

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ДОЛГОЖИВУЩЕГО ^{41}Ca В МАТЕРИАЛАХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ РЕАКТОРОВ ФОТОАКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

© 2024 г. М. В. Желтоножская^{1)*}, Ю. О. Балаба¹⁾, Д. А. Юсюк¹⁾, Н. В. Кузьменкова¹⁾, А. П. Черняев¹⁾

Поступила в редакцию 06.12.2023 г.; после доработки 06.12.2023 г.; принята к публикации 06.12.2023 г.

Обсуждается фотоактивационный метод определения активности долгоживущего изотопа ^{41}Ca относительно активности ^{60}Co в облученных бетонах биологической защиты реактора. Для определения активности ^{41}Ca предлагается использовать фотоядерные реакции на изотопах кобальта и кальция: $^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{58}\text{Co}$, $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ или $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca} \rightarrow ^{47}\text{Sc}$. Чувствительность предлагаемого метода составляет порядка $\sim 10^{-6}$ Бк/г при условии использования полупроводниковых спектрометров с детектором из сверхчистого германия. Для предложенного метода не важна структура и химический состав исследуемого образца, что позволяет избежать длительного и трудоемкого процесса пробоподготовки, свойственного радиохимическим методам.

DOI: 10.31857/S0044002724030167, EDN: IVUZJI

1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день около 180 энергетических и более 500 исследовательских реакторов и установок топливного цикла атомных электростанций (АЭС) были выведены или находятся в стадии вывода из эксплуатации [1]. Вывод реактора из эксплуатации предполагает выгрузку отработавшего ядерного топлива, полный либо частичный демонтаж и дезактивацию установки. Под действием нейтронного излучения происходит активация конструкционных материалов и оборудования активной зоны реакторов [2]. Оценка сроков демонтажа облученных конструкционных материалов и оборудования, выработки стратегии последующего обращения с радиоактивными отходами разных категорий требует проведения характеризации и паспортизации радиоактивных материалов [3, 4].

Одним из основных источников радиоактивных отходов (РАО) при демонтаже реакторной установки является радиационно-тепловая (биологическая) защита, выполненная из жаростойких бетонов. По некоторым оценкам объем активированных бетонов может составлять десятки тысяч кубических метров и составлять порядка 60% от общего количества РАО [5]. Долгоживущая наведенная активность бетона биологической защиты через несколько лет после останова реактора определяется, в первую очередь, следующими радиоизотопами: ^3H , ^{14}C , ^{41}Ca , ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{133}Ba , $^{152,154}\text{Eu}$, а также трансурановыми нуклидами [2, 6, 7]. Если гамма-излучатели, такие как ^{60}Co , ^{133}Ba , ^{152}Eu

и ^{154}Eu , могут быть легко определены методами прикладной гамма-спектрометрии, то прямое определение содержания радионуклидов, распадающихся без испускания гамма-квантов, достаточно затруднено.

^{41}Ca образуется в результате (n, γ) -реакции из ^{40}Ca и распадается до ^{41}K путем электронного захвата с испусканием характеристического рентгеновского излучения низкой энергии (~ 3.3 кэВ) [8]. Благодаря длительному периоду полураспада (10^5 лет), высокой экологической подвижности и биодоступности радиоизотопу ^{41}Ca уделяется особое внимание при декларировании и захоронении низко- и среднеактивных отходов, образующихся при выводе из эксплуатации атомных электростанций [9]. В настоящее время для определения его содержания в образцах используют в основном радиохимические методы, методы жидкостной сцинтилляционной спектрометрии и метод корреляционных коэффициентов.

Радиохимический подход требует длительной и трудоемкой предварительной подготовки образца, включающей пошаговое отделение посторонних радионуклидов. В последние годы для разделения радионуклидов широко используется экстракционная хроматография. Однако выделение ^{41}Ca с помощью экстракционной хроматографии достаточно затруднено, поскольку для этого требуется многократное осаждение. Радиохимическое отделение ^{41}Ca состоит из нескольких этапов. Предварительная обработка образца облученного бетона может осуществляться различными способами: щелочное плавление, кислотное выщелачивание или микроволновое разложение. Затем ^{55}Fe , ^{63}Ni , ^{60}Co и ^{152}Eu , также образовавшиеся в результате (n, γ) -реакций в бетоне биологической защиты, отделяются путем двойного осаждения в растворе NaOH.

¹⁾ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия.

* E-mail: zhelton@yandex.ru

Для удаления остатков никеля и кобальта проводится осаждение карбонатов раствором NH_4OH . Похожие по химическим свойствам на кальций, химические элементы барий и стронций удаляются в растворе NaOH после трехкратного осаждения. Количество циклов осадений зависит от содержания активности ^{41}Ca в образце облученного бетона. Чувствительность радиохимического метода определения активности ^{41}Ca в образцах облученного бетона биологической защиты реактора составляет ~ 0.02 Бк/г [10].

При проведении измерений методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (LSC) из-за плохого энергетического разрешения LSC-спектров необходимым этапом является сложная пробоподготовка образцов и отделение ^{41}Ca от основных компонентов пробы и, прежде всего, от мешающих радионуклидов, испускающих низкоэнергетическое излучение, таких как ^3H , ^{55}Fe , ^{63}Ni и др. Чувствительность метода жидкостной сцинтилляционной спектрометрии для ^{41}Ca составляет ~ 8 Бк/г [10, 11].

Метод корреляционных коэффициентов основан на установлении корреляционной связи между целевым радионуклидом и другими ключевыми радионуклидами, уровни активности которых легко определяются с помощью гамма-спектрометрии. Однако при реализации этого метода корреляционные связи устанавливаются с использованием радиохимического анализа и только в рамках конкретного помещения/участка. Для характеристики всей активной зоны реактора необходимо провести анализ корреляционных связей для очень большого числа образцов и помещений, что сопряжено с высокой стоимостью и трудоемкостью [12].

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) наиболее широко используется для определения элементов в следовых концентрациях и долгоживущих радионуклидов [13]. Однако ICP-MS не подходит для анализа ^{41}Ca из-за наличия хвостовых помех от ^{40}Ca , ^{40}Ar и других нуклидов, а также помех от изобарного эффекта ^{41}K [14]. Тем не менее возможно определение ^{41}Ca с помощью ускорительной масс-спектрометрии (AMS) и масс-спектрометрии с резонансной ионизацией RIMS. AMS — наиболее чувствительный масс-спектрометрический метод, способный обеспечить изотопное отношение для $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ в пределах 10^{-12} – 10^{-15} [9, 15, 16]. RIMS менее чувствителен и способен измерять $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ в диапазоне от 10^{-10} – 10^{-11} [17]. Однако эти методы не подходят для рутинных измерений ^{41}Ca в отходах АЭС, выводимых из эксплуатации из-за труднодоступности аппаратуры и высоких операционных затрат на проведение анализа сотен тонн облученных бетонов биологической защиты реактора.

Из вышеизложенного видно, что все перечисленные способы определения активности ^{41}Ca в облученных бетонах биологической защиты реактора ис-

ключают проведение массовых измерений образцов при выводе из эксплуатации ядерных объектов. Мы предлагаем использовать фотоактивационный подход [18] и определять активность наработанного в бетонах биологической защиты реакторов ^{41}Ca по активности ^{60}Co . ^{60}Co является доминирующим по вкладу в формирование дозы излучения на протяжении до 10 лет после остановки реактора [6, 7], а его присутствие надежно установлено во многих облученных конструкционных материалах различных реакторов [7, 19, 20]. Он образуется в результате (n, γ) -реакции из ^{59}Co (сечение реакции — 37 бн) и распадается (период полураспада $T_{1/2} = 5.25$ лет) с испусканием гамма-квантов с энергиями 1.17 и 1.33 МэВ, которые легко могут быть измерены методами прикладной гамма-спектрометрии.

2. ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Природный кальций состоит из шести изотопов, из которых наибольшую распространенность имеет ^{40}Ca (96.941%). Природный кобальт является моноизотопным элементом с единственным стабильным изотопом ^{59}Co .

При облучении кальция и кобальта в конструкционных материалах биологической защиты реактора осуществляются следующие реакции: $^{40}\text{Ca}(n, \gamma)^{41}\text{Ca}$, $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$, для которых можно записать соответствующие уравнения активации:

$$A_{41\text{Ca}} = \int_{E_0}^{E_{\text{max}}} N_{40\text{Ca}} (1 - e^{-\lambda_{41\text{Ca}} t_{\text{оп}}}) e^{-\lambda_{41\text{Ca}} t_{\text{р}}} \sigma_{40\text{Ca}}^n(E) \times \Phi_n(E) dE, \quad (1)$$

$$A_{60\text{Co}} = \int_{E_0}^{E_{\text{max}}} N_{59\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{60\text{Co}} t_{\text{оп}}}) e^{-\lambda_{60\text{Co}} t_{\text{р}}} \sigma_{59\text{Co}}^n(E) \times \Phi_n(E) dE, \quad (2)$$

где A_i — активность i -го изотопа в Бк; $\Phi_n(E)$ — поток нейтронов с энергией E в реакторе ($\text{н}/\text{см}^2 \text{с}^{-1}$); N_i — количество ядер i -го изотопа в образце до активации; $\sigma_{40\text{Ca}}^n(E)$, $\sigma_{59\text{Co}}^n(E)$ — сечения реакций (в бн) $^{40}\text{Ca}(\gamma, n)^{41}\text{Ca}$ и $^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{60}\text{Co}$ для нейтронов с энергией E ; и $\lambda_{41\text{Ca}}$, $\lambda_{60\text{Co}}$ — постоянные распада ^{41}Ca и ^{60}Co (с^{-1}); $t_{\text{оп}}$ и $t_{\text{р}}$ — время работы (с) и время остановки реактора соответственно.

Спектр нейтронов деления ранее был детально исследован, и было установлено, что в нем преобладают “реакторные тепловые” нейтроны с энергией порядка 1–2 эВ (90–95%) [21]. Однако табличные значения сечения (n, γ) -реакций получены только для стандартизованных тепловых нейтронов с энергией 0.025 эВ. Так как в эпитепловой области сечения захвата нейтронов [22] обратно пропорциональны скорости ней-

тронов, то для “реакторных тепловых” нейтронов выполняется соотношение

$$\sigma^{n*} \sim \frac{\sigma^n}{\sqrt{E}} \quad (3)$$

где σ^{n*} — сечение нейтрон-захватных реакций для “реакторных тепловых” нейтронов в бн; σ^n — сечение нейтрон-захватных реакций для стандартизованных тепловых нейтронов в бн; E — энергия нейтронов (эВ).

Резонансные нейтроны не дают значимого вклада в формирование наведенной активности в бетонах и конструкционных материалах (они составляют около 2% от общего потока нейтронов). Быстрые нейтроны также не оказывают существенного влияния, так как вызывают преимущественно (n, p) -, (n, n) - и $(n, 2n)$ -реакции [7]. Пренебрегая вкладом резонансных и быстрых нейтронов и переходя к интегральным величинам, исходные уравнения активации (1) и (2) перепишем в следующем виде:

$$A_{41\text{Ca}} = N_{40\text{Ca}}(1 - e^{-\lambda_{41\text{Ca}}t_{\text{оп}}})e^{-\lambda_{41\text{Ca}}t_{\text{п}}} \sigma_{40\text{Ca}}^{n*} \Phi_{n*}, \quad (4)$$

$$A_{60\text{Co}} = N_{59\text{Co}}(1 - e^{-\lambda_{60\text{Co}}t_{\text{оп}}})e^{-\lambda_{60\text{Co}}t_{\text{п}}} \sigma_{59\text{Co}}^{n*} \Phi_{n*}, \quad (5)$$

где Φ_{n*} — поток “реакторных тепловых” нейтронов ($\text{н}/\text{см}^2 \text{ с}^{-1}$); $\sigma_{40\text{Ca}}^{n*}$ и $\sigma_{59\text{Co}}^{n*}$ — сечения реакций $^{40}\text{Ca}(n, \gamma)^{41}\text{Ca}$ и $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$ в бн для “реакторных тепловых” нейтронов.

Для расчета активности ^{41}Ca мы предлагаем использовать отношение активностей ^{41}Ca и ^{60}Co , так как при подобном относительном подходе можно не учитывать взаимно компенсируемые потоки нейтронов и использовать табличные значения сечений захвата стандартизованных тепловых нейтронов. Подставляя (3) в уравнения (4), (5), и поделив одно на другое, получим

$$\frac{A_{41\text{Ca}}}{A_{60\text{Co}}} = \frac{N_{40\text{Ca}}(1 - e^{-\lambda_{41\text{Ca}}t_{\text{оп}}})e^{-\lambda_{41\text{Ca}}t_{\text{п}}} \sigma_{40\text{Ca}}^{n*}}{N_{59\text{Co}}(1 - e^{-\lambda_{60\text{Co}}t_{\text{оп}}})e^{-\lambda_{60\text{Co}}t_{\text{п}}} \sigma_{59\text{Co}}^{n*}}. \quad (6)$$

С учетом небольшого периода полураспада ^{60}Co и очень большого — ^{41}Ca выражение (6) может быть дополнительно упрощено. Так как в среднем реактор работает около 30 лет, через ~ 10 лет работы любого реактора активация ^{60}Co выйдет на насыщение. В результате временные экспоненты в (6) будут стремиться к единице при $t \geq 10$ лет. Так как период полураспада $T_{1/2}^{41\text{Ca}}$ очень велик и по сравнению с эксплуатационным временем работы (или простоя) реактора, можно разложить в ряд Тейлора по малому параметру $t/T_{1/2}$ все члены уравнения (6). В результате выражение для активности ^{41}Ca имеет вид

$$A_{41\text{Ca}} = A_{60\text{Co}} X \frac{\lambda_{41\text{Ca}} t_{\text{оп}} \sigma_{40\text{Ca}}^{n*}}{\sigma_{59\text{Co}}^{n*}}. \quad (7)$$

В (7) неизвестным фактором остается первичное соотношение ^{59}Co и ^{40}Ca — $X = \frac{N_{40\text{Ca}}}{N_{59\text{Co}}}$, которое

мы предлагаем определять с использованием гамма-активационного анализа. Для этого необходимо облучить образцы активированных бетонов биологической защиты реактора тормозным излучением ускорителя электронов с последующим измерением остаточной активности на полупроводниковом спектрометре.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫХОДОВ РЕАКЦИЙ

Мы предлагаем использовать следующие фотоядерные реакции на изотопах кальция для определения активности ^{41}Ca относительно активности ^{60}Co в облученных бетонах биологической защиты реактора: $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ (энергетический порог реакции $E^{\text{th}} = 12.2$ МэВ) либо $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca} \rightarrow ^{47}\text{Sc}$ ($E^{\text{th}} = 9.9$ МэВ). Продукты этих реакций обладают благоприятными для предлагаемого подхода характеристиками: относительно длительным периодом полураспада и гамма-излучением высокой энергии, легко регистрируемым на гамма-спектрометрах ($T_{1/2}^{43\text{K}} = 22.3$ ч, $E_{\gamma}^{43\text{K}} = 373$ кэВ, 617 кэВ; $T_{1/2}^{47\text{Ca}} = 4.5$ сут, $E_{\gamma}^{47\text{Ca}} = 1297$ кэВ; $T_{1/2}^{47\text{Sc}} = 3.3$ сут, $E_{\gamma}^{47\text{Sc}} = 159$ кэВ). Для кобальта единственной подходящей фотоядерной реакцией является $^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{58}\text{Co}$ ($T_{1/2}^{58\text{Co}} = 71$ сут, $E_{\gamma}^{58\text{Co}} = 810$ кэВ).

Уравнения активации тормозным излучением для этих реакций имеют следующий вид:

$$A_{43\text{K}} = N_{44\text{Ca}}(1 - e^{-\lambda_{43\text{K}}t_{\text{ир}}})e^{-\lambda_{43\text{K}}t_{\text{мп}}} \Phi_{\gamma} Y_{44\text{Ca}}, \quad (8)$$

$$A_{47\text{Ca}} = N_{48\text{Ca}}(1 - e^{-\lambda_{47\text{Ca}}t_{\text{ир}}})e^{-\lambda_{47\text{Ca}}t_{\text{мп}}} \Phi_{\gamma} Y_{48\text{Ca}}, \quad (9)$$

$$A_{58\text{Co}} = N_{59\text{Co}}(1 - e^{-\lambda_{58\text{Co}}t_{\text{ир}}})e^{-\lambda_{58\text{Co}}t_{\text{мп}}} \Phi_{\gamma} Y_{59\text{Co}}, \quad (10)$$

где $A_{43\text{K}}$, $A_{47\text{Ca}}$, $A_{58\text{Co}}$ — активности ^{43}K , ^{47}Ca и ^{58}Co (Бк); Φ_{γ} — интегральный поток тормозного излучения ($\gamma/\text{см}^2 \text{ с}^{-1}$); N_i — количество исходных ядер i -го изотопа в образце до облучения, $Y_{44\text{Ca}}$, $Y_{48\text{Ca}}$ и $Y_{59\text{Co}}$ — средневзвешенные выходы реакций $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$, $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$ и $^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{58}\text{Co}$ (бн) соответственно; $\lambda_{43\text{K}}$, $\lambda_{47\text{Ca}}$, $\lambda_{58\text{Co}}$ — постоянные распада ^{43}K , ^{47}Ca и ^{58}Co (с^{-1}); $t_{\text{ир}}$ и $t_{\text{мп}}$ — время облучения тормозным излучением и время паузы между окончанием облучения и началом измерений на полупроводниковом спектрометре (с) соответственно.

Для определения искомого неизвестного X соотношения ядер ^{40}Ca и ^{59}Co используем относительный подход, при котором аналогично (6) можно не учитывать взаимно компенсируемые потоки тормозного излучения:

$$\frac{A_{43\text{K}}}{A_{58\text{Co}}} = \frac{N_{44\text{Ca}}(1 - e^{-\lambda_{43\text{K}}t_{\text{ир}}})e^{-\lambda_{43\text{K}}t_{\text{мп}}} Y_{44\text{Ca}}}{N_{59\text{Co}}(1 - e^{-\lambda_{58\text{Co}}t_{\text{ир}}})e^{-\lambda_{58\text{Co}}t_{\text{мп}}} Y_{59\text{Co}}}, \quad (11)$$

$$\frac{A_{47\text{Ca}}}{A_{58\text{Co}}} = \frac{N_{48\text{Ca}}(1 - e^{-\lambda_{47\text{Ca}}t_{\text{ир}}})e^{-\lambda_{47\text{Ca}}t_{\text{мп}}} Y_{48\text{Ca}}}{N_{59\text{Co}}(1 - e^{-\lambda_{58\text{Co}}t_{\text{ир}}})e^{-\lambda_{58\text{Co}}t_{\text{мп}}} Y_{59\text{Co}}}. \quad (12)$$

Количество ядер ^{40}Ca можно оценить через соотношение изотопов кальция в природной смеси:

$$N_{40\text{Ca}} = N_{44\text{Ca}} \frac{C_{40\text{Ca}}}{C_{44\text{Ca}}} = 46.5 N_{44\text{Ca}} = N_{48\text{Ca}} \frac{C_{40\text{Ca}}}{C_{48\text{Ca}}} = 518.4 N_{48\text{Ca}}, \quad (13)$$

где C_i — концентрация i -го изотопа кальция в природной смеси. Тогда итоговые выражения примут вид

$$X = \frac{N_{40\text{Ca}}}{N_{59\text{Co}}} = 46.5 \frac{A_{43\text{K}} Y_{59\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{irr}}}) e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{mp}}}}{A_{58\text{Co}} Y_{44\text{Ca}} (1 - e^{-\lambda_{43\text{K}} t_{\text{irr}}}) e^{-\lambda_{43\text{K}} t_{\text{mp}}}}, \quad (14)$$

$$X = \frac{N_{40\text{Ca}}}{N_{59\text{Co}}} = 518.4 \frac{A_{47\text{Ca}} Y_{59\text{Co}} (1 - e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{irr}}}) e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{mp}}}}{A_{58\text{Co}} Y_{48\text{Ca}} (1 - e^{-\lambda_{47\text{Ca}} t_{\text{irr}}}) e^{-\lambda_{47\text{Ca}} t_{\text{mp}}}}. \quad (15)$$

Так как время облучения на ускорителе электронов для наработки достаточной для нашего подхода активности, как правило, не превышает 1–2 ч, что значительно меньше периода полураспада ^{43}K , ^{58}Co и ^{47}Ca , экспоненту, связанную с временем облучения, также можно разложить в ряд Тейлора:

$$X = 46.5 \frac{A_{43\text{K}} Y_{59\text{Co}} \lambda_{58\text{Co}} e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{mp}}}}{A_{58\text{Co}} Y_{44\text{Ca}} \lambda_{43\text{K}} e^{-\lambda_{43\text{K}} t_{\text{mp}}}}, \quad (16)$$

$$X = 518.4 \frac{A_{47\text{Ca}} Y_{59\text{Co}} \lambda_{58\text{Co}} e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{mp}}}}{A_{58\text{Co}} Y_{48\text{Ca}} \lambda_{47\text{Ca}} e^{-\lambda_{47\text{Ca}} t_{\text{mp}}}}. \quad (17)$$

Таким образом, для получения неизвестного первоначального соотношения ^{40}Ca и ^{59}Co из выражений (16) и (17) нам необходимо знать средневзвешенные по потоку тормозного излучения выходы $Y_{44\text{Ca}}$, $Y_{48\text{Ca}}$, $Y_{59\text{Co}}$ реакций $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$, $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$ и $^{59}\text{Co}(\gamma, n)$ для заданной энергии электронов.

Ранее нами были получены экспериментальные данные о средневзвешенном по потоку тормозного излучения выходе $^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{58}\text{Co}$ -реакции [18]. Для оценки средневзвешенных по потоку тормозного излучения выходов фотоядерных реакций $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ и $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$ мы провели облучение сборки из хлорида кальция CaCl_2 и мониторной мишени ^{181}Ta тормозным излучением с граничной энергией 20 МэВ на ускорителе электронов Varian Trilogy [23]. Облученные образцы измерялись при помощи полупроводниковых спектрометров Ortec® и Canberra® с детекторами из сверхчистого германия с энергетическим разрешением 1.8–2.0 кэВ по гамма-излучению 1333 кэВ ^{60}Co (рис. 1). Эффективность регистрации гамма-излучения спектрометров определялась с помощью смешанного калибровочного источника, содержащего ^{241}Am , ^{137}Cs , ^{133}Ba , ^{152}Eu , ^{60}Co .

Для получения экспериментальных значений средневзвешенных выходов реакций $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ и $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$ необходимо было оценить интегральный поток тормозного излучения на облучаемой мишени. Поток рассчитывался с помощью

$^{181}\text{Ta}(\gamma, n)^{180}\text{Ta}$ -реакции на мониторной мишени тантала. Для этого определялся теоретический средневзвешенный выход этой реакции путем свертки смоделированного спектра тормозного излучения ускорителя электронов Varian Trilogy с дифференциальным сечением этой реакции для монохроматических гамма-квантов:

$$Y_{181\text{Ta}} = \frac{\sum_{E^{\text{th}}}^{E^{\text{max}}} \sigma(E) \varphi(E)}{\sum_{E^{\text{th}}} \varphi(E)}, \quad (18)$$

где $\sigma(E)$ — дифференциальное сечение $^{181}\text{Ta}(\gamma, n)^{180}\text{Ta}$ -реакции для моноэнергетических фотонов из [24, 25] в бн; $\varphi(E)$ — весовой коэффициент, отражающий долю фотонов данной энергии в тормозном спектре [23]; E^{max} — граничная энергия тормозного излучения в МэВ; E^{th} — энергетический порог в МэВ $^{181}\text{Ta}(\gamma, n)^{180}\text{Ta}$ -реакции.

Зная теоретическое значение средневзвешенного выхода реакции $^{181}\text{Ta}(\gamma, n)^{180}\text{Ta}$, можно получить значение интегрального потока тормозных фотонов на мишени [26]:

$$\Phi_{\gamma} = 181.5 \lambda_{181\text{Ta}} \left/ \left[(1 - e^{-\lambda_{181\text{Ta}} t_{\text{irr}}}) e^{-\lambda_{181\text{Ta}} t_{\text{mp}}} \times (1 - e^{-\lambda_{181\text{Ta}} t_{\text{m}}}) \xi k \eta Y_{181\text{Ta}} N_A m \right] \right., \quad (19)$$

где “181” — атомная масса тантала (а.е.м.); S — площадь фотопика, соответствующего распаду ^{181}Ta из измеренного гамма-спектра мониторной мишени тантала; $\lambda_{181\text{Ta}}$ — постоянная распада ^{181}Ta (с^{-1}); t_{irr} , t_{mp} и t_{m} — времена облучения на ускорителе, паузы между окончанием облучения и началом измерения на спектрометре и измерения на спектрометре в с; ξ — эффективность регистрации спектрометра; k — коэффициент самопоглощения гамма-квантов данной энергии в образце, η — квантовый выход по гамма-линии 93 кэВ, сопутствующей распаду ^{180}Ta ; $Y_{181\text{Ta}}$ — средневзвешенный по потоку тормозного излучения выход реакции $^{181}\text{Ta}(\gamma, n)^{180}\text{Ta}$ в бн, рассчитанный согласно (18); $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ — число Авогадро; m — масса (в г) облученной мишени тантала.

Зная интегральный поток тормозного излучения Φ_{γ} и получив активность ^{43}K и ^{47}Ca из гамма-спектра облученной мишени хлорида кальция (рис. 1), можно рассчитать искомые экспериментальные значения средневзвешенных выходов фотоядерных реакций из соответствующих уравнений активации:

$$Y_{44\text{Ca}} = \frac{A_{43\text{K}}}{\Phi_{\gamma} N_{44\text{Ca}} (1 - e^{-\lambda_{43\text{K}} t_{\text{irr}}}) e^{-\lambda_{43\text{K}} t_{\text{mp}}}}, \quad (20)$$

$$Y_{48\text{Ca}} = \frac{A_{47\text{Ca}}}{\Phi_{\gamma} N_{48\text{Ca}} (1 - e^{-\lambda_{47\text{Ca}} t_{\text{irr}}}) e^{-\lambda_{47\text{Ca}} t_{\text{mp}}}}. \quad (21)$$

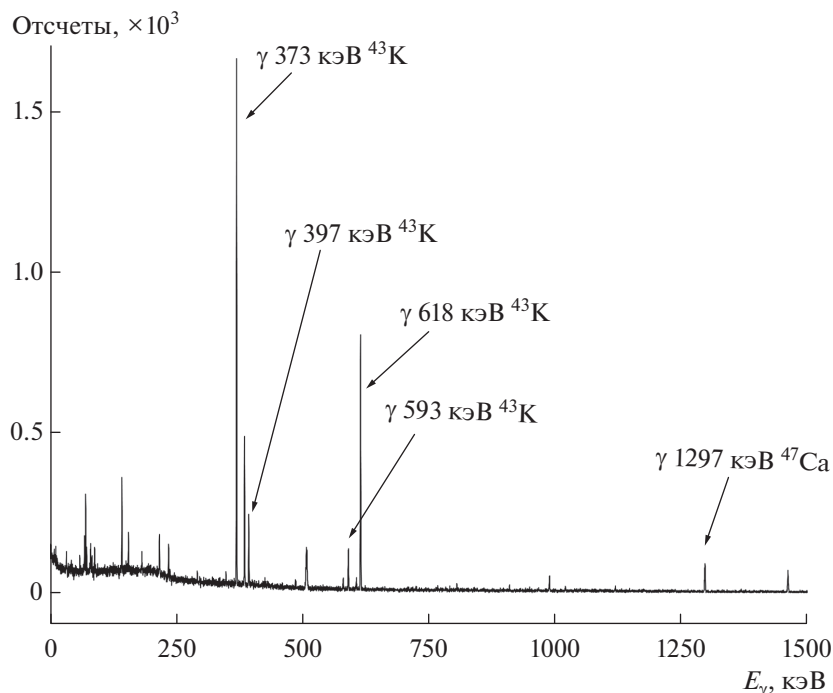


Рис. 1. Гамма-спектр мишени хлорида кальция, облученной тормозным излучением ускорителя электронов.

Таблица 1. Сравнение полученных экспериментальных средневзвешенных сечений изученных реакций с теоретическими значениями

	Средневзвешенный выход реакции			
	x	x	x	x
TALYS 1.96	0.539	14.59	22.74	184.08
Эксперимент	0.398 ± 0.020	13.70 ± 0.69	21.5 ± 1.2 [18]	149.5 ± 7.6

Полученные экспериментальные значения средневзвешенных по потоку тормозного излучения выходов рассматриваемых реакций представлены в табл. 1.

Окончательное выражение для расчета активности ^{41}Ca по измерению продукта реакции $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ можно записать в виде

$$A_{41\text{Ca}} = 27.7 A_{60\text{Co}} \frac{A_{43\text{K}} \lambda_{58\text{Co}} \lambda_{41\text{Ca}} e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{mp}} t_{\text{op}}}}{A_{58\text{Co}} \lambda_{43\text{K}} e^{-\lambda_{43\text{K}} t_{\text{mp}}}}, \quad (22)$$

а для реакции $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$:

$$A_{41\text{Ca}} = 9 A_{60\text{Co}} \frac{A_{47\text{Ca}} \lambda_{58\text{Co}} \lambda_{41\text{Ca}} e^{-\lambda_{58\text{Co}} t_{\text{mp}} t_{\text{op}}}}{A_{58\text{Co}} \lambda_{47\text{Ca}} e^{-\lambda_{47\text{Ca}} t_{\text{mp}}}}, \quad (23)$$

где A_i — активность i -го изотопа (Бк); λ_i — постоянная распада соответствующего изотопа (с^{-1}); t_{op} , t_p , t_{irr} и t_{mp} — времена (в с) работы реактора, его остановки, облучения тормозным излучением и паузы между окончанием облучения на ускорителе и началом измерений на полупроводниковом спектрометре соответственно.

4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для апробации разработанного метода были проведены исследования активности ^{41}Ca в двух образцах биологической защиты реактора ВВЭР-1000. Образцы облучались потоком тормозного излучения ускорителя электронов с энергией пучка 20 МэВ в течение 3 ч, после чего были произведены гамма-спектрометрические измерения образцов. Измерения одного из образцов проводились через 2 сут после облучения на ускорителе электронов, а измерения второго образца — через 4 сут после облучения. Полученные спектры гамма-излучения образцов представлены на рис. 2, 3. Неравномерность распределения кобальта в материале биологической защиты подтверждается наблюдением различных значений активности изотопов ^{60}Co и ^{58}Co у разных образцов.

Полученные данные об активности ^{41}Ca для обоих образцов, рассчитанные с использованием реакций $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ и $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$, представлены в табл. 2.

Удельная активность изотопа ^{41}Ca достигает всего десятков мкБк при массе образцов в 4 г. Полученные результаты находятся в хорошем согласии между двумя образцами. Для измерений с использованием реак-

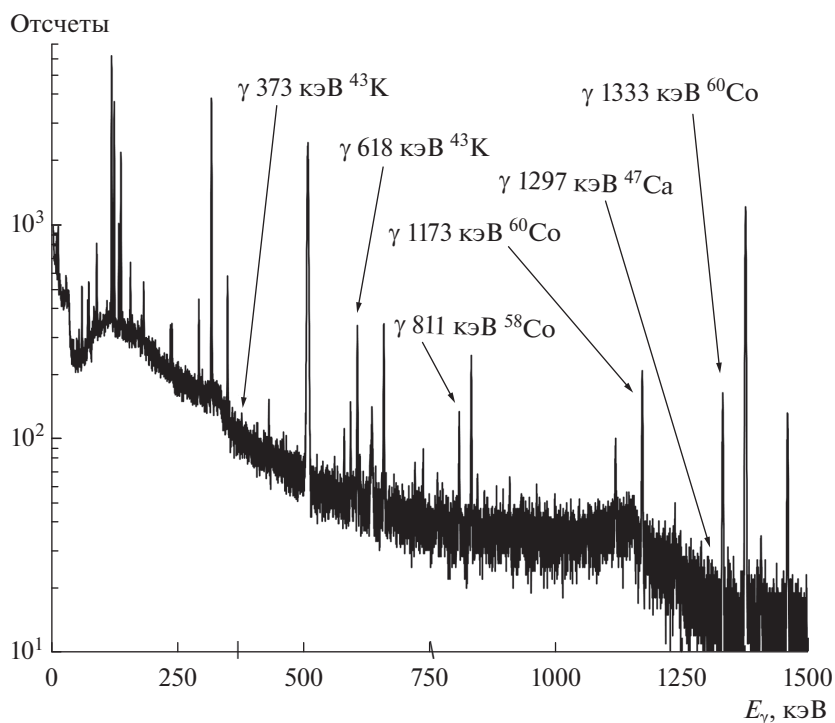


Рис. 2. Гамма-спектр облученных тормозным излучением фрагмента биологической защиты реактора ВВЭР-1000, измеренный через 1.8 сут после облучения на ускорителе электронов.

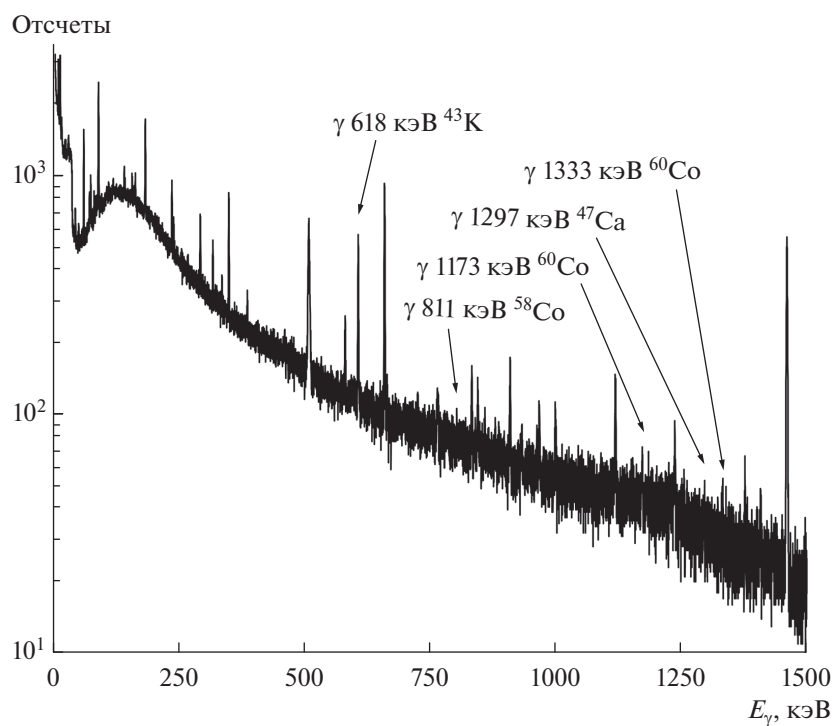


Рис. 3. Тот же спектр, что и на рис. 2, измеренный через 4 сут после облучения на ускорителе электронов.

ции $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ наблюдаются значительно заниженные результаты и большая погрешность измерений. Это связано с непродолжительным периодом полураспада ^{43}K (22.3 ч) и длительной паузой между време-

нами облучения и измерения остаточной активности на полупроводниковом спектрометре (несколько суток). При использовании этой реакции для достижения наименьшего значения погрешности измерения

Таблица 2. Активность ^{41}Ca в исследованных фрагментах биологической защиты реактора ВВЭР-1000

Исследуемая реакция	Активность ^{41}Ca (1 образец), мкБк	Активность ^{41}Ca (2 образец), мкБк
$^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ (22)	22 ± 10	25 ± 11
$^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$ (23)	31.0 ± 2.1	31.4 ± 2.4

образцов следует проводить непосредственно после облучения на ускорителе. Поэтому наиболее удобной фотоядерной реакцией для предложенного способа является $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$, несмотря на небольшое процентное содержание ^{48}Ca (0.19%) в природной смеси кальция, так как период полураспада ^{47}Ca составляет ~ 4 сут, а сечение этой реакции в 40 раз больше, чем сечение $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ -реакции.

Чувствительность разработанного метода составляет $\sim 10^{-6}$ Бк/г при условии использования полупроводниковых спектрометров с детектором из сверхчистого германия, тогда как ПДК для ^{41}Ca составляет 10^2 Бк/г [27], что позволяет его использовать для проведения измерений содержания ^{41}Ca в облученных бетонах биологической защиты реакторов.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный фотоактивационный метод определения активности долгоживущего изотопа ^{41}Ca позволяет значительно упростить процесс характеристики бетонов биологической защиты атомного реактора. С учетом того, что для исследований активности этим способом достаточная масса образца составляет несколько мг, а на ускорителях электронов можно облучать образцы массой до сотен г, за одно облучение можно провести одновременные исследования 100–200 образцов. Также для определения активности ^{41}Ca не важны структура и химический состав исследуемого образца, необходимо только присутствие в исследуемых материалах ^{60}Co , что позволяет избежать длительного и трудоемкого процесса пробоподготовки, свойственного радиохимическим методам. Чувствительность предлагаемого метода составляет $\sim 10^{-6}$ Бк/г при условии использования полупроводниковых спектрометров с детектором из сверхчистого германия. Этот подход позволяет уменьшить затраты по определению концентрации ^{41}Ca в облученных бетонах биологической защиты реакторов по сравнению с традиционными радиохимическими методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-29-01013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- IAEA, Global Status of Decommissioning of Nuclear Installations (Vienna, 2023), IAEA Nuclear Energy Series No. NW-T-2.16.

- H. Dong Sohn et al., *Ann. Nucl. Energy* **141**, 107305 (2020).
- IAEA, Decommissioning Strategies for Facilities Using Radioactive Material: Safety Reports Series (Vienna, 2007), No. 50.
- IAEA, Radiological Characterization of Shut Down Nuclear Reactors for Decommissioning Purposes (Vienna, 1998), Technical Reports Series No. 389.
- Y.-J. Lee et al., *Nucl. Eng. Technol.* **53**, 1210 (2021).
- J. C. Evans et al., *Rad. Waste Manag. Nucl. Fuel. Cycle* **11**, 1 (1988).
- J. C. Evans, Long-Lived Activation Products in Reactor Materials (Richland, WA 99352, 1984).
- S. Goriely et al., *At. Data Nucl. Data Tables* **77**, 311 (2001).
- D. Hampe et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **296**, 617 (2013).
- X. Hou, *Radiochim. Acta* **93**, 611 (2005).
- P. E. Warwick et al., *Anal. Chem.* **81**, 1901 (2009).
- IAEA, Determination and Use of Scaling Factors for Waste Characterization in Nuclear Power Plants (Vienna, 2009), IAEA Nuclear Energy Series No. NW-T-1.18.
- X. Hou et al., *Anal. Chim. Acta* **608**, 105 (2008).
- I. W. Croudace et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **32**, 494 (2017).
- D. Fink et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **47**, 79 (1990).
- E. Nottoli et al., *Appl. Radiat. Isot.* **82**, 40 (2013).
- N. Trautmann et al., *Anal. Bioanal. Chem.* **378**, 348 (2004).
- M. V. Zheltonozhskaya et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Special issue* (2023), <https://doi.org/10.1007/s10967-023-08936-y>
- M. L. Zhemzhurov et al., *Vesc` Nacyanalnaj Akadem` Navuk Belarus`*, *Phys. Tech. Ser.* **66**, 365 (2021).
- M. D. Bondar'kov et al., *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **73**, 266 (2009).
- C. Z. Serpan and B. H. Menke, *Nuclear Reactor Neutron Energy Spectra* (West Conshohocken, PA, 1974).
- J. Kopecky, *Atlas of Neutron Capture Cross Sections* (Vienna, 1997).
- L. Brualla et al., *Rad. Onc.* **14**, 6 (2019).
- O. S. Deiev et al., *Phys. Rev. C* **106**, 024617 (2022).
- V. V. Varlamov, *Atlas of Giant Dipole Resonances* (Vienna, 1999).
- V. A. Zheltonozhsky et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **456**, 116 (2019).
- IAEA, A Basic Toxicity Classification of Radionuclides (Vienna, 1963), Technical Report Series No 15.

DETERMINATION OF THE ACTIVITY OF LONG-LIVED ^{41}Ca IN REACTOR BIOLOGICAL SHIELDING MATERIALS BY PHOTOACTIVATION METHOD

M. V. Zheltonozhskaya¹⁾, Y. O. Balaba¹⁾, D. A. Iyusyuk¹⁾, N. V. Kuzmenkova¹⁾, A. P. Chernyaev¹⁾

¹⁾ *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, Russia*

The paper discusses a photoactivation method for determining the activity of the long-lived isotope ^{41}Ca relative to the activity of ^{60}Co in irradiated reactor biological shielding concrete. It is proposed to use photonuclear reactions on cobalt and calcium isotopes: $^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{58}\text{Co}$, $^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$ or $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca} \rightarrow ^{47}\text{Sc}$ to determine the activity of ^{41}Ca . The sensitivity of the proposed method is of the order of $\sim 10^{-6}$ Bq/g, provided that semiconductor spectrometers with an ultrapure germanium detector are used. The structure and chemical composition of the sample do not affect the proposed method. It avoids the long sample preparation times associated with radiochemical methods.