and Baxter, 2019; Vilas et al. , 2020 ; Varga та ін., 2015), а також здатність виконувати вимірювання співвідношення ізотопів (Тазое та ін., 2017 ; Takagai та ін., 2014). Ці особливості роблять ICP-MS дуже універсальним інструментом і добре підходять для застосування в ядерній криміналістиці. Аналіз ICP-MS широко використовується в таких сферах, як аналіз домішок, дослідження селективної адсорбції, дослідження навколишнього середовища (Yang, 2009 ; Sah and Brown, 1998 ; Krachler, 2007 ; Feuerstein et al., 2008) і ядерна криміналістика (Mayer et al. , 2007 , 2012).

ІСП-МС аналіз проводили за допомогою мас-спектрометра «Елемент-2 » , встановленого в Лабораторії ядерної криміналістики ХІЯР, м. Київ. Прилад оснащений двомодовим вторинним електронним помножувачем (SEM) як детектором, що забезпечує динамічний діапазон вимірювання 9 порядків величини. Якщо не зазначено інше, вимірювання проводилися в режимі низької роздільної здатності ($R = 300$) з використанням мікроконцентричного небулайзера з низьким потоком, який працював у режимі самоаспірації (швидкість потоку становила приблизно $50 \text{ мкл} \cdot \text{хв}^{-1}$) у поєднанні з кварцова стабільна система введення. Чутливість до кількості в такому режимі становила $3,02 \cdot 10^{-5} \text{ Cps/ppb}$. Зовнішнє калібрування ICP-MS проводили за допомогою стандарту калібрування ICP-MS-68A. $^{103} \text{Rh}$ використовувався як

внутрішній стандарт для корекції умов роботи приладу та ефектів матриці, характерних для зразка.

Для врахування можливих систематичних помилок, що виникають через ізобарні перешкоди або холості реагенти, було виконано ряд аналізів. З цією метою була приготовлена суміш ітрію та стронцію (без цирконію) для кількісного визначення утворення ^{89}Y ^1H видів, щоб уможливити можливу корекцію цієї ізобарної інтерференції. Крім того, були проведені контрольні вимірювання (з використанням 2% HNO_3 Optima™ Nitric Acid, 68% Fisher Chemicals і дистильованої води Analpure® Ultra), щоб виправити систематичні помилки, що виникають через можливе забруднення використовуваного розчинника. Крім того, ^{92}Zr використовувався як індикатор для слідів природних домішок Zr (що виникають, наприклад, з адсорбенту або розчинника), і відповідні поправки були застосовані до сигналу при масі 90 а.е.м. Аналіз відповідних тестових розчинів (описаних у 2.2.2) включав декілька вимірювань. Спочатку було виміряно нерозділену суміш ^{88}Sr , ^{89}Y та $^{90,91}\text{Zr}$, щоб перевірити початкову концентрацію та визначити відносну ефективність іонізації, а також перевірити утворення молекулярних форм $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}$, $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$, $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$. Потім проводили ICP-MS аналіз розчину після хімічного розділення. Індивідуальні аліквоти вимірювали для ^{88}Sr , ^{90}Sr , ^{89}Y , ^{90}Y та ^{90}Zr .

2.1.2. Вимірювання рідких джерел $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$

Два різних рідких джерела $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ використовувалися у формі розчину: невідоме джерело, позначене як джерело № 1, і джерело $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ з відомою датою виробництва (позначається як джерело № 2).

2.1.2.1. *Джерело рідини $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ № 1.* Хоча джерело №1 не має супровідних документів, напис на ампулі свідчить про те, що його загальна початкова активність на дату виготовлення становила 0,2 мКі, або 0,8 МБк на грам. Як наслідок, ми не маємо інформації ні про процес виготовлення, ні про дату виробництва.

Спектр ІСП-МС цього джерела для вибраних положень маси наведено на **рис. 1**. Інтенсивність сигналу ^{88}Sr вказує на високу концентрацію стабільного стронцію в розчині, безумовно, на три

порядки перевищує радіостронцій (^{90}Sr). На відміну від цього, спостерігається лише мінімальна кількість природного (стабільного) ^{89}Y .

Різні кольори позначають різні дати вимірювання. Сигнал у позиції маси 90 аму (виділено ^{90}Zr) є сумою ізобар ^{90}Sr , ^{90}Y та ^{90}Zr

2.1.2.2. Джерело рідини $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ № 2. Відповідно до супровідної документації джерело мало початкову активність $A = 118 \cdot 10^3$ Бк/г (дійсна на дату виробництва 23 квітня 1991 р.) при масі 5 г. Гамма-спектрометричні вимірювання показують, що вихідний розчин містить сліди домішок ^{89}Sr , ^4K і ^{137}Cs .

Хімічний склад цього джерела, згідно з супровідною документацією, наступний: 25 мкг Sr у формі $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ на мл та 25 мкг Y/мл у формі $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, pH = 1. Наші вимірювання джерела № 2 вказують на високу концентрацію стабільного ітрію, на що вказує пік у положенні маси 89 (**рис. 2**). Це свідчить про те, що початкове відділення ^{90}Sr від загальної суміші продуктів поділу було досягнуто шляхом осадження оксалату ітрію (Тазое та ін., 2017) і що стабільний Sr використовувався як носій. Відповідно до супровідної документації, джерело рідини містить значну кількість домішок рідкоземельних елементів. Ці елементи випадали б у осад разом із

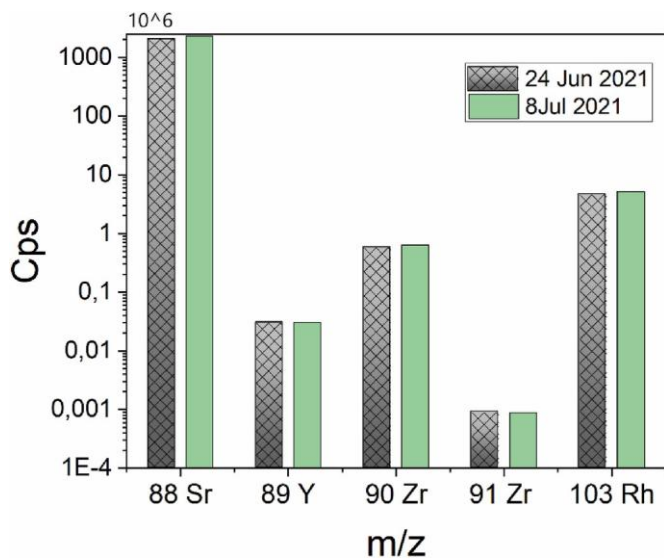


Рис. 1. Спектр ІСП-МС рідкого джерела $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ № 1 (нерозділене).

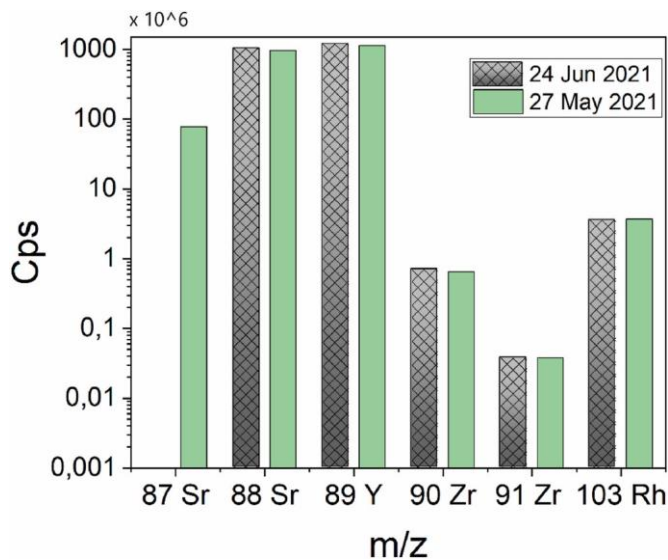


Рис. 2. Спектр ІСП-МС рідкого джерела ^{90}Sr – ^{90}Y №2 (нерозділене). Різні кольори позначають різні дати вимірювання. Сигнал у позиції маси 90 а.е.м. (виділено ^{90}Zr) є сумою ізобар ^{90}Sr , ^{90}Y та ^{90}Zr . осадження оксалату ітрію.

Коли джерела радіоізотопів ^{90}Sr виявляються поза контролем, вік джерела є ключовою ознакою ядерної криміналістики. Відповідно до керівництва ITWG (Guideline and Schwantes, 2016), «датування» радіоактивне джерело відноситься до визначення дати виробництва або дата останнього хімічного розділення (батьківський нуклід і дочірній нуклід) цього джерела. Вік джерела (тобто дата його виробництва) дозволяє зробити висновок про походження радіоактивного джерела, «історію» цього пристрою, а в деяких випадках і про країну-виробника. ^{90}Sr розпадається через відносний короткоживучий ^{90}Y ($T_{1/2} = 64$ год) до стабільного ^{90}Zr . $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$ співвідношення служить радіохронометром, що дозволяє датувати вік а ^{90}Sr – ^{90}Y радіоактивне джерело.

Кількість продуктів розпаду є функцією кількості вихідного нукліда та час, що минув з останнього хімічного розділення. У найпростішому випадку, якщо радіоактивний нуклід розпадається до стабільного дочірнього нукліду кількість утвореного дочірнього нукліду, нуклід, як функцію часу, можна розрахувати на основі рівнянь Бейтмена.

Однак, щоб отримати точні результати, кілька критерії повинні бути виконані: батьківський і дочірній нукліди не повинні перебувати у віковій рівновазі, поділ материнського та дочірнього нуклідів на момент виробництва має бути повним, а система повинна вести себе як замкнута система (не повинно бути батьківського або дочірнього нукліду видалено або додано). У випадках, коли батьківський і дочірній нукліди є обоє радіоактивними і знаходяться у віковій рівновазі, як у випадку з ^{90}Sr і ^{90}Y - часто ставляться до дочірнього ізотопу як до постійного і кількісно визначають батьківський (співвідношення $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$), щоб визначити вік джерела.

Точне кількісне визначення вимагає хімічного розділення ^{90}Sr і ^{90}Zr . З цим процесом відокремлення пов'язано кілька проблем. По-перше, природний цирконій є поширеним елементом земної кори і може бути присутнім в неорганічних речовинах як домішка. Наявність цирконію в об'єктах навколишнього середовища, описаних у публікаціях (Kavasi і Sahoo, 2019; Васильєва та ін., 2021a) (табл. 1) підтверджує, що цирконій є розповсюдженим елементом у глині, каоліні та взагалі в навколишньому середовищі

Table 1

The amount of stable strontium and zirconium in stagnant water according to (Kavasi and Sahoo, 2019).

sample	stable Sr $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	^{90}Sr Bq·kg ⁻¹ (fg·g ⁻¹)	$^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ratio	Stable Zr $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$
stagnant water	39.4 ± 0.9	11.2 ± 0.3 (2.2 ± 0.1)	$6.47\cdot 10^{-8}$	40 ± 4

Таблиця 1. Кількість стабільного стронцію та цирконію в стоячій воді

Другий момент полягає в процедурі відокремлення катіонів ітрію та цирконію. Цирконій, а також стронцій і ітрій, є сильними катіонами. Ефективне відділення катіонів цирконію стронцію може бути засновано на відмінностях в їх хімічному складі. Катіони стронцію великі, подвійно заряджені і погано гігієнізуються. У той же час катіони цирконію мають менший розмір радіусу, більший заряд катіонів і,

відповідно, значно більший ступінь зволоження. Від кислотності розчину залежать особливості та хімічна поведінка призводить до різної рухливості цих катіонів в розчинах електролітів (Maskay et al., 1996; Deri, 2015). Розмір цирконію катіонів кількісно збільшується зі збільшенням pH від кислого до нейтрального середовище, це пов'язане з їх ступенем гідратації (Deri, 2015). І навіть в екстремальних умовах, наприклад, у сильно кислому середовищі, катіони цирконію мають тенденцію до утворення оксид-іонів. Це явище є основою можливості розділення ^{90}Sr і ^{90}Zr за допомогою потоку кисню в клітині ІСП-МС, згідно (Zattoni, 2015) (табл. 2).

Table 2

According to a publication, the binding energy of zirconium and strontium with oxygen atoms (Zattoni, 2015).

Ion	$\Delta H_R (M^+ + O_2 \rightarrow MO^+)$	$\Delta H_R (M^+ + O_2 \rightarrow MO^+)$	Bond length (Å)
	Experimental [kJ/Mol]	Calculated [kJ/Mol]	
ZrO^+	-249	-186	1.74
SrO^+	+199	+215	2.35

Таблиця 2. Енергія зв'язку цирконію і стронцію з атомами кисню згідно з публікацією Zattoni, 2015.

Катіони Zr^{4+} швидше ніж Sr^{2+} і Y^{3+} взаємодіють з активним киснем, вони містять групи при наявності активної поверхні твердої фази. Третя проблема виникає через різноманітність джерел ^{90}Sr – ^{90}Y . Радіоактивні джерела ^{90}Sr – ^{90}Y можуть бути у вигляді розчину, у формі солі, наприклад титанат стронцію, або SrH_2 , SrF_2 (Брегнева та ін., 1970; Маркс та ін., 2013; Уберуага та ін., 2010; Ван Маріс та ін., 2017), або у вигляді ^{90}Sr , адсорбованого на носії (дуже часто це цеоліт NaX). Такі радіоактивні джерела випускалися ще в Радянському Союзі (Брегнева та ін., 1970). З іншого боку, титанат стронцію був основою термоелектричних генераторів, що зазвичай виготовляють у США

між 1976 і 1990 роками (Uberuaga та ін., 2010; Ван Маріс та ін., 2017).

^{90}Sr і ^{90}Y є інтенсивними β - випромінювачами. Титанат стронцію має структуру перовскіту (Marks et al., 2013; Uberuaga et al., 2010), яка не показує класичного радіаційного пошкодження, викликаного β - розпадом. Детальні дослідження хімічної еволюції титанату стронцію, проведені авторами роботи (Marks et al., 2013) показали, що в $\text{Sr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$ структура перовскіту ZrTiO_3 ($\approx 0,45$ eV/атом) відносно фазово-розкладеної суміші ZrO_2 , TiO_2 і надлишковий метал. Розділення металів в організмі фаза може зрушити початковий $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$ і внести неточності у вимірюванні визначення віку джерела ^{90}Sr – ^{90}Y .

Детальні дослідження елементного та фазового складу аерозолів утворений високотемпературним розпиленням стронцію, ітрію та циркон-титанатів були проведені Віктором ван Марісом і описані в статті (Van Maris et al., 2017). Дослідження імітували вибух брудної бомби. Згідно з публікацією (Van Maris et al., 2017), не всі аерозольні частинки придатні для судово-медичних досліджень датування. В аерозольних частинках розміром 1,8–1 мкм і менше, кількість ітрію та цирконію відновлена і не відображає початкове співвідношення ізотопів. Інша складність полягає в тому, що на основі вибухових пристроїв титанат стронцію має високу домішку ітрію і цирконію, а окремою фазою є чистий TiO_2 (рутил і анатаз, модифікації). У результаті іони ітрію або цирконію можуть «втрачатися», в наслідок чого неможливо точно визначити вік радіоактивного джерела. Словом, можливі випадки, коли вік певного джерела ^{90}Sr – ^{90}Y стає складно визначити.

Однак у деяких випадках співвідношення $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$ можна виміряти точно. Виходячи з цього, дату виготовлення радіоактивного джерела можна визначити. Вчені отримали позитивні результати по датуванню найпростішого зразка, а саме рідких джерел ^{90}Sr – ^{90}Y . Кількісно вимірювання співвідношення $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$ може бути досягнуто на основі вибіркової екстракції (адсорбція) ^{90}Zr із змішаного розчину ^{90}Sr – ^{90}Y .

У цій роботі вчені досліджували два різних джерела ^{90}Sr – ^{90}Y за допомогою хімічного відділення ^{90}Zr із суміші ^{90}Sr і ^{90}Y за допомогою адсорбентів на основі TiO_2 . Крім того, це дослідження спрямоване на застосування поєднання рідинного сцинтиляційного підрахунку ^{90}Sr і звичайної ІСП-МС як альтернативні методи визначення віку.

2.1.3. Рідинно-сцинтиляційний підрахунок ^{90}Sr і процедура визначення віку радіоактивних джерел без хімічного розділення

Рідинно-сцинтиляційний підрахунок (LSC) використовується для аналізу радіонуклідів – чистих β^- випромінювачів, таких як ^{90}Sr або ^{90}Y . Переваги методу LSC включають високу ефективність підрахунку β^- частинок завдяки геометрії 4 π .

Недоліки цього методу, однак, включають спектральне гасіння або поступову деградацію отриманого спектру через багато оптичних, хімічних або фізичних причин, що призводить до зниження ефективності підрахунку та зсуву спостережуваної енергії β^- - розпаду. (Veicht et al., 2021 ; Gaca et al., 2019 ; McCormac, 1992). Спектр, отриманий за допомогою приладу LSC, показує безперервний розподіл енергії з характерною для нуклідів максимальною енергією (β_{max}); крім того, середня енергія, де інтенсивність записаного спектру є найвищою, і поступове зменшення інтенсивності до низькоенергетичної частини спектру (Gaca та ін., 2019). При одночасній присутності декількох β^- -випромінюючих радіонуклідів, наприклад ^{90}Sr і ^{90}Y (рис. 3),

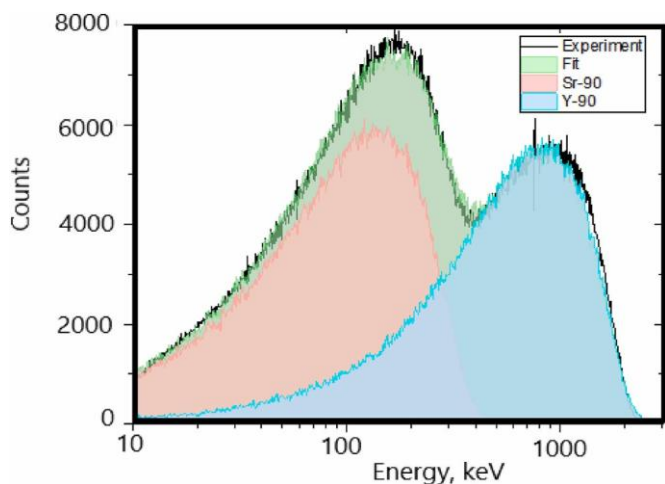


Рис. 3. Спектр LSC джерела ^{90}Sr – ^{90}Y № 1 (об'єм зразка становив 0,5009 мл і розчинявся до 5,03 мл), записаний за допомогою рідкого сцинтиляційного спектрометра ультранизького рівня 1220 Quantulus. Їхні індивідуальні спектри будуть накладатися, що надзвичайно ускладнить процес аналізу.

Поглинання вторинного випромінювання вносить похибку у визначення концентрації радіонуклідів. Щоб контролювати цей ефект і підвищити точність методу, було застосовано ряд вимірювань з використанням приладу LSC, розрахунки програмного забезпечення та моделювання методом Монте-Карло з кодом GEANT 4 (база даних МАГАТЕ; Agostinelli et al., 2003).

Чітко визначені кількості ^{90}Sr вимірювали за допомогою низькофонового рідинного сцинтиляційного спектрометра-радіометра Quantulus-1220. Кожну з виміряних проб розводили органічним сцинтилятором Optiphase «HISAFE» 3 до об'єму 20 мл і відповідними були записані спектри. Дані β -спектру ^{90}Sr з Живої діаграми нуклідів (база даних МАГАТЕ) були використані для покращення рідинного сцинтиляційного аналізу. Модельні спектри були побудовані на основі теоретичних (тобто розрахованих) спектрів для радіонуклідів ^{14}C , ^{137}Cs , ^{90}Sr та ^{90}Y за допомогою методу Монте-Карло та коду GEANT 4 (Agostinelli et al., 2003). Це уможливило параметризацію значень роздільної здатності спектрометра Quantulus-1220 і частковий зсув спектрів. Ці процедури зменшили неточності методу LSC.

Після вимірювання активності джерела ^{90}Sr – ^{90}Y методом рідинної сцинтиляції кількість ^{90}Sr розраховували згідно з (1):

$$A = \lambda \cdot N_{\text{Sr}} \quad (1)$$

Потім було проведено ІСП-МС аналіз рідких джерел ^{90}Sr – ^{90}Y . Ефективність виявлення ІСП-МС була визначена шляхом вимірювання суміші високочистих стандартів стабільних ізотопів ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr і ^{91}Zr (також згаданих у пункті 2.1.1). Для точного кількісного визначення ^{90}Zr було застосовано поправку на молекулярну інтерференцію ($^{89}\text{Y}^1\text{H}$) у позиції маси 90 на основі поширеності ^{89}Y .

2.2. Розробка методу вікового датування

2.2.1. адсорбенти

^{90}Zr від ^{90}Sr і ^{90}Y використовували адсорбенти на основі анатазної модифікації діоксиду титану з протонованою та хімічно модифікованою поверхнею. Ці адсорбенти складаються з нового покоління адсорбентів, отриманих золь-гель синтезом з використанням розчину титанової води. комплекс $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ як прекурсор разом з модифікуючим реагентом NaOH , Na_3AsO_4 (або Na_2CO_3) у кількості 4 мас.% до маси TiO_2 (4As-TiO_2) (Миронюк та ін., 2019а, 2019б, 2019в; Миронюк та ін., 2020; Васильєва та ін., 2019; Васильєва та ін., 2021б).

Титановий аквакомплекс та інші реагенти, включаючи TiCl_4 , Na_3AsO_4 , Na_2CO_3 , HCl і NaOH , використовували як реагенти класу аналітики з деіонізованою водою. Ця хімічна модифікація призводить до підвищення ефективності адсорбції важких металів у нейтральному та лужному середовищах за рахунок збільшення кількості кислотних центрів Brønsted на поверхні діоксиду титану (Миронюк та ін., 2019а, б, с). Наприклад, імпрегнація карбонатних груп $=\text{Ti}(\text{O}_2\text{CO})$ (або арсенатних груп) поверхні TiO_2 перешкоджає злиттю первинних частинок у процесі синтезу адсорбенту. Забезпечує виробництво діоксиду титану з високою питомою поверхнею. Більша електронегативність атомів вуглецю (або миш'яку), ніж атомів титану, викликає зміщення електронної густини в містках $\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ до атомів вуглецю (або миш'яку). Індукований ефект перерозподілу електронної густини поширюється на містки $\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ поблизу карбонатних або арсенатних груп. Таким чином, сусідні карбонатні групи набувають протонодонорних властивостей і стають кислотними центрами Brønsted, які зв'язують катіони важких металів. Наявність груп $\equiv\text{TiO}^-\text{Na}$, $\text{Ti}(\text{O}^-\text{Na})_2$ на поверхні модифікованого натрієм сорбенту TiO_2 зміщує точку нульових зарядів до $\text{pH}_{\text{PZC}} = 9,42$ (Миронюк та ін., 2020). Зсув електронної густини в містках $\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{Na}$ до атомів титану зумовлює утворення обох типів активних центрів – основного ($\equiv\text{TiOH}^{\delta-}$) та кислотного ($\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$) центрів Бренстеда – навколо центрів $\equiv\text{TiO}^-\text{Na}$, $\text{Ti}(\text{O}^-\text{Na})_2$. В адсорбентах серії $\text{H}-\text{TiO}_2$, Na-TiO_2 , 4As-TiO_2 кількість кислотних центрів Brønsted збільшується від H-TiO_2 до 4C-TiO_2 , 4S-TiO_2 .

На додаток до підвищеної адсорбційної здатності для катіонів важких металів, адсорбенти на основі TiO_2 з хімічно просоченими арсенатними або карбонатними групами (або модифікованим натрієм TiO_2) продемонстрували підвищену селективність до катіонів цирконію в сильно кислому середовищі (Vasylyeva et al., 2021b). , в). Однак механізм цього процесу нам не зовсім зрозумілий. Коротко, ми припускаємо, що поверхня адсорбентів, яка в таких умовах є переважно позитивно зарядженою, відштовхує основну масу позитивно заряджених катіонів і адсорбує деякі з них, наприклад, цирконій.

Основні текстурні характеристики використаних адсорбентів наведені в **табл.3**. S_{BET} – площа поверхні зразків, яка була розрахована згідно з теорією BET (Брунауера-Еммета-Теллера). S_{micro} – площа поверхні мікропор досліджуваних адсорбентів; $S_{\text{мезо}}$ – мезопор; pH_{pzc} – точка нульових зарядів – це значення pH, коли заряд поверхні адсорбенту дорівнює нулю. Розмір пор (площа поверхні та об'єм пор) оцінювали за допомогою теорії функціоналу густини (DFT).

Ці матеріали зберігають адсорбційну ефективність навіть при невеликій їх кількості, наприклад 20 мг, у кислому середовищі та за високого опромінення (Миронюк та ін., 2022).

2.2.2. Адсорбція кількості міліграм цирконію

Дослідження адсорбції цирконію в міліграмових кількостях проводили в періодичних умовах. Для порівняння адсорбентів, які використовувалися в дослідженнях, вивчали залежність значень адсорбції від кислотності розчину. Для цього масу адсорбенту підтримували постійною на рівні 50 мг і до 5 мл розчину HNO_3 необхідної молярності додавали до 5 мл солі ZrOCl_2 для досягнення значення pH розчину 1, 2, 3 відповідно. Початкові та залишкові концентрації Zr вимірювали за допомогою прямого комплексонометричного титрування в сильному кислому середовищі з ксиленоловим оранжевим як індикатором (Schwarzenbach and Flaschka, 1969). Види цирконію можна знайти в базі даних (Атлас діаграм Eh-pH, 2005).

2.2.3. Процедура відокремлення

Селективну адсорбцію іонів цирконію із суміші з ітрієм і стронцієм досліджували в періодичних умовах, додаючи адсорбент (масою 50 мг) до 5 або 10 мл суміші або 20 мг адсорбенту до 2 мл суміші. Масу адсорбенту та об'єм суміші підбирали таким чином, щоб відношення рідкої до твердої фази було від 100 до 200. Селективну адсорбцію іонів цирконію проводили в періодичних умовах при інтенсивному перемішуванні в надчистій 2% HNO_3 кислотне середовище.

Тривалість взаємодії становила від 60 до 120 хв. Початкові концентрації стабільних ізотопів ^{88}Sr , ^{89}Y і $^{90,91}\text{Zr}$ становили 10 ppb (10 нг/г) для кожного елемента. Подальші серії досліджень включають концентрації 50 ppb або 100 ppb. Після взаємодії адсорбент відділяли від розчину фільтруванням через щільний фільтрувальний папір і проводили залишкове концентрування іонів на ІСП-МС. Значення адсорбції розраховували за **формулою (2)**

$$[(C^o - C^e) V]$$

$$q_e = \frac{[(C^o - C^e) V]}{m} \quad (2)$$

V - об'єм розчину, л; m - маса адсорбенту, г; C^o та C^e – вихідна та рівноважна концентрації адсорбату, мг/л.

Відсоток поглиненого цирконію ϕ , % розраховували за **формулою (3)**

C початковий – C залишковий

$$\phi_{90-\text{Zr}} = \frac{C_{\text{початковий}} - C_{\text{залишковий}}}{C_{\text{початковий}}} \times 100 \quad (3)$$

Де $\phi_{90-\text{Zr}}$ – відсоток ^{90}Zr , який був поглинений із суміші з ^{88}Sr і ^{89}Y ; $C_{\text{початкова}}$ та C_{residual} – початкова та залишкова концентрації ^{90}Zr , нг · мл⁻¹.

Таблиця 3

Текстурні характеристики поверхні адсорбенту та відсоток поглинених іонів цирконію із суміші зі стронцієм та ітрієм.

адсорбент	S BET, S м ² /г	мікро м ² /г	V мікро , см ³ /г	S мезо м ² /г	V мезо , см ³ /г	pH pzc	Зайнятий Zr ф, %	q (Zr ⁴⁺) мг/г	посилання
H–TiO₂	349	119	0,061	230	0,130	5.35	85.18	61.4	Васильєва та ін. (2021c)
Na–TiO₂	239.4	100	0,054	139	0,098	9.42	93,42	109.5	Васильєва та ін. (2021c)
4As–TiO₂	396	139	0,071	257	0,184	2.5	98,44	109.6	Васильєва та ін. (2021b)
4C–TiO₂	379,9	7.26	0,001	372,6	0,279	3.36	99,90	140	Справжня робота.

2.2.4. Опис процедури розділення ⁹⁰Zr і ⁹⁰Sr

Відділення ⁹⁰Zr від ⁹⁰Sr проводилося в періодичних умовах і складалося з однієї стадії поділу. Серед досліджуваних діоксидів титану обрано два найефективніших адсорбенти: TiO₂ з арсенатною (4As–TiO₂) та з карбонатною (4C–TiO₂) поверхневими групами. Щоб оцінити ці два адсорбенти, ми провели порівняльні дослідження. Маса адсорбенту, тривалість взаємодії та об'єм розчину (що містить радіонукліди) були однаковими для 4As–TiO₂ та 4C–TiO₂ відповідно. 1 мл рідкого джерела ⁹⁰Sr розбавляли 1 мл чистого 2% HNO₃ (Optima™, Fisher Chemicals) і до цього розчину додавали 20 мг 4As–TiO₂ (або 4C–TiO₂). Процес розділення/адсорбції проводили протягом 120 хв при повільному перемішуванні. Потім розчин фільтрують і розбавляють у п'ять разів. Це називається «зразок після сепарації». Початковий розчин джерела ⁹⁰Sr був розведений у десять разів і називається «нерозділений зразок». Потім аліквоти цих зразків

аналізували методом ICP-MS. Крім того, також контролювали активність ^{90}Sr і ^{90}Y та можливі домішки (^{89}Sr , ^4K , ^{137}Cs).

2.2.5. Визначення віку джерел ^{90}Sr – ^{90}Y за допомогою хімічного розділення ^{90}Zr і ^{90}Sr

Хімічне розділення батьківського і дочірнього нуклідів зазвичай є необхідною умовою для точного датування віку (Mayer et al., 2012 ; McLain et al., 2018 ; Steeb et al., 2013). Зокрема, для ізобаричних пар «батько-дочка» та мас-спектрометричних вимірювань, як у даному випадку, потрібне кількісне розділення. Це дозволяє точно визначити за допомогою ІСП-МС концентрацію нуклідів ^{90}Sr , ^{90}Zr , $^{91,92}\text{Zr}$, ^{88}Sr та мікродомішок до та після хімічного розділення.

Ми визначили кількість радіогенного ^{90}Zr (значення N_D у рівнянні (4)), а також кількість ^{90}Sr (значення N_P у рівнянні (4)), беручи до уваги систематичні ефекти, що виникають у процесі вимірювання. Експериментально визначене співвідношення $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$ дозволяє розрахувати вік рідкого джерела ^{90}Sr – ^{90}Y за таким рівнянням:

$$\left(\frac{1}{\lambda} N^D \right) T = \ln 1 + \frac{N_P}{N_D} \quad (4) \quad \lambda - \text{константа розпаду } ^{90}\text{Sr} \text{ (с}^{-1}\text{)}; T - \text{це час, що минув з моменту останнє хімічне розділення.}$$

Утворення полііонів (тобто ізобарних молекулярних іонів) розглядалося на етапі калібрування мас-спектрометра. Потенційний внесок ^{90}Zr , що виникає через сліди природного Zr , було враховано шляхом вимірювання ізоотопу ^{92}Zr і застосування відповідної поправки.

Важливо контролювати природне співвідношення ізоотопів цирконію під час датування за допомогою методу хімічного розділення ^{90}Zr і ^{90}Sr (Lu Yang, 2009). Зрушення природного співвідношення ізоотопів цирконію (всіх, крім цирконію з масою 90 а.е.м.) може свідчити про інші ізоотопні перешкоди, наприклад мікродомішки молібдену. Поширеність природних ізоотопів молібдену та цирконію (%) можна знайти

в (МАГАТЕ База даних). Їх можна ідентифікувати шляхом вимірювання позиції маси 95 під час аналізу ICP-MS і скоригувати (за необхідності).

Для оцінки невизначеності вимірювань згідно ISO/IEC 17025:2019, вимогам ISO GUM, ЕА та рекомендаціям EURACHEM використовувалось програмне забезпечення «Невизначеність 1.6 » (<http://www.euroacademia.com.ua/site/menu/uk/view/4/14>) .

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Загальні особливості адсорбції іонів цирконію досліджуваними адсорбентами

У лужному середовищі (при $\text{pH} > 9$) іони цирконію утворюють гідроксид цирконію (Vasylyeva et al., 2021a , e; Ekberg et al., 2004 ; Atlas of Eh-pH diagrams, 2005). Таким чином, катіони цирконію будуть осідати у вигляді гідроксиду цирконію на поверхні TiO_2 . Однак для цілей наших досліджень ми досліджували діапазон $\text{pH} = 1-7$, де іони Zr^{4+} та Sr^{2+} адсорбуються на поверхні TiO_2 . Результат показано в **таблиці 3**.

Найбільші значення адсорбції іонів цирконію в кислому середовищі отримано для 4C– TiO_2 та 4As– TiO_2 згідно з **табл. 3**. Модифікований натрієм TiO_2 демонструє результати адсорбції Zr^{4+} , близькі до 4As– TiO_2 . Однак Na– TiO_2 має меншу площу поверхні та інші механізми адсорбції, ніж діоксид титану з імпрегнованими арсенатними групами. Тому ми припускаємо, що катіонообмінна властивість 4As– TiO_2 буде кращою порівняно з амфотерними властивостями поверхні Na– TiO_2 .

Подібний механізм адсорбції катіонів важких металів мають адсорбенти 4C– TiO_2 та 4As– TiO_2 (Миронюк та ін., 2019a , б). Однак різні просочені групи поверхні викликають невелику різницю в морфології цих адсорбентів і, відповідно, їх взаємодії з міліграмовими і нанограмовими рівнями іонів цирконію. Адсорбент 4As– TiO_2 має більшу площу поверхні ($396 \text{ м}^2/\text{г}$ проти $379,9 \text{ м}^2/\text{г}$ (для 4C– TiO_2)), однак має меншу кількість мезопор і розвинену структуру мікропор (Миронюк та ін.) . al., 2019a). Адсорбент 4C– TiO_2 має багато мезопор ($0,279 \text{ см}^3/\text{г}$ порівняно з $0,184 \text{ см}^3/\text{г}$ для 4As– TiO_2). Більша кількість мезопор викликала більш інтенсивну адсорбцію міліграмових кількостей іонів цирконію. від кислого середовища, ніж інші адсорбенти (**табл. 3**).

3.2. Хімічне виділення стабільних ізотопів ^{88}Sr , ^{89}Y та $^{90,91}\text{Zr}$ з їх суміші

Дослідження виділення стабільних ізотопів ^{88}Sr , ^{89}Y і $^{90,91}\text{Zr}$ з їх суміші надчистих стандартів показано на рис. 4 і 5. На рис. 4 показано селективну адсорбцію іонів цирконію всіма дослідженими адсорбентами. Найбільший відсоток видалення

цирконію отримано для адсорбенту 4C–TiO₂. Водночас збільшується відсоток адсорбції іонів цирконію із суміші зі стронцієм та ітрієм у формах H–TiO₂, Na–TiO₂, 4As–TiO₂, 4C–TiO₂. Цей результат добре відповідає кількості кислотних центрів Бренстеда ($\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$) на поверхні адсорбенту. Тому найбільш перспективними адсорбентами для селективної адсорбції іонів цирконію були 4As–TiO₂ і 4C–TiO₂.

На рис. 5 показано, що адсорбенти 4As–TiO₂ та 4C–TiO₂ ефективно поглинають нанограмові кількості цирконію за наявності значного надлишку іонів стронцію та ітрію. Проте помітна деяка різниця в хімічній поведінці цих двох адсорбентів. Наприклад, 4C–TiO₂ виділяє мікродомішки з поверхні в кислоту (рис. 5). Це може бути пов'язано з тим, що адсорбент тут містить карбонатні групи. Карбонатні солі містять багато домішок стабільного стронцію. Схоже, що обидва адсорбенти дещо змінюють співвідношення ізотопів ⁹⁰Zr і ⁹¹Zr у залишковому розчині. Спостерігається збільшення співвідношення ⁹⁰Zr/⁹¹Zr у залишковому розчині ($4,34 \pm 0,296$) порівняно з природним співвідношенням ⁹⁰Zr/⁹¹Zr 4,58 після процедури розділення за допомогою

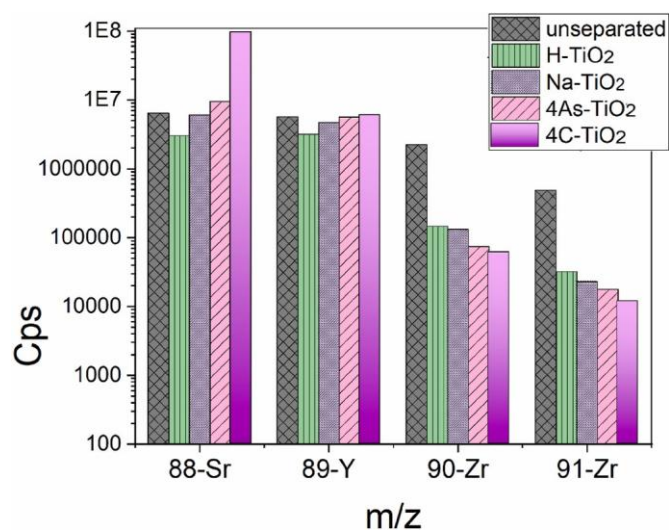


Рис. 4. Спектр ІСП-МС нерозділеної суміші ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ⁹⁰Zr і ⁹¹Zr, розділених мезопористим TiO₂, модифікованим натрієм TiO₂, 4As–TiO₂ і 4C–TiO₂.

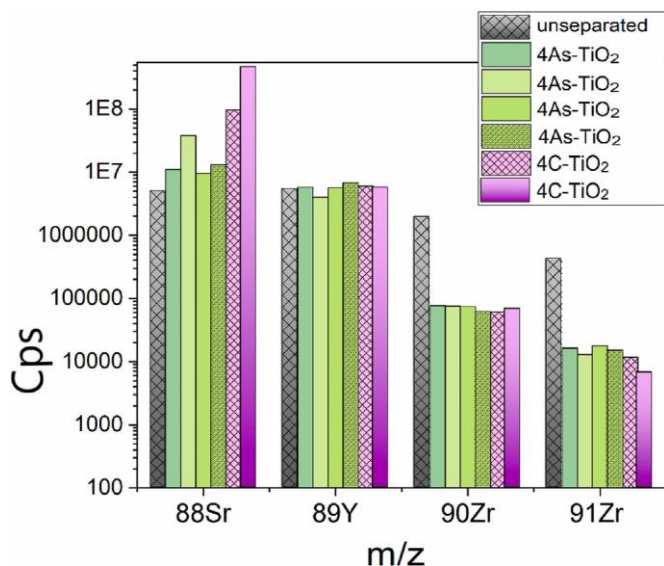


Рис. 5. ІСП-МС спектр суміші ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr і ^{91}Zr , розділених 4As-TiO_2 і 4C-TiO_2 .

4As-TiO_2 . Це можна пояснити утворенням молекулярних видів $^{75}\text{As}^{16}\text{O}$ з 91 а.е.м.

Як зазначено в публікаціях (Миронюк та ін., 2019а , b ; Васильєва та ін., 2021d), ці адсорбенти поєднують іонообмінні властивості та активну поверхню. Наявність на поверхні активних центрів $\text{Brönsted} (\equiv\text{TiOH}^{\delta+})$ обумовила іонообмінні властивості діоксиду титану з імпрегнованими карбонатними або арсенатними групами. Розвинена поверхня цього зразка в основному позитивно заряджена в розчині кислоти з $\text{pH} = 0-1$. Тому основна маса позитивно заряджених катіонів не може пройти через бар'єр, створений позитивно зарядженою поверхнею, і досягти центрів адсорбції. Однак іони цирконію все ще взаємодіють з адсорбційними центрами через відносно малий іонний радіус і відносно високий іонний заряд ($4+$). При селективній адсорбції іонів Zr^{4+} 4C-TiO_2 загальна кількість цирконію в елюаті, оцінена за ізотопом ^{91}Zr , знизилася до фонового рівня, що свідчить про надзвичайну ефективність цього адсорбенту щодо катіонів цирконію.

3.3. Датування невідомого джерела $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ №1 методом хімічного розділення

Адсорбент 4C-TiO_2 , а також 4As-TiO_2 у концентрації в інтервал $10-1000 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$ видаляє лише іони цирконію із суміші зі стронцієм та ітрієм. Однак при збільшенні концентрації Sr^{2+} до понад $1000 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$ адсорбент 4C-TiO_2 починає адсорбувати також невеликі кількості стронцію (на відміну від 4As-TiO_2). Незважаючи на досить

малу частку адсорбованого Sr^{2+} (не більше 7% від загальної кількості Sr), це ускладнює розрахунки віку.

Крім того, використання катіонообмінних смол пов'язане з проблемами при більш високих концентраціях катіонів. По суті, катіонообмінна смола в основному адсорбує іони з більшим зарядом із розбавлених розчинів. Із збільшенням концентрації дво- і чотирьохвалентних катіонів адсорбція дво- і чотирьохвалентних катіонів вирівнюється. Подальше збільшення концентрації катіонів призводить до переважної адсорбції двовалентних катіонів. Такі результати були отримані, наприклад, для одночасної адсорбції стронцію, ітрію та цирконію сильною катіонообмінною смолою Dowex HCR s/s. Ступінь відділення іонів цирконію від стронцію та ітрію за допомогою Dowex HCR s/s становив 82% відсотка при початкових концентраціях елементів 10 нг/мл. Однак у більш концентрованих розчинах (початкова концентрація Sr^{2+} , Y^{3+} та Zr^{4+} 100 нг/мл) Dowex HCR s/s втратив свою селективність щодо катіонів цирконію та адсорбував усі три катіони одночасно в рівних кількостях. (Васильєва та ін., 2021e). Досліджувані зразки діоксиду титану вибірково адсорбують катіони цирконію навіть при 100- або 1000-кратному надлишку двозарядного катіону стронцію. Однак при концентраціях катіонів Sr^{2+} (^{87}Sr і ^{88}Sr), що перевищують понад 1000 разів, спостерігається незначна адсорбція іонів стронцію для 4C-TiO_2 .

Результати показано на **рис. 6**. 4As-TiO_2 видаляє лише 98% загальної кількості цирконію. Перевагою 4As-TiO_2 є те, що інтервал концентрацій, при якому він не адсорбує стронцій, вищий, ніж для 4C-TiO_2 .

Тому ми розділили ізотопи ^{90}Sr і ^{90}Zr в невідомому джерелі ^{90}Sr – ^{90}Y № 1 з використанням обох адсорбентів 4As-TiO_2 і 4C-TiO_2 . Результати показані на **рис. 6** і в **таблиці 4**.

Результати, наведені в **табл. 5**, показують, що вік джерела є заниженим, якщо ми використовували 4As-TiO_2 під одностадійним хімічним розділенням ^{90}Sr та ^{90}Zr порівняно з віком джерела № 1, визначеним за тією ж процедурою з використанням адсорбенту 4C-TiO_2 .

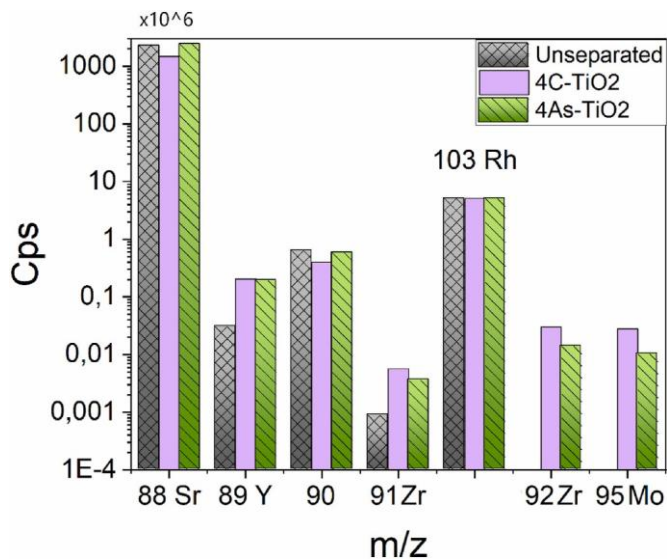


Рис. 6. Частина ICP-MS спектру невідомого джерела ^{90}Sr – ^{90}Y №1. нерозділені та розділені 4C–TiO₂ і 4As–TiO₂.

Таблиця 4

Результати старіння рідкого джерела ^{90}Sr – ^{90}Y №1 методом хімічного розділення на М(^{90}Sr + Мікродомішки Маса Маса ^{90}Zr), нг Зr/ ^{90}Sr ^{90}Zr , нг ^{90}Sr , нг ^{90}Y №1 методом хімічного розділення на адсорбент 4 С - TiO₂.

Таблиця 5

Результати датування рідкого джерела ^{90}Sr – ^{90}Y №1 методом хімічного розділення на адсорбент 4As–TiO₂.

Вік **13,4 ± 2,7 років** (Дата М(^{90}Sr + ^{90}Zr), Мікродомішки Маса Маса ^{90}Zr / ^{90}Sr нг ^{90}Zr , нг ^{90}Sr , нг ^{90}Y №1 методом хімічного розділення на адсорбент 4As–TiO₂.

джерела вимірювань 24 червня 2021 р.) **1,583 ± 0,03** **0,014 1,306 0,2344 0,179 ±**

0,05 Вік 6,86 ± 2 роки (Дата вимірювання 8 липня 2021 р.) **джерело**

Напис на ампулі джерела № 1 свідчить, що сумарна початкова питома активність становила $8,222 \cdot 10^4$ Бк/г. Таким чином, вимірювання питомої активності під час датування віку джерела може приблизно вказати час, що минув з моменту його

виробництва, тобто близько 13 років. Тобто більш точним є результат, отриманий за допомогою адсорбенту $4C-TiO_2$.

Адсорбент $4As-TiO_2$ розділив ізотопи стронцію та цирконію за цих умов не повністю. Дійсно, у наступних дослідженнях необхідно буде оптимізувати умови його використання. Також можна дослідити адсорбцію інших елементів цим адсорбентом і провести повний ICP-MS аналіз джерела № 1 для виявлення потенційних хімічних перешкод.

3.4. Датування $^{90}Sr - ^{90}Y$ джерела № 1 з використанням комбінації LSC ^{90}Sr та ICP-MS

Після визначення кількості ^{90}Sr методом рідинного сцинтиляційного підрахунку було проведено вікове датування $^{90}Sr - ^{90}Y$ джерела № 1. Результати занесені в **таблицю 6**.

Датування віку невідомого рідкого джерела $^{90}Sr - ^{90}Y$ № 1 за допомогою комбінації LSC та ICP-MS аналізу добре узгоджується з результатами датування цього джерела за допомогою методу з хімічним розділенням $4C-TiO_2$ адсорбент.

3.5. Датування рідкого джерела $^{90}Sr - ^{90}Y$ №2 методом хімічного розділення

Для селективної адсорбції ^{90}Zr і розділення ^{90}Zr і ^{90}Sr в джерелі № 2 (**рис. 7**) використовувався $4C-TiO_2$ – найефективніший адсорбент серед досліджуваних матеріалів.

Результати поділу 2 мл джерела №2 з використанням 20 мг $4C-TiO_2$ наведені в **табл. 7** . Одночасно з результатами розділення ^{90}Zr і ^{90}Sr наводяться результати деяких етапів розрахунку кількості ^{90}Sr і ^{90}Zr , а також співвідношення $^{90}Zr / ^{90}Sr$ і вік джерела. Датування віку було розраховано за **рівнянням (4)** . Крім того, була вказана дата відриву, що також є неодмінною умовою правильної оцінки результатів.

Під час датування віку джерела № 2 адсорбція стронцію

Таблиця 6

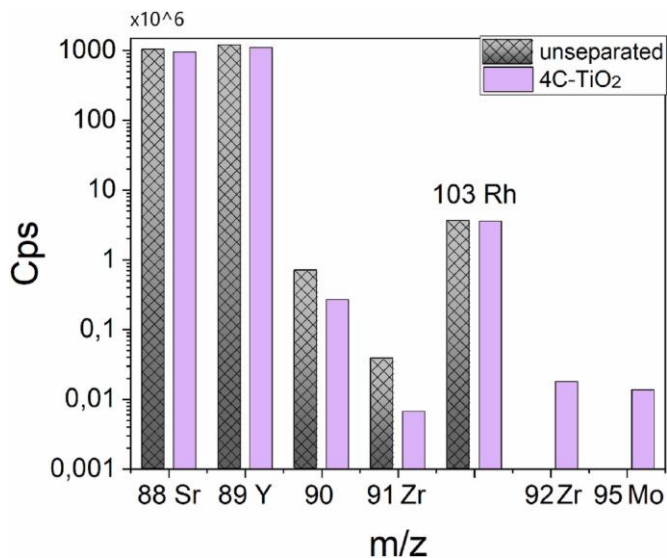


Рис. 7. ІСП-МС спектр рідкого джерела ^{90}Sr – ^{90}Y №2. нерозділений і розділений 4С– TiO_2 .

Таблиця 7

Результати старіння рідкого джерела ^{90}Sr – ^{90}Y №2 методом хімічного розділення на адсорбент 4 С - TiO_2 .

М($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Zr}$),		Мікродомішки	Маса	Маса	$^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$	нг ^{90}Zr , нг	^{90}Sr , нг	^{90}Y
Zr, нг		співвідношення						

1,48 ± 0,03 0,055 0,688 0,787 1,143 ±

0,034 **Вік** **30,86 ± 1,1 року** (Дата вимірювання 24

червня 2021 р.) **джерело**

іонів не спостерігалось, як і іонів ітрію. У той же час висока концентрація іонів ітрію не впливала на селективність 4С– TiO_2 до ^{90}Zr . Як правило, застосування 4С– TiO_2 для визначення віку обох джерел ^{90}Sr – ^{90}Y було успішним.

3.6. Датування віку джерела ^{90}Sr – ^{90}Y № 2 за допомогою комбінації LSC ^{90}Sr та ICP-MS

β - спектр джерела вимірювали на рідинно-сцинтиляційному спектрометрі. Тривалість вимірювань 10 хв. Активність проби становила 1780 ± 8 Бк. Активність зразка залишилася незмінною, якщо врахувати похибку калібрування, але похибка

зросла на 1780 ± 50 Бк. Питома активність зразка стає 3515 ± 100 Бк на мл. Маса ^{90}Sr за вимірами становила $m_{\text{Sr}} = 0,69 \pm 0,02$ нг. Після визначення кількості ^{90}Sr методом рідинного сцинтиляційного підрахунку було проведено вікове датування джерела $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ № 2. Результати занесені в **таблицю 8**.

Отриманий результат добре узгоджувався з методами хімічного розділення. Обидва методи (з хімічним розділенням і без нього) дають результати, близькі до дати виробництва (упаковки), зазначеної виробниками джерела.

Джерело № 2 вказало кілька елементів-домішок, таких як ^{89}Sr , ^{147}Pm , $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$. ^{89}Sr також є чистим бета-випромінювачем. ^{89}Sr трансформується в дочірній ^{89}Y – стабільний ізотоп, з періодом напіврозпаду 50,57 днів.

Активність	$M(^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Zr})$, нг	Маса ^{90}Sr , нг	^{89}Y ^{147}Pm $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$, нг	Маса ^{90}Zr , нг	$^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$
$\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$	Мікродомішки ^{90}Zr , нг				
$8,222 \cdot 10^4$	$1,583 \pm 0,03$	$1,15 \pm 0,02$	$0,014 \pm 0,004$	$0,054 \pm 0,433$	$\pm 0,376 \pm$
			$0,005$	$0,035$	$0,027$

Вік джерела $13,3 \pm 0,8$ років (Дата вимірювання 5–6 липня 2021 р.)

Результат датування рідкого джерела $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ № 1 за допомогою аналізу LSC та ICP-MS.

Таблиця 8

Результат визначення віку рідкого джерела $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ № 2 за допомогою аналізу LSC та ICP-MS.

Активність	$M(^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Zr})$, нг	Маса ^{90}Sr , нг	^{89}Y ^{147}Pm $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$, нг	Маса ^{90}Zr , нг	$^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$
$\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$	Мікродомішки ^{90}Zr , нг				
3515 ± 100	$1,48 \pm 0,03$	$0,69 \pm 0,02$	$0,591 \pm 0,004$	$0,054 \pm 0,79 \pm 0,04$	$1,144 \pm$
			$0,005$		$0,03$

Вік джерела $31,7 \pm 1,2$ року (Дата вимірювання 22 червня 2021 р.).

^{147}Pm має період напіврозпаду $T_{1/2} = 2,623$ року. Він перетворюється через β^- -розпад на ізомери ^{147}Sm . ^{147}Sm є альфа-випромінювачем і розпадається на ізомери неодиму ^{143}Nd . $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ ($T_{1/2} = 17$ хв) ^{144}Ce ($T_{1/2} = 285$ d) розпадається до ^{144}Nd (Varga et al., 2010). Отже, через тридцять років після виготовлення джерела в розчині джерела є мікродомішки ізомерів неодиму, ^{137}Cs і ^4K . Ці мікродомішки не впливають на селективну адсорбцію ^{90}Zr 4C-TiO_2 , як видно з результатів датування. Відсутність цих мікродомішок значно спростила рідинно-сцинтиляційний підрахунок ^{90}Sr .

Деякі моменти у датуванні джерел ^{90}Sr – ^{90}Y обома дослідженими методами збігаються. Це показує, що обидва способи використовуються як параметр продуктивності. Крім того, результат показує ефективність запропонованих нами методів датування джерел ^{90}Sr – ^{90}Y .

ВИСНОВКИ

1. Показано, що найбільш ефективним адсорбентом щодо іонів цирконію серед використовуваних адсорбентів є діоксид титану з хімічно просоченими карбонатними групами ($4C-TiO_2$). Цей адсорбент селективно адсорбував ^{90}Zr із суміші з ^{90}Sr і ^{90}Y і значним надлишком ^{88}Sr в умовах партії в одностадійному процесі розділення.
2. Явище селективної адсорбції іонів цирконію мезопористим $4C-TiO_2$ було вперше використано для відділення ^{90}Zr від ^{90}Sr та визначення віку радіоактивного джерела $^{90}Sr-^{90}Y$.
3. Для датування віку джерела $^{90}Sr-^{90}Y$ також було запропоновано комбінацію вимірювання рідинної сцинтиляції ^{90}Sr з аналізом ICP-MS.
4. Результати датування, отримані за допомогою $4C-TiO_2$ і комбінації аналізу LSC та ICP-MS, добре узгоджуються один з одним і з датою виробництва, відомою для одного з джерел.
5. Було показано, що обидва методи – метод визначення віку з хімічним розділенням ізотопів і комбінація LSC та ICP-MS аналізу можуть підтверджувати один одного. Крім того, обидва способи можуть доповнювати один одного для більш точного визначення віку джерел $^{90}Sr-^{90}Y$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1]. Pierre Radvany, Jacques Villain, The discovery of radioactivity, *Comptes Rendus Physique*, 18 (2017) 544-550; <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2017.10.008>
- [2]. Daniel E. DiGregorio, Discovery of Radioactivity, *Encyclopedia of Nuclear Energy*, Elsevier, (2021) 9-18; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.12168-2>
- [3]. V. R. van Maris, M. Naji, F. G. Di Lemma, J.-Y. Colle, D. Bykov, R. J. M. Konings, The behaviour of parent and daughter nuclides in aerosols released in radiological dispersion events: a study of a SrTiO₃ source, *Journal of Raman Spectroscopy*, 48 (4), (2017) 549-559; <https://doi.org/10.1002/jrs.5076>
- [4]. Xiaolin Hou, Xiongxin Dai, Chapter 2 - Environmental liquid scintillation analysis, *Handbook of Radioactivity Analysis: Volume 2 (Fourth Edition)*, Academic Press, 2020, 41-136; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814395-7.00002-7>
- [5]. Clemens Walther, Klaus Wendt, Chapter 8 - Radioisotope mass spectrometry, *Handbook of Radioactivity Analysis (Fourth Edition)*, Academic Press, 2020, 861-898; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814397-1.00008-X>
- [6]. Ilya Obodovskiy, Chapter 20 - Radiation Methods of Matter Composition Analysis, *Radiation*, Elsevier, 2019, 293-301; <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63979-0.00020-3>
- [7]. I. Mirnyuk, T. Tatarchuk, H. Vasylyeva, V. Gun'ko, I. Mykytyn, Effects of chemisorbed arsenate groups on the mesoporous titania morphology and enhanced adsorption properties towards Sr(II) cations, *Journal of Molecular Liquids*, 282 (2019) 587-597; <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.026>
- [8]. I. Mirnyuk, T. Tatarchuk, H. Vasylyeva, V. M. Gun'ko, I. Mykytyn, Effects of chemisorbed arsenate groups on the mesoporous titania morphology and enhanced adsorption properties towards Sr (II) cations, *Journal of Molecular Liquids*, 282 (2019) 587-597. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.026>.
- [9]. I. Mirnyuk, T. Tatarchuk, Mu. Naushad, H. Vasylyeva, I. Mykytyn, Highly efficient adsorption of strontium ions by carbonated mesoporous TiO₂, *Journal of Molecular Liquids*, 285 (2019) 742-753; <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.111>

- [10]. I. Mironyuk, I. Mykytyn, H. Vasylyeva, Kh. Savka, Sodium-modified mesoporous TiO₂: Sol-gel synthesis, characterization and adsorption activity toward heavy metal cations, *Journal of Molecular Liquids*, 316 (2020) 113840. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113840>.
- [11]. H. Vasylyeva, I. Mironyuk, I. Mykytyn, N. Danyliuk, Adsorption of Barium and Zinc Ions by Mesoporous TiO₂ with Chemosorbed Carbonate Groups. *Physics and Chemistry of Solid State*, 20 (3), (2019) 282-290. <http://DOI.org/10.15330/pcss.20.3.282-290>
- [12]. I. Mironyuk, T. Tatarchuk, H. Vasylyeva, Mu. Naushad, I. Mykytyn, Adsorption of Sr (II) cations onto phosphated mesoporous titanium dioxide: Mechanism, isotherm and kinetics studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (6) (2019) 103430. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103430> .
- [13]. H. Vasylyeva, I. Mironyuk, I. Mykytyn, M. Strilchuk., et al. A new way to ensure selective zirconium ion adsorption, *Radiochimica Acta*, 109 (12) (2021) 000010151520211083. <https://doi.org/10.1515/ract-2021-1083>
- [14]. H. Vasylyeva, I. Mironyuk, I. Mykytyn, M. Strilchuk, I. Maliuk, V. Tryshyn, Kh. Savka. Application of Titanium Dioxide for Zirconium Ions Adsorption and Separation from a Multicomponent Mixture. *Physics and Chemistry of Solid State*, 3 (2021) 460 - 469. <https://doi.org/10.15330/pcss.22.3.460-469>
- [15]. N. Strilchuk, I. Maliuk, I. Mironyuk, H. Vasylyeva, Application of adsorbents in radionuclide separation for radio-chronometr purposes, *Conference: RAP Conference* 6 (2021) 6-10; <http://dx.doi.org/10.37392/RapProc.2021.02>
- [16]. Zh. Zhao, D. Granger, M. Zhang, X. Kong, Sh. Yang, Ye Chen, E. Hu, A test of the isochron burial dating method on fluvial gravels within the Pulu volcanic sequence, West Kunlun Mountains, China, *Quaternary Geochronology*, 34, 2016, 75-80; <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2016.04.003>
- [17]. M. Strilchuk, I. Maliuk, I. Mironyuk, H. Vasylyeva, V. Tryshyn, M. Hryhorenko, O. Zhukov, Kh. Savka, Application of adsorbents in radionuclide separation for radio-chronometry purposes, *RAP conference proceedings*, (6), 6 (2021); <http://dx.doi.org/10.37392/RapProc.2021.02>

- [18]. Yi. Meng, You. Wang, Zh. Ye, N. Wang, Ch. He, Ya. Zhu, T. Fujita, H. Wu, X. Wang, Three-dimension titanium phosphate aerogel for selective removal of radioactive strontium(II) from contaminated waters, *Journal of Environmental Management*, 325 (B), 116424 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116424>
- [19]. Yi. Meng, You. Wang, Zh. Ye, N. Wang, Ch. He, Ya. Zhu, T. Fujita, H. Wu, X. Wang, Three-dimension titanium phosphate aerogel for selective removal of radioactive strontium(II) from contaminated waters, *Journal of Environmental Management*, 325 (B), 116424 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116424>
- [20]. M.M.S. Ali, E.A. Abdel-Galil, Mostafa M. Hamed, Removal of strontium radionuclides from liquid scintillation waste and environmental water samples, *Applied Radiation and Isotopes*, 166 (2020) 109357; <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109357>
- [21]. H. Vasylyeva, I. Mironyuk, M. Strilchuk, I. Maliuk, K. Savka, O. Vasyliiev, Adsorption and possibility of separation of heavy metal cations by strong cation exchange resin, *Chemical Physics Impact*, 3 (2021) 100056; <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100056>
- [22]. I. F. Mironyuk, I. M. Mykytyn, O. Ye. Kaglyan, D. I. Gudkov, H. V. Vasylyeva, ⁹⁰Sr adsorption from the aquatic environment of Chornobyl exclusion zone by chemically enhanced TiO₂, *Nucl. Phys. At. Energy* 21 (2020) 347-353; <https://doi.org/10.15407/jnpae2020.04.347>
- [23]. I. Mironyuk, A. Kaglyan, H. Vasylyeva, I. Mykytyn, D. Gudkov, L. Turovska, Investigation of the chemical and radiation stability of titanium dioxide with surface arsenate groups during ⁹⁰Sr adsorption, *Journal of Environmental Radioactivity*, 251–252 (2022) 106974; <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.106974>
- [24]. H. Vasylyeva, I. Mironyuk, I. Mykytyn, K. Savka, Equilibrium studies of yttrium adsorption from aqueous solutions by titanium dioxide, *Applied Radiation and Isotopes*, 168, 109473 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109473>
- [25]. I. Mironyuk, T. Tatarchuk, H. Vasylyeva, Mu. Naushad, I. Mykytyn, Adsorption of Sr(II) cations onto phosphated mesoporous titanium dioxide: Mechanism, isotherm and kinetics studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (6), 103430 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103430>

- [26]. H. Vasylyeva, I. Mironyuk, M. Strilchuk, K. Mayer, L. Dallas, V. Tryshyn, I. Maliuk, M. Hryhorenko, O. Zhukov, K. Savka, Age dating of liquid ^{90}Sr – ^{90}Y sources, *Applied Radiation and Isotopes*, 200, 110906 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.110906>
- [27]. V. Mario, M. Ionut, C. Dorde, Sch. Dorothea, "Radiochemical separation and purification of non-carrier-added silicon-32", *Radiochimica Acta*, 109, 735 (2021); <https://doi.org/10.1515/ract-2021-1070>
- [28]. K. Fifield, U. Morgenstern, Silicon-32 as a tool for dating the recent past, *Quaternary Geochronology*, 4 (5), 400 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2008.12.006>
- [29]. H. Vasylyeva, I. Mironyuk, M. Strilchuk, V. Tryshyn, O. Gaidar, O. Vasyliiev, Adsorption of Zirconium Ions by X-Type Zeolite, *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11 (5), (2021) 13421 – 13431; <https://doi.org/10.33263/BRIAC115.1342113431>
- [30]. P. Blanco, J.C. Lozano, V. Gomez Escobar, F. Vera Tome, A simple method for ^{210}Pb determination in geological samples by liquid scintillation counting, *Applied Radiation and Isotopes*, 60 (1), 83-88 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2003.09.011>
- [31]. D.M. Chew, J.A. Petrus, B.S. Kamber, U–Pb LA–ICPMS dating using accessory mineral standards with variable common Pb, *Chemical Geology*, 363 (2014) 185-199; <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.11.006>
- [32]. D. Chew, P. Sylvester, M. Tubrett, U–Pb and Th–Pb dating of apatite by LA-ICPMS, *Chemical Geology*, 280, (1–2), 200-216 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.11.010>
- [33]. Q. Li, R.R. Parrish, M.S.A. Horstwood, J.M. McArthur, U–Pb dating of cements in Mesozoic ammonites, *Chemical Geology*, 376, (2014), 76-83; <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.03.020>