

УДК 543

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ДВУМЕРНАЯ ЦИФРОВАЯ ДЕНСИТОМЕТРИЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ СЕРИИ АВТОРАДИОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

© 2015 г. В. П. Колотов*,¹, Д. С. Гроздов*, Н. Н. Догадкин*, А. А. Ширяев**, В. И. Коробков***

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 19

¹E-mail: kolotov@geokhi.ru

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

***Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1

Поступила в редакцию 23.04.2014 г., после доработки 06.10.2014 г.

Ранее нами показано, что математическая попиксельная обработка серии автордиографических изображений активированных образцов позволяет получить информацию о распределении элементов в геохимических образцах, включая образцы большого размера. При этом уровень воспроизводимости двумерной денситометрии является ключевым фактором, определяющим результативность такой обработки. Разработана методика получения серии цифровых автордиограмм как с использованием классических ядерных фотодетекторов, так и цифровых визуализирующих пластин, обеспечивающая воспроизводимость результатов количественной денситометрии менее 2%. Полученные результаты по картированию хорошо согласуются с данными метода сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: цифровая гамма-активационная автордиография, обработка серии изображений, воспроизводимость результатов количественной денситометрии, визуализирующие пластины, скрининговый анализ.

DOI: 10.7868/S004445021503010X

Автордиография — метод изучения распределения радиоактивных атомов элемента в поверхностном слое образца. Традиционно метод применяют для исследования локальной химической неоднородности образцов [1, 2]. Автордиография получила бурное развитие благодаря достижениям физики в середине прошлого века, и до 80-х годов различные варианты метода играли главенствующую роль в исследовании распределения радионуклидов и элементов в различных природных и технологических образцах. В качестве детекторов ионизирующего излучения в автордиографии применяют в основном ядерные фотоэмульсии и твердотельные трековые детекторы. Использование различных автордиографических фотодетекторов описано в работах [1, 3–5]. В последнее время усиливаются позиции цифровых вариантов радиографии [6, 7]. Поскольку большинство элементов не имеют природных радиоизотопов, то для их определения необходимо либо вводить радиоизотопную метку, либо активировать элементы ядерным излучением. Ранее показано [8], что гамма-активационная автордиография позволя-

ет определять микровключения благородных элементов в аншлифах геологических образцов. Более того, метод позволяет анализировать образцы большого размера [9], что делает возможным проведение скринингового анализа для обнаружения микровключений элементов или исследования минералогической текстуры образца. Развитие в последние десятилетия средств программирования позволило раскрыть новые возможности метода за счет обработки изображений. Показано, что использование попиксельной компьютерной обработки серии автордиограмм [10], полученных при различной продолжительности выдержки образца после облучения, позволяет повысить селективность цифровой гамма-активационной автордиографии посредством анализа динамики распада радионуклидов. Для получения приемлемых результатов количественной обработки серии автордиограмм воспроизводимость денситометрии отдельных автордиограмм серии должна быть относительно высокой (на уровне нескольких процентов). В противном случае получение детальных карт радионуклидов вряд ли возможно.

Таблица 1. Характеристика используемых плоских тонких радиоактивных образцов для изучения воспроизводимости денситометрии при различных условиях обработки

Образец	Активность, кБк	Площадь, см ²	Удельная активность, кБк/см ²
№ 1	11	0.64	17.19
№ 2	2.8	0.64	4.38
№ 3	83.9	9.5	8.83

В настоящее время цифровые автордиограммы можно получать двумя способами: либо с использованием классических ядерных фотодетекторов с последующей оцифровкой изображений с помощью высокоразрешающих сканеров, либо с использованием прямой цифровой автордиографии на основе визуализирующих пластин (imaging plate).

Цель работы – разработка методики получения автордиограмм, обеспечивающей высокую воспроизводимую денситометрии, оценка результатов компьютерной обработки серии цифровых автордиограмм и исследование возможности применения цифровых визуализирующих пластин для автордиографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы. Для гамма-активационной автордиографии использовали аншлифы медно-никелевых полиметаллических руд Норильского месторождения сложного состава. Серии автордиографических изображений обрабатывали, а также генерировали метаизображения с использованием программного обеспечения *Img_mapping* [11, 12]. Для изучения воспроизводимости результатов количественной 2D денситометрии было подготовлено 3 образца с различной активностью ¹³⁷Cs на 1 см² поверхности (табл. 1). Поверхность образцов защищали самоклеющейся пленкой толщиной 40 мкм. Анализ автордиографических изображений показал, что распределение ¹³⁷Cs по поверхности образцов № 1, № 2 и № 3 практически равномерно.

Облучение образцов. Аншлифы образцов полиметаллической руды облучали на микротроне ИМЕТ РАН (средний ток 2.5–5 мкА, максимальная энергия тормозного рентгеновского излучения 22 МэВ). Длительность облучения составляла 20–60 мин. Расстояние от вольфрамового конвертора до образцов составляло 5–10 см. Для обеспечения равномерного облучения поверхности аншлифа его перемещали в поле тормозного излучения с использованием разработанного устройства [10].

Таблица 2. Среднее значение оптической плотности при различной продолжительности экспонирования фотодетектора

Образец	Продолжительность экспонирования, мин	
	20	10
№ 1	0.46 ± 0.11	0.34 ± 0.02
№ 2	0.20 ± 0.02	0.11 ± 0.01

Получение и оцифровка автордиограмм. В качестве фотодетектора для автордиографии использовали пленки BioMax MR Film (Kodak). Размер фотодетектора 10 × 15 см. Для оцифровки автордиограмм использовали слайд-сканер CanoScan 8800F с оптическим разрешением 4800 dpi. Градуировочную зависимость отклика сканера от оптической плотности получали с использованием стандартной пленки Kodak Q-60 [8]. Результаты цифровой автордиографии с использованием ядерных фотодетекторов сравнивали с результатами прямой цифровой автордиографии на основе визуализирующих пластин PerkinElmer (Cyclone Plus Storage Phosphor System) [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Воспроизводимость результатов количественной денситометрии. Фотодетекторы многократно экспонировали в течение 20 и 10 мин с использованием радиоактивных образцов № 1 и № 2. Каждый фотодетектор проявляли сразу после экспонирования с использованием свежего проявителя рекомендованного состава при строго соблюдаемых условиях (температура и технология проявления). Получено две серии автордиограмм, состоящие из 10 изображений для 20-минутного и 9 изображений для 10-минутного экспонирования.

Изображения были оцифрованы, после чего определена оптическая плотность для каждого образца, включая вычитание фона (вуали и подложки фотодетектора). Результаты статистической обработки полученных данных приведены в табл. 2. Воспроизводимость определения оптической плотности изображения автордиограммы образца № 2 составила около 10% как для 10-минутного, так и для 20-минутного экспонирования. Воспроизводимость определения оптической плотности автордиограмм образца № 1 составляет 6% для 10-минутного и 24% для 20-минутного экспонирования. Отношение оптических плотностей, приведенных к единице времени, для каждого образца должно быть одинаковым и равно 1, тогда как оно составляет 0.68 и 0.91 для образцов № 1 и № 2 соответственно.

Таким образом, эксперименты по определению воспроизводимости результатов денситометрии при последовательной обработке детекторов (фотодетектор проявляется сразу же после экспонирования) дали неудовлетворительные результаты. Было выдвинуто предположение, что небольшие различия в условиях проявления фотодетекторов могут заметно сказаться на результатах денситометрии, несмотря на выполнение всех рекомендаций производителя в процессе проявления фотодетектора. Для подтверждения этого предположения проведена другая серия экспериментов. В этой серии сначала последовательно экспонировали десять фотодетекторов образцом ^{137}Cs (№ 3) в течение 80 мин без проявления скрытого изображения после каждого экспонирования. Далее все фотодетекторы проявляли одновременно в специально подготовленной кювете без перемешивания растворов при проявлении. Результаты денситометрии полученных изображений автордиограмм показали, что воспроизводимость результатов существенно улучшилась: для среднего значения оптической плотности 0.42 относительное стандартное отклонение не превышает 0.02. Сделан вывод, что для получения серии автордиограмм, пригодных для количественной денситометрии, необходимо проявлять все автордиограммы одновременно в одной кювете без перемешивания растворов при проявлении.

Компьютерная обработка серии автордиографических изображений. Для проверки справедливости этого заключения проведена гамма-активация аншлифа медно-никелевой полиметаллической руды Норильского месторождения сложного состава, после чего получена серия автордиограмм этого образца для разных интервалов его выдержки с использованием как последовательного, так и одновременного проявления автордиограмм серии. Методология анализа серии автордиограмм основана на том, что при выдержке образца наведенные радионуклиды распадаются в соответствии со своим периодом полураспада, а компьютерный анализ кривой распада для каждого пикселя серии соосных изображений позволяет оценить его значение. Для 2–3-компонентных смесей имеется возможность идентификации компонентов по периоду полураспада [11]. Полученные результаты по картированию радионуклидов представляются в виде метаизображений (т.е. карты периодов полураспада в задаваемом интервале). На рис. 1 приведены следующие данные: в левом столбце элементные карты для Cu, Ni и Pd, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), в среднем – метаизображения при обработке серии автордиограмм, проявленных одновременно, а в правом столбце – метаизображения, полученные при последовательном проявлении экспонированных фотодетекторов. Полученные метаизображения распределения радионуклидов

при использовании одновременного проявления автордиограмм хорошо согласуются с данными СЭМ, в то время как при последовательном проявлении автордиограмм имеется много неопределенных (“белых”) зон. Это означает, что период полураспада для пикселей таких зон установить не удалось, в частности, из-за недостаточно хорошей воспроизводимости данных денситометрии. Стоит обратить внимание, что на метаизображении рис. 1е размер зоны включения Pd/Pt несколько больше, чем на изображении, полученном с помощью СЭМ (рис. 1в). Это связано с рядом особенностей метода автордиографии: возможностью регистрации бета-излучения с некоторой глубины, которая зависит от энергии бета-частиц и состава образца, а также проявлением эффекта гало. На метаизображении для диапазона периода полураспада 15.0 ± 3.5 ч представлена зона меди.

Статистический частотный анализ [13] значений периода полураспада для всех пикселей изображения образца представлен на рис. 2. Из приведенных данных следует, что имеются 3 зоны (пика) с выраженными периодами полураспада: 1 зона ~ 14 ч, 2 зона ~ 18 ч и 3 зона ~ 25 ч. Первый ярко выраженный пик может быть приписан радионуклиду ^{64}Cu ($T_{1/2} = 12.7$ ч), последний пик мы отнесли к ^{57}Ni ($T_{1/2} = 35.6$ ч). Увеличение кажущегося периода полураспада ^{64}Cu и уменьшение последнего в случае ^{57}Ni объясняется их взаимным влиянием. Медно-никелевая руда состоит из сравнительно мелкокристаллических фракций различных минералов меди, никеля и железа (халькопирита, пентландита и пирротина соответственно). В подстилающих слоях тонких зон минералов, выведенных на поверхность аншлифа, могут находиться другие минералы, что может приводить к эффекту “подсветки” и изменению измеряемого периода полураспада. Эти предположения согласуются с данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 1а, 1б). Что касается второй зоны, соответствующей 18 ч, анализ показал, что небольшая часть площади этого пика обусловлена вкладом радионуклидов Pd/Pt включений, а большая его часть связана с измерением кажущегося периода полураспада смеси $^{64}\text{Cu} + ^{57}\text{Ni}$ на границах зон никель–медь (халькопирит–пентландит). Это объясняется как погрешностью коаксиального позиционирования серии автордиограмм, так и эффектом гало.

Таким образом, компьютерная обработка серии автордиографических изображений, полученных в процессе выдержки образца с использованием методики проявления, обеспечивающей высокую воспроизводимость денситометрии, позволяет значительно повысить селективность и качество анализа, выявить минеральную текстуру образцов. Такой анализ может служить основой для скринингового анализа образцов большой площади.

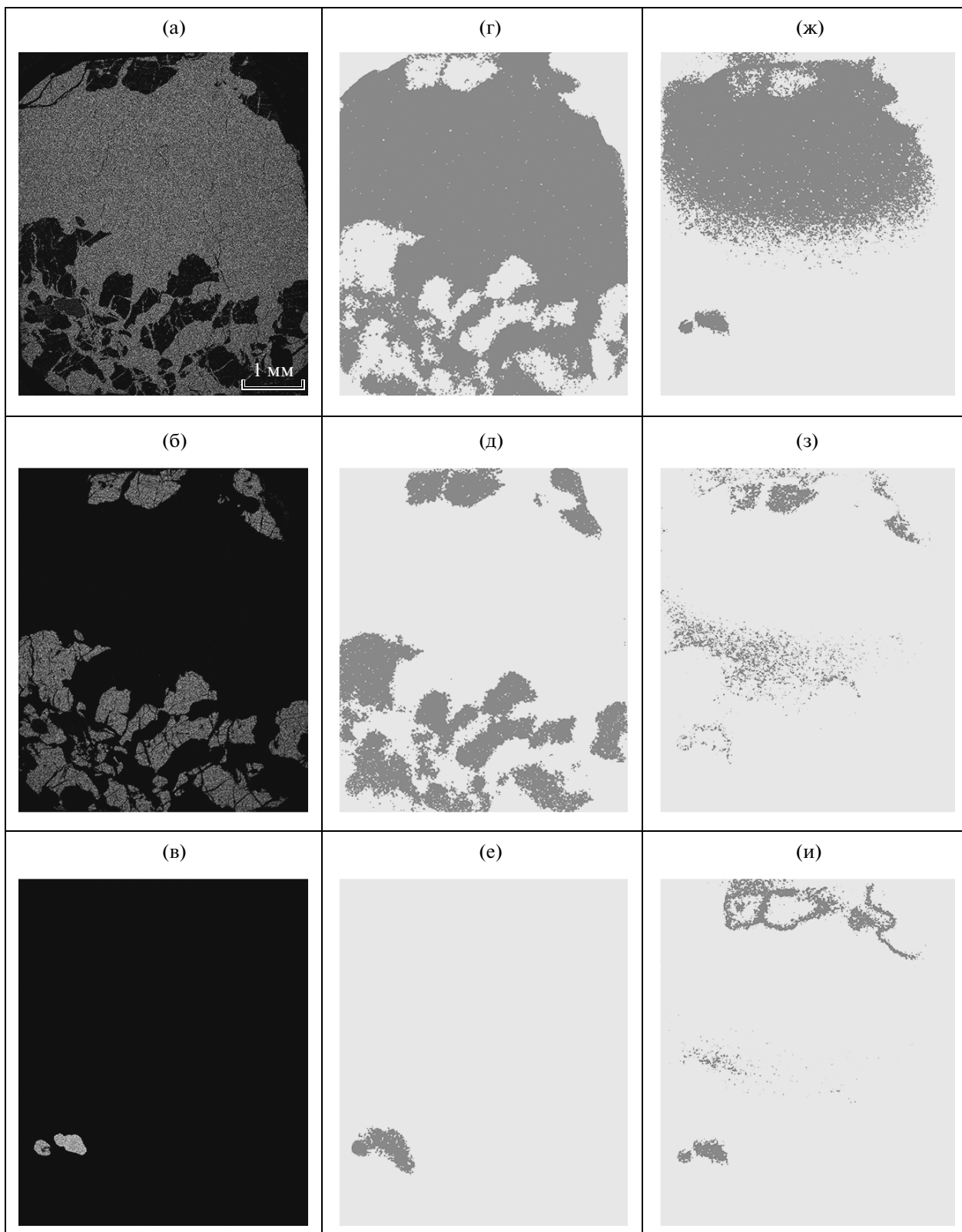


Рис. 1. Изображения распределения Cu (а), Ni (б) и Pd (в), полученные с помощью СЭМ; (г)–(е) – метаизображения распределения радионуклидов диагностируемых элементов при проявлении всех автордиограмм одновременно; (ж)–(и) – метаизображения распределения радионуклидов диагностируемых элементов при проявлении всех автордиограмм последовательно. Для метаизображений $T_{1/2}$, ч: (г), (ж) – 15.0 ± 3.5 ; (д), (з) – 24.0 ± 6.0 ; (е), (и) – 16.4 ± 1.3 . Периоды полураспада радионуклидов составляют: ^{109}Pd – 13.7 ч, ^{64}Cu – 12.7 ч, ^{57}Ni – 35.6 ч.

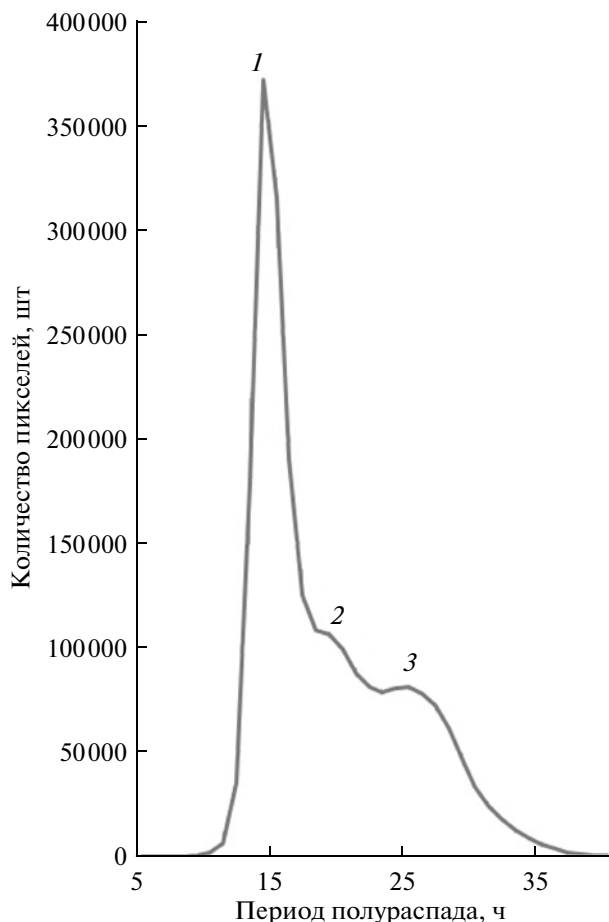


Рис. 2. Частотный анализ результатов попиксельного восстановления периода полураспада при обработке серии автордиограмм. $T_{1/2}$, ч: 1 – 14, 2 – 18, 3 – 25.

Применение визуализирующих пластин для получения серии автордиографических изображений образца. Цифровые технологии вытесняют, а во многих областях рентгенорадиографии уже вытеснили традиционные аналоговые. Для ядерной автордиографии разработан ряд цифровых детекторов изображений, отличающихся более широким динамическим диапазоном регистрации поглощенной дозы по сравнению с аналоговыми, но все еще уступающими последним по пространственному разрешению. Одним из важных отличий визуализирующих пластин от классических фотодетекторов является наличие эффекта деградации скрытого изображения во время выдержки детектора после окончания экспонирования [14]. Для исследования этого эффекта проведены эксперименты с плоскими образцами ^{137}Cs различной радиоактивности на единицу площади. Детекторы многократно экспонировали в течение 10 мин, продолжительность временного интервала между окончанием экспонирования и считыванием изображения варьировали от 0 до 93 ч. Эксперимент проводили при комнатной температуре

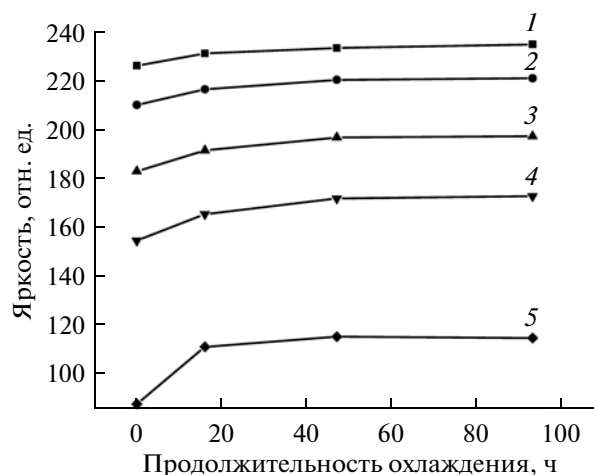


Рис. 3. Зависимость яркости изображения от продолжительности выдержки визуализирующей пластины после экспонирования с образцами с различным содержанием ^{137}Cs (при возрастании удельной активности ^{137}Cs от ~9 кБк/см² на кривой 1 до ~50 кБк/см² на кривой 5).

(22–25°C). Из рис. 3 видно, что после некоторого возрастания среднего значения яркости полученного цифрового изображения она выходит на плато, положение которого зависит от первоначального значения яркости. Скорость деградации скрытого изображения падает почти до нуля уже после суточной выдержки визуализирующей пластины.

Воспроизводимость результатов измерений яркости изображений автордиограмм при использовании визуализирующих пластин. Искусственные образцы с различными удельными активностями ^{137}Cs (6 градаций) приводили в контакт с визуализирующей пластиной в течение 10 мин. После этого визуализирующую пластину выдерживали 24 ч при комнатной температуре и считывали цифровое изображение автордиограммы с помощью лазерного сканера. Воспроизводимость результатов измерений яркости изображений несколько выше, чем при использовании классических фотодетекторов: относительное стандартное отклонение яркости составило от 0.001 до 0.015 в зависимости от первоначального значения яркости.

Это значит, что визуализирующие пластины с успехом могут быть использованы для обработки серии автордиограмм для картирования радионуклидов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-01016.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роджерс Э. Автордиография. М.: Атомиздат, 1972. 304 с.

2. *Бабикова Ю.Ф., Гусаков В.М., Минаев В.М., Рябова Г.Г.* Аналитическая автордиография. М.: Энергоатомиздат, 1985. 160 с.
3. *Флеров Г.Н., Берзина И.Г.* Радиография минералов, горных пород и руд. М.: Атомиздат, 1979. 223 с.
4. *Попова В.И.* Нейтронно-активационная радиография минералов. Научное издание Миасс: Имин УрО РАН, 1995. 188 с.
5. *Potts P.J.* // *Geo-Platinum*. 1988. V. 87. P. 47.
6. *Rufer D., Preusser F.* // *Geochronometria*. 2009. V. 34. P. 1.
7. *Zeissler C.J.* // *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.* 1993. A 392. P. 249.
8. *Kolotov V.P., Andriyanov A.Yu., Shilobreeva S.N., Korobkov V.I., Dogadkin N.N., Chapyzhnikov B.A., Tsipenyuk Yu.M.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2007. V. 271. № 3. P. 671.
9. *Kolotov V.P., Grozdov D.S., Dogadkin N.N., Korobkov V.I.* // *Proc. Radiochim. Acta*. 2011. V. 1. № 1. P. 299.
10. *Колотов В.П., Гроздов Д.С., Догадкин Н.Н.* // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 10. С. 902. (06.10.2014)
11. <http://www.perkinelmer.com/Catalog/Family/ID/Cyclone%20Plus%20Phosphor%20Imagers>.
12. *Kolotov V.P., Grozdov D.S., Dogadkin N.N.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. V. 296. № 2. P. 991.
13. *Kolotov V.P., Grozdov D.S., Dogadkin N.N.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2012. V. 291. № 2. P. 347.
14. *Ohuchi H., Yamadera A.* // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2002. S. A. V. 490. P. 573.