

Zbigniew TYMIŃSKI^{1,2}, Tomasz DZIEL¹, Paweł SAGANOWSKI¹, Ewa KOŁAKOWSKA¹,
Anna LISTKOWSKA¹, Katarzyna TYMIŃSKA³, Przemysław ŻOŁĄDEK², Arkadiusz OLECH⁴

Pomiary ⁶⁰Co w obiektach z żelazną matrycą

⁶⁰Co measurement in steel cast

Abstract: Radioactive cobalt isotope ⁶⁰Co is produced in neutron activation process of stable isotope ⁵⁹Co by neutron capture reaction ⁵⁹Co(n,γ)⁶⁰Co, in solar wind charge exchange ⁶⁰Ni(n,p)⁶⁰Co or in spallation process ⁶²Ni(n,p2n)⁶⁰Co. These processes are responsible for isotope ⁶⁰Co production either in nuclear reactor on Earth or beyond – in stars and in meteorites (induced by cosmic rays). In this work the results of ⁶⁰Co measurements in metal sources by gamma spectrometry laboratory are presented. A metal reference radioactive standards made up of steel cast with discs shaped geometries and different diameters have been tested in gamma-ray spectrometry measurement system. The reference activity concentrations of ⁶⁰Co were in the range of (0.291±0.010) Bq·g⁻¹ to (1.544±0.030) Bq·g⁻¹. The mean minimal detectable activities (MDA) obtained by series of the 6 to 18 hours lasting measurements of described above standards with HPGe detectors carried out in NCBJ OR POLATOM were in the range of 6.1 mBq·g⁻¹ to 8.5 mBq·g⁻¹. The results correspond to the values of ⁶⁰Co activity concentration measured in the iron meteorites with young terrestrial ages.

Keywords: Co-60, cast steel, contamination, gamma spectrometry, cosmogenic nuclides, iron meteorites

Wstęp

Wszystkie nuklidy kosmogeniczne rejestrowane w próbkach naturalnych zostały wytworzone w strumieniach cząstek otaczających Ziemię, planety, planetoidy i meteoroidy. Strumienie te stanowią promieniowanie korpuskularne pochodzące ze Słońca (protony 98% i cząstki α 2%) oraz z centrum Galaktyki (protony 87%, cząstki α 11% oraz cząstki cięższe 1% i elektrony 1%). Promieniowanie kosmiczne

¹ Narodowe Centrum Badań Jądrowych OR POLATOM, Otwock-Świerk;
e-mail: z.tyminski@polatom.pl

² Pracownia Komet i Meteorów, Sekcja Meteorologiczna, Warszawa, pkim-zarząd@yahoo.com

³ Narodowe Centrum Badań Jądrowych PPM LPD, Otwock-Świerk

⁴ Centrum Astronomiczne im. Mikołaja Kopernika PAN, Warszawa

składa się także z cząstek wtórnych powstających w wyniku oddziaływania strumieni z gazem i pyłem (protony i neutrony). W takich oddziaływaniach powstają też cięższe izotopy. Głównym kanałem produkcji kobaltu ^{60}Co , zarówno naturalnego jak i sztucznego (w reaktorach jądrowych), jest wychwytywanie neutronu w stabilnym izotopie kobaltu $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$. W przypadku reakcji z udziałem meteoroidów, w których kobalt jest trzecim pod względem obfitości metalicznym składnikiem (w stopie Fe-Ni) reakcje zachodzą ze stosunkowo wysokim prawdopodobieństwem. Jedną z ważnych metod produkcji w przypadku „naświetlenia” materiału tarczy cząstkami wysokoenergetycznymi to reakcja wymiany ładunkowej $^{60}\text{Ni}(n,p)^{60}\text{Co}$ oraz reakcja spallacji $^{62}\text{Ni}(n,p2n)^{60}\text{Co}$ z prawdopodobieństwem wystąpienia na poziomie 10–20%. Reakcje te podobnie jak wychwytywanie neutronu zachodzą częściej w meteoroidach żelaznych niż w kamiennych. Reakcje spallacji dla małych meteoroidów są reakcjami dominującymi (Spergel et al., 1986). Dla dużych meteoroidów reakcją dominującą jest wychwytywanie neutronu, a szacowana granica, w przypadku materiału składem odpowiadającym meteoroidom kamiennym typu L stanowi obiekt o średnicy ok. 25 cm.

Ostatnim możliwym kanałem produkcji izotopu ^{60}Co jest rozpad beta długożyciowego izotopu żelaza ^{60}Fe , którego czas połowicznego zaniku $T_{1/2}$ wynosi $2,6 \cdot 10^6$ lat. Izotop ^{60}Fe jest ciekawym izotopem, gdyż powstaje w wybuchach supernowych i sądzono, iż odpowiada, obok aluminium ^{26}Al ($T_{1/2} = 717 \cdot 10^3$ lat), za ogrzewanie wnętrza planetek prowadzące do ich przetapiania. Z teorii tej wycofano się pod wpływem szeregu teoretycznych prac ukazujących zbyt małe przekroje czynne na produkcję dużych ilości tego izotopu w obszarze dostępnych energii ale pewnym jest, że nasz Układ Słoneczny został zasilony materią powstałą w wybuchu supernowej (Tachibana and Huss 2003, Knie et al. 2004). Do dziś obserwuje się w meteoroidach występowanie śladowych zawartości ^{60}Co pochodzącego z rozpadu ^{60}Fe , który jest na bardzo niskim poziomie, rzędu $0,1 \cdot 10^{-7}$ mBq·g $^{-1}$ (meteoroidy kamienne). Izotop ten jest wykrywalny tylko bardzo czułymi analitycznymi metodami np. jonowo-masowymi (spektrometr masowy).

Zawartości ^{60}Co w meteoroidach

Wyniki pomiarów ^{60}Co we wszystkich meteoroidach zmieniają się nie tylko w zależności od ich typu ale także od daty spadku meteoroidu, gdyż produkcja tego izotopu, podobnie jak innych, modulowana jest 11-letnim cyklem aktywności słonecznej. Cykl ten ma szczególnie duże znaczenie dla krótko żyjących pierwiastków, których tempo zaniku jest mniejsze od słonecznego cyklu. W przypadku ^{60}Co , którego czas połowicznego zaniku ($T_{1/2}$) wynosi 5,27 lat, typowe zawartości otrzymane z pomiarów kilkudziesięciu chondrytów mieszczą się w zakresie 0–2,0 mBq·g $^{-1}$.

Pierwszym polskim meteoroidem, który był badany w stosunkowo krótkim czasie po odnalezieniu i w którym wykryto izotopy kosmogeniczne był chondryt L5 Sołtmany (obserwowany spadek 30 kwietnia 2011 roku). Badania fragmentów

z tego meteorytu rozpoczęto w ciągu 12 dni. Przy sumarycznym czasie pomiaru równym 21 dni uzyskano w laboratoriach LNGS (Włochy) i IFJ PAN (Kraków) limity aktywności ^{60}Co na poziomie $<0,008 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$ i $<0,25 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$. Największe zmierzone wartości uzyskano dla meteorytu Jilin ($0,8\text{--}4,3 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$) i Allende (do $5,9 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$) i pokrywają się one z szacowanym maksymalnym tempem produkcji ^{60}Co (~ 350 atomów/min/g) w przypadkach meteoroidów o średnicach powyżej 1,2 metra (całkowita masa meteorytu Jilin to ok. 2 tony a pierwotnego meteoroidu 10 ton). Najniższe wartości wśród kamiennych uzyskano dla meteorytu Lost City, którego spadek nastąpił w minimum aktywności Słońca i wynosił zaledwie $(5,3\pm 1,3)\cdot 10^{-3} \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$.

Zawartości izotopu ^{60}Co w meteorytach żelaznych były badane rzadziej niż w kamiennych, głównie z powodu niewielu obserwacji spadków meteorytów żelaznych w ostatnim stuleciu (49 wszystkich spadków z czego tylko 16 miało miejsce po 1945 roku). Wyniki pomiarów tych obiektów pokazują, iż typowe aktywności właściwe ^{60}Co w meteorytach żelaznych zawierają się w zakresie od $0,0\text{--}1,0 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$. Jednym z pierwszych meteorytów, w którym badano ten izotop był Sikhote-Alin IIAB, przy którym uzyskano wartości w zakresie $3,3\text{--}6,5 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$ (przeliczone na dzień spadku, 12 grudnia 1947). Typowe wartości przeliczone na dzień spadków uzyskane dla meteorytów IAB to: Yardymly: $0,3\text{--}0,6 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$, Bogou: $0,16\text{--}0,4 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$ i Muzzafapur: $0,17\text{--}0,4 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$. Dla meteorytu Hoba IVB o wieku ziemskim ok 80000 lat uzyskano wartości na poziomie $0,05\text{--}0,09 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$. W tym przypadku cały ^{60}Co pochodził głównie z rozpadu ^{60}Fe w meteorycie.

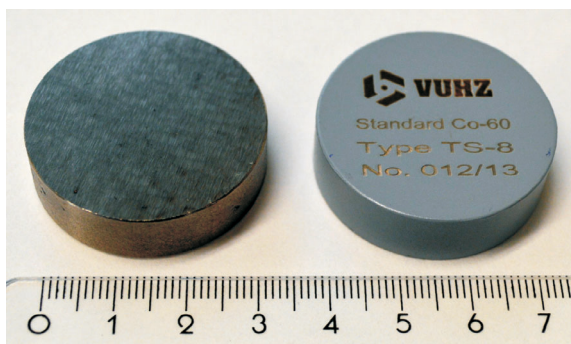
Cel

Wszystkich publikacji dotyczących pomiarów promieniotwórczego kobaltu w meteorytach żelaznych jest niewiele. Pierwsze próby określenia zawartości ^{60}Co w meteorytach miały miejsce w latach 40-tych ubiegłego wieku i wymagały „zużycia” w badaniach niszczących materiału o masach nawet do kilku kilogramów. Były to badania chromatograficzne o niskich wydajnościach detekcji (stąd potrzeba dużych ilości materiału) bazujące na próbkach rozpuszczonych w kwasach. W naszej pracy kierowaliśmy się postulatem łatwego uzyskania informacji o zawartości ^{60}Co w meteorycie żelaznym za pomocą standardowej metody nieniszczącej jaką jest spektrometria gamma. Ponieważ prawdopodobieństwo spadku meteorytu żelaznego jest bardzo niskie a tym samym dostęp do „świeżego”, o bardzo krótkim wieku ziemskim, jest wysoce ograniczony, zdecydowano się na przeprowadzenie eksperymentu z wykorzystaniem promieniotwórczych wzorców stalowych o niskiej aktywności izotopu ^{60}Co . Pomiar takiej próbki gwarantował uzyskanie minimalnej aktywności (MDA) pozwalającej na detekcje izotopu ^{60}Co w metalicznej matrycy o wysokiej gęstości (analog meteorytu żelaznego) w standardowym układzie pomiarowym z detektorem HPGe.

Stalowe wzorce zawierające ^{60}Co

W pracy wykorzystano wzorce stalowe o grubości 10 mm i geometriach walcowych (dyski) o dwóch średnicach: $\Phi = 80$ mm oraz $\Phi = 35$ mm. Pierwszy rodzaj wzorców $\Phi = 80$ mm składem odpowiadał tzw. stali szarej i stanowił produkt zawierający węgiel w stanie wolnym w postaci grafitu (DIN1691 GG25). Wzorce te zostały wyprodukowane metodą horyzontalnego odlewania odśrodkowego roztopionej surówki z domieszką ^{60}Co o znanej aktywności promieniotwórczej oraz aktywowanego w reaktorze jądrowym drutu srebrnego zawierającego nieznaną ilość $^{110\text{m}}\text{Ag}$. Materiał ten został wyprodukowany w czeskiej firmie VUHZ specjalizującej się w odlewach stalowych.

Drugi rodzaj wzorców stanowiły dyski o średnicy $\Phi = 35$ mm (fot. 1), które zostały wyprodukowane zarówno ze stali skażonej ^{60}Co dostarczonej przez koncern Siempelkamp (S355 J0C), jak również analogiczną wymienioną wcześniej metodą w firmie VUHZ.



Fot. 1. Wzorce stalowe o średnicach 35,0 mm i grubości 10,0 mm – nr 11 Siempelkamp (lewy) oraz nr 12 VUHZ (prawy).

Wszystkie wzorce przeszły testy homogeniczności oraz przebadano ich dokładny skład chemiczny metodami XRF oraz GDOS (tab. 1). Wyniki aktywności promieniotwórczej wyznaczono na podstawie między laboratoryjnego porównania aktywności promieniotwórczej.

Metodologia

Pomiary zawartości ^{60}Co wykonano w Laboratorium Wzorców Radioaktywności mieszczącym się w Ośrodku Radioizotopów POLATOM w Narodowym Centrum Badań Jądrowych w Otwocku-Świerku pod Warszawą. W pracy zastosowano nieniszczącą metodę spektrometrii gamma z zastosowaniem detektorów germanowych HPGe o wysokiej energetycznej zdolności rozdzielczej i relatywnej wydajności w linii 1332 keV – 15% oraz 20%. Wyniki analizowano w powiązaniu z metodami Monte Carlo pozwalającymi na obliczenie poprawek wydajności związanych z koincydencyjnym sumowaniem się pików gamma. Metody MC stosowane są

Tabela 1. Skład pierwiastkowy stali do wzorców aktywności promieniowania firmy Siempelkamp oraz VUHZ.

Pierwiastek	Skład stali: Wt (%)	
	Stal Siempelkamp ¹⁾	Stal VUHZ ²⁾
Fe	95,6300 (16)	98,623
C	3,1 (1)	0,16
Mn	0,3500 (5)	0,3
Si	0,3400 (5)	0,21
Cr	0,1900 (5)	0,2
Ni	0,1100 (7)	0,16
Cu	0,1100 (4)	0,2
S	0,0575 (5)	0,049
Zn	0,0380 (5)	
Mo	0,0210 (0)	0,03
P	0,0160 (5)	0,018
Co	0,0122 (1)	0,01
Al	0,0110 (14)	0,04
Sn	0,0056 (4)	
Pb	0,0048 (0)	
V	0,0039 (0)	
Nb	0,19 (0)	

¹⁾ CIEMAT, met. XRF, C ozn. przez spalanie, Fe ozn. z różnicy.

²⁾ Analizy VUHZ met. GDOS, żelazo Fe ozn. z różnicy.

także w przy braku dostępnych wzorcowań przy szczególnych pomiarowych geometriach, np. do źródeł o wysokich gęstościach (duży efekt samo-pochłaniania promieniowania w matrycy). W naszym przypadku wykonano szereg wzorcowań z zastosowaniem matryc stalowych o różnych grubościach (1,0–3,0 mm) i średnicach odpowiadających próbkom pomiarowym, przekładanych źródłami powierzchniowymi na foliach (tworzących tzw. „sandwich”: matryca – źródło – matryca). Uśrednienie wzorcowań w różnych konfiguracjach stalowych matryc, o sumarycznej grubości mierzonych dysków, pozwoliło wyznaczyć wydajność detektorów w geometrii odpowiadającej warunkom pomiarowym. Do wzorcowań zastosowano źródła powierzchniowe na folii mylar zawierające zestaw izotopów o znanych aktywnościach: ^{241}Am , ^{57}Co , ^{109}Cd , ^{113}Sn , ^{137}Cs , ^{54}Mn , ^{65}Zn oraz ^{60}Co . Pomiary wykonywano w czasie 6–18 godzin umieszczając źródła stalowe w odległości 20,0 mm nad głowicą detektora w celu polepszenia jakości wyników (minimalizacja koincydencji przy wciąż stosunkowo dobrym sygnale).

Wyniki

Wyniki pomiarów zawartości ^{60}Co w analizowanych próbkach przedstawia tabela 2. Aktywności właściwe próbek zawierały się w przedziale od 291 $\text{mBq}\cdot\text{g}^{-1}$

do $1544 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$. Wybrane czasy pomiarowe 6, 10 i 18 godzin gwarantowały uzyskanie niepewności na poziomie 1,9–3,4%. Uzyskane wartości porównano do wyników pomiarów przeprowadzonych w innych laboratoriach. Wszystkie wyniki nie odbiegają od wartości referencyjnych w granicach uzyskanych niepewności pomiarowych.

Najważniejsze, z punktu widzenia możliwości pomiarów meteorytów żelaznych za pomocą standardowych metod spektrometrii gamma, były analizy określające zdolność do wyznaczenia minimalnej aktywności promieniotwórczej (MDA). Analizy przeprowadzone programem GENIE2000 pokazały zgodnie z oczekiwaniami silną zależność od czasu pomiaru jak również masy (objętości) próbki. Wartości uzyskane z zastosowaniem detektorów HPGe zawierały się w przedziale od $6,1 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$ do $8,5 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$. Wynik ten odpowiada zawartości ^{60}Co w „świeżych”, (o krótkim wieku ziemskim), meteorytach żelaznych, które spadły w okresie maksymalnej aktywności Słonecznej (dla meteorytu Sikhote Alin uzyskano $3,3\text{--}6,5 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$). Najlepszy wynik ($6,1 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$) spośród mniejszych próbek ($\Phi = 35 \text{ mm}$, $75,4 \text{ g}$) uzyskano dla czasu pomiaru 18 godzin. Analogiczny wynik otrzymano przy 10 godzinnym czasie pomiaru próbek o większej masie ($\Phi = 80 \text{ mm}$, $362,4 \text{ g}$). Stosując dłuższe czasy pomiarowe i większe próbki można osiągnąć niższe wartości MDA. W naszym przypadku rozwiązania takiego nie brano pod uwagę, gdyż dysponowaliśmy ograniczonym czasowo dostępem do detektorów HPGe a same prace prowadzone były w ramach zaplanowanych wcześniej badań.

Tabela 2. Wyniki pomiarów zawartości ^{60}Co w analizowanych próbkach.

Nr próbki	Średnica [mm]	Masa próbki [g]	Aktywność [mBq/g]	Niepewność [mBq/g]	MDA [mBq/g]	Czas pomiaru [godz.]
Wymiary dysku: $\Phi = 80 \times 10 \text{ mm}$						
02	80,00	361,96	308	11	6,2	10
07	79,95	362,36	293	10	6,1	10
10	80,00	363,03	291	10	7,9	6
Wymiary dysku: $\Phi = 35 \times 10 \text{ mm}$						
11	35,05	75,41	1544	30	6,1	18
13	34,80	69,82	1129	25	8,5	10

Podziękowania

This work was supported by the EMRP joint research projects MetroMetal and MetroRWM under the European Metrology Research Program (EMRP). The EMRP is jointly funded by the EMRP participating countries within EURAMET and the European Union.

Autorzy dziękują za wsparcie ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2013/09/B/ST9/02168.

Literatura

- Atwood D.A., 2010, *Radionuclides in the Environment*, John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, England.
- Clayton D., Dwek E., Woosley S., 1977, *Isotopic anomalies and proton irradiation in the early solar system*, *Astrophysical J.*, vol. 214, s. 300–315.
- Eberhardt P., Geiss J., Lutz H., 1963, *Neutrons in meteorites*. *Earth Science and Meteoritics* (Geiss J., Goldberg E.D., eds.), North-Holland, Amsterdam, s. 143–168.
- Ehmann W.D., Kohman T.P., 1958, *Cosmic-ray-induced radioactivities in meteorites - II Al^{26} , Be^{10} and Co^{60} , aerolites, siderites and tektites*, *Geoch. et Cosm. Acta* 14(4), s. 364–379.
- Friman E.L., 1966, *Neutron Exposure Ages of Meteorites*, *Z. Naturforsch.* 21A, 1966, s. 1138.
- Honda et al., 1982, *Cosmogenic nuclides in the Kirin chondrite*, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 57, s. 101–109.
- Huthison R., 2004, *Meteorites. A petrologic, chemical and isotopic synthesis*, Cambridge University Press.
- Knie K. et al., 2004, *^{60}Fe anomaly in a deep-sea manganese crust and its implications for a nearby supernova source*, *Physical Review Letters* 93:171103.
- Lee T. et al., 1998, *Protostellar Cosmic Rays and Extinct Radioactivities in Meteorites*, *Astrophysical Journal*, vol. 506 (2), s. 898.
- Laubenstein M. et al., 2012, *Cosmogenic radionuclides in the Soltmany (L6) meteorite*, *Meteorites*, 2 (2), s. 45–51.
- Pokrzywnicki J., 1964, *Meteoryty Polski. Katalog Meteorytów w Zbiorach Polskich*, *Studia Geol. Pol.* 15, s. 1–176.
- Shukolyukov A., Lugmair G.W., 1993, *Live Iron-60 in the early solar system*, *Science*, vol. 259 (5098), s. 1138–1142.
- Shukolyukov A., Lugmair G.W., 1993, *Fe-60 in eucrites*, *Earth & Planet. Sci. Lett.*, vol. 119 (1-2), s. 159–166.
- Šolc J. et al., 2015, *Characterization of a Radionuclide Specific Laboratory Detection System for the Metallurgical Industry*, *Rad. Phys. & Chem.*, vol. 116, s. 189–193.
- Spergel M.S., Reedy R.C., Lazareth O.W., Levy P.W., Slate L.A., 1986, *Cosmogenic neutron-capture-produced nuclides in stony meteorites*, *Journal of Geophysical Research*, 91, D483–D494.
- Tachibana S., Huss G.R., 2003, *The initial abundance of ^{60}Fe in the solar system*, *The Astrophysical J.*, 588:L41.
- Timmes F.X. et al., 1995, *^{26}Al and ^{60}Fe From Supernova Explosions*, *Astrophys. J.*, vol. 449 (204).
- Tzika F. et al., 2016, *A new large-volume metal reference standard for radioactive waste management*, *Rad. Prot. Dos.*, 168 (3), s. 293–299.