

ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ЕНЕРГИЙНИ И НЕЕНЕРГИЙНИ ПРИЛОЖЕНИЯ НА ИЗОТОПА КАЛИФОРНИЙ-252

Анелия Бобочоева, Калин Филипов

POSSIBILITIES FOR ENERGY AND NON-ENERGY APPLICATIONS OF THE CALIFORNIUM-252 ISOTOPE

Aneliya Bobochoeva, Kalin Filipov

This article presents the main properties of the isotope californium-252 and its possible applications both in the field of nuclear power energy and in the non-energy applications. Methods for isotopes obtaining are described and some characteristics of their usage in specific applications are discussed. A brief comparative analysis is performed between californium-252 and other neutron sources.

Въведение

Откриването на радиоактивността през 1896 г. от А. Бекерел и на атомното ядро от Е. Ръдърфорд през 1911 г., както и последващото изучаване на тези явления, дават нова, коренно различна посока на разбирането за света. Възникналите в резултат на тези изследвания теории се явяват основа за редица изследвания, които служат като катализатор за развитието на една нова и различна наука. Наука, която познаваме днес и която дава отговори на все още незададени въпроси. Радиоактивността, заедно с нейните характеристики и потенциални приложения, въпреки, че представлява един от основните фактори в развитието на съвременната наука, все още търпи интензивно развитие и е обект на редица научни изследвания. Трансурановите елементи представляват група радиоактивни елементи, които в периодичната таблица са разположени след урана, съответно притежават поредни номера по-големи от 92. Познатите към момента елементи са получени по изкуствен път чрез захват на неутрон и последващ бета разпад, облъчване с леки заредени частици или чрез сноп от ускорени йони на елементите С, N и O (табл. 1). Обект на настоящето изследване е елементът калифорний – един от петнадесетте метални химически елемента от групата на актинидите, който представлява шестият трансуранов елемент, синтезиран за първи път чрез ядрената реакция следната ядрена реакция през 1950 г.



При експериментът, в който е синтезиран изотопът, $1\mu\text{g}$ кюри-242 е бомбардиран с алфа частици в циклотронната лаборатория в Калифорния от С. Томпсън и Г. Сиборг, при което се получат 5000 атома на елемента с период на полуразпад 45 минути. Химичният елемент калифорний е класифициран в периодичната таблица със символа Cf, атомен номер 98 и масово число 251. Представлява сребрист бял метал с точка на топене $900 \pm 30^\circ\text{C}$ и точка на кипене 1470°C . Характеризирани са 20 радиоактивни изотопа на калифорний, като най-стабилните от тях са ^{251}Cf с период на полуразпад 898 години, ^{249}Cf с период на полуразпад 351 години, ^{250}Cf с период на полуразпад 13 години и ^{252}Cf с период на полуразпад 2 години.

Таблица 1. Реакции, при които за първи път са получени трансуранови елементи

Година на откриване	Химически елемент	Z	Реакция
1936	Np, Pu	93, 94	$^{238}\text{U} + n \rightarrow ^{239}\text{U} \rightarrow ^{239}\text{Np} \rightarrow ^{239}\text{Pu}$
1945	Am	95	$^{238}\text{U} + ^4\text{He} \rightarrow ^{241}\text{Pu} + n$, $^{241}\text{Pu} \rightarrow ^{241}\text{Am} + e^- + \bar{\nu}_e$
1946	Cm	96	$^{239}\text{Pu} + ^4\text{He} \rightarrow ^{242}\text{Cm} + n$
1956	Bk	97	$^{231}\text{Am} + ^4\text{He} \rightarrow ^{245}\text{Bk} + 2n$
1950	Cf	98	$^{242}\text{Cm} + ^4\text{He} \rightarrow ^{246}\text{Cf} + n$
1952	Es	99	$^{238}\text{U} + 15n \rightarrow ^{253}\text{U} \rightarrow ^{253}\text{Np} \rightarrow ^{253}\text{Es}$
1952	Fm	100	$^{238}\text{U} + 17n \rightarrow ^{255}\text{U} \rightarrow ^{255}\text{Np} \rightarrow ^{255}\text{Fm}$
1955	Md	101	$^{253}\text{Es} + ^4\text{He} \rightarrow ^{246}\text{Md} + n$
1957	No	102	$^{248}\text{Cm} + ^{13}\text{C} \rightarrow ^{257}\text{No} + 4n$
1961	Lr	103	$^{249}\text{Cf} + ^{10,11}\text{B} \rightarrow ^{255}\text{Lr} + (4,5)n$, $^{249}\text{Cf} + ^{10}\text{B} \rightarrow ^{256}\text{Lr} + 3n$, $^{243}\text{Am} + ^{16}\text{O} \rightarrow ^{255}\text{Lr} + 4n$, $^{243}\text{Am} + ^{18}\text{O} \rightarrow ^{256}\text{Lr} + 5n$
1964	Rf	104	$^{242}\text{Pu} + ^{22}\text{e} \rightarrow ^{260}\text{Rf} + 4n$
1967-1970	Db	105	$^{242}\text{Am} + ^{22}\text{Ne} \rightarrow ^{265-x}\text{Db} + xn$, $^{249}\text{Cf} + ^{15}\text{N} \rightarrow ^{260}\text{Db} + 4n$
1974	Sg	106	$^{249}\text{Cf} + ^{18}\text{O} \rightarrow ^{263}\text{Sg} + 4n$

1976	Bh	107	$^{209}\text{Bi} + ^{54}\text{Cr} \rightarrow ^{262}\text{Bh} + n$
1984-1987	Xc	108	$^{208}\text{Pb} + ^{58}\text{Fe} \rightarrow ^{265}\text{Hs} + n$
1982	Mt	109	$^{209}\text{Bi} + ^{58}\text{Fe} \rightarrow ^{266}\text{Mt} + n$
1994	Ds	110	$^{208}\text{Pb} + ^{62}\text{Ni} \rightarrow ^{269}\text{Ds} + n$
1994	Rg	111	$^{209}\text{Bi} + ^{64}\text{Ni} \rightarrow ^{272}\text{Rg} + n$
1996	Cn	112	$^{208}\text{Pb} + ^{70}\text{Zn} \rightarrow ^{277}\text{Cn} + n$
2004	Nh, Uup	113, 115	$^{243}\text{Am} + ^{48}\text{Ca} \rightarrow ^{288}115 + 3n, ^{288}115 \rightarrow$ $^{284}113 + \alpha \rightarrow ^{287}115 + 4n, ^{287}115 \rightarrow ^{283}$ $113 + \alpha$
1998	Fl	114	$^{244}\text{Pu} + ^{48}\text{Ca} \rightarrow ^{288}114 + 4n \rightarrow ^{289}114$ $+ 3n$
2000	Lv	116	$^{248}\text{Cm} + ^{48}\text{Ca} \rightarrow ^{293}116 + 3n$ $^{245}\text{Cm} + ^{48}\text{Ca} \rightarrow ^{291}116 + 2n$ $^{245}\text{Cm} + ^{48}\text{Ca} \rightarrow$ $^{290}116 + 3n$
2009	Ts	117	$^{249}\text{Bk} + ^{48}\text{Ca} \rightarrow ^{294}117 + 3n$ $^{249}\text{Bk} + ^{48}\text{Ca} \rightarrow ^{293}117 + 4n$
2006	Og	118	$^{249}\text{Cf} + ^{48}\text{Ca} \rightarrow ^{294}118 + 3n$

Най-добре изследваният изотоп на калифорния е изотопът ^{252}Cf , който през годините се оказва незаменим за много приложения. Въпреки, че основната форма на неговия разпад е α -разпад, вероятността за спонтанно делене е относително голяма (3,08%). През 1999 г. е открито спонтанно тройно делене на ядрото на изотопа ^{252}Cf , при което се получават три фрагмента: ^{10}Be , ^{96}Sr и ^{146}Ba . Получаването на значителни количества калифорний при ядрени реакции със заредени частици е почти невъзможно поради малкия добив. Тъй като изотопът ^{252}Cf взаимодейства слабо с неутроните и с много малка вероятност се превръща в следващ, по-тежък изотоп, се явява като естествен край във веригата на трансформация на плутония в активната зона на реактора. Изотопът ^{253}Cf , образуван при захващане на неутрон, представлява β -емитер с период на полуразпад от 17.8 дни, се превръща в изотопа ^{253}Es ($T_{1/2} = 20,5$ дни), разпадащ се с излъчването на α -частици. На практика изотопът ^{252}Cf се натрупва главно като краен резултат, а по-леките изотопи ^{249}Cf , ^{250}Cf , ^{251}Cf се генерират в много по-малки количества, въпреки че са в предходните етапи във веригата на трансформация. По пътя от плутоний до калифорний 99,7% от всички ядра се разпадат преди да са достигнали до края на веригата.

Развитието на програмите за производство на изотопи прави калифорния един от достъпните източници на неутрони. Към днешна дата в световен мащаб синтезирането на калифорниеви изотопи е съсредоточено в две лаборатории – о Националната лаборатория „Оук Ридж“ в САЩ и Държавния научен център на Руската федерация НИИАР (Димитровград, област Улянвск). Производството се осъществява в изследователски реактори с висока плътност на неутронния поток чрез продължително облъчване на трансурановите елементи кюрии и плутоний. Американският реактор High Flux Isotope Reactor е от басейнов тип с топлоносител и забавител лека вода и гориво високообогатен уран. Горивната област е съставена от два пръстена (вътрешен и външен), а в центъра на активната зона се намира неутронният капанс 31 позиции за облъчване на мишени от кюриев оксид. Руският реактор „Самый Мощный“ е от корпусен тип с топлоносител и забавител лека вода и кубична активна зона. В неутронния капан са обособени 27 позиции за плутониеви мишени.

Трансмутацията в общия случай се осъществява чрез поглъщане на неутрон и последващ бета- разпад, при което поредният номер се увеличава. Например, изотопът ^{244}Cm поглъща неутрон, с което се превръща в ^{245}Cm . На свой ред изотопът ^{245}Cm също поглъща неутрон и се превръща в ^{246}Cm , което продължава до изотопа ^{249}Cm . Поглъщането на неутрон във веригата до голяма степен се компенсира от бета-разпади, при което периодът на полуразпад на изотопа ^{249}Cm (64.2 минути) се оказва достатъчно дълъг, за да могат повечето от наличните ядра да изпуснат бета частица преди да са захванали неутрон и да се превърнат в следващия изотоп ^{250}Cm . Полученият в резултат на бета- разпада на ^{249}Cm нов изотоп ^{249}Bk захваща неутрон и се превръща в ^{250}Bk с период на полуразпад 3.2 ч. Разпадането на ^{250}Bk води до образуването на ^{250}Cf .

Възможни енергийни и неенергийни приложения на изотопа калифорний-252

Изотопът калифорний-252 представлява един от трансурановите елементи с най-голямо практическо приложение – използва се като пусков източник в ядрените реактори, за геоложки анализ, анализ на въглища и на ядрено гориво, за научни изследвания, включително и като средство синтезирането на нови химични елементи, използва се и в медицината за лечение на ракови заболявания. Изотопът ^{252}Cf е силен и интензивен източник на неутрони (1 mg излъчва $2.3 \cdot 10^7$ n/s), даващ висококонцентриран енергиен спектър с голяма неутронна плътност, което го прави силно радиоактивен, но от друга страна позволява неутронният източник

да бъде мобилен и компактен. Този факт в редица случаи прави изотопа ^{252}Cf единственото възможно технологично решение за много от изброените по-горе приложения. Първата продажба на 1 mg изотоп е реализирана през 1971 г. в катедрата по химия на университета в Кентъки за извършване на анализи за активиране на извлечени проби от Луната. В следствие се реализират серия от продажби, при което търговията с изотопа ^{252}Cf води до разширяване на неговото производство до годишен добив от приблизително 40-50 mg годишно. при цена 1 g от порядъка на 25 милиона евро.

Стартов източник за ядрени електроцентрали

Правилният избор на методика и неутронен източник за реализиране на първоначалното пускане на реактора е от ключово значение за възможността за осъществяване на безопасно и надеждно достигане до критичност на размножаващите среди, като с особена сила казаното важи за големите енергийни реактори поради генерирането на топлина и газове в източника, повишаване на вътрешното налягане и издуване на горивото. В допълнение, в някои характерни ситуации при конкретни типове реактори, външен източник на неутрони е необходим не само при първоначалното пускане на реактора, а и след презареждане на гориво, особено след дълъг престой. Подходящото съчетаване на комплекс от неутроннофизични и термомеханични характеристики (табл. 2) прави изотопа ^{252}Cf предпочитан избор в редица ядрени енергийни реактори.

Таблица 2. Характерни свойства на някои изотопи, използвани за изработване на стартов източник

	^{252}Cf	$^{238}\text{Pu:Be}$	$^{124}\text{Sb:Be}$
Обем, cm^3	<1	50	100
Отделяна топлина, W	0.03	300	60
Възможни експлоатационни проблеми поради раздуване	Не	Да	Да
Радиоактивност, Ci	< 1	400	2.5

Генериране на газове (общо атоми) След 10 (20) години	1×10^{18} (1×10^{18})	1×10^{22} (2×10^{22})	1×10^{24} (2×10^{24})
Период на полуразпад, години	2.645	89	0.16
Изисквания към транспортиране	Тип А	Тип В	Тип В
Проблеми със съхранение на отпадъка	Обичайни	Големи	Обичайни

Създаване на нови химични елементи

През 70-те години Юрий Оганесян изобретява метода на „студено синтезиране“ – техника за получаване на трансактинидни елементи (свръхтежки елементи). От средата на 1970-те до средата на 1990-те години, в партньорство с Joint Institute for Nuclear Research JINR и Центъра за изследвания на тежките йони в GSI Helmholtz в Германия, са открити шест нови химични елемента (107-112), а с техниката „горещ синтез“ екипът открива още шест свръхтежки елемента (113-118). Единият от тях, синтезиран чрез бомбардиране на калифорний с калциеви йони, е наречен на името на Оганесиан – Oganesson (Og), с атомен номер 118.

Многоелементен анализ

При подлагане на неутронен поток стабилните изотопи се активират, като енергийният спектър, който всеки елемент излъчва, го определя напълно еднозначно. За елементи, за които методът не може да даде точна характеристика, се използва бърз гама неутронно активационен анализ Prompt Gamma Neutron Activation analysis (PGNAA), при който се анализират излъчените от атомите на анализирания материал по време на бомбардиране с неутрони бързи гама лъчи. Неутроните преминават през материала, а като следствие гама лъчите се излъчват и достигат до детектор. Едно от първите приложения на изотопа в неутронно-активационен анализ е през 1976 г. при изследването на скален материал от Луната.. Анализатори с калифорниев източник се използват за измерване на съдържанието на сяр, пепел и други компоненти в насипни възлища или цимент със скорост до 1000 t/h. В сравнение с другите техники, използвани за онлайн анализ

на насипни материали, PGNAА устройства, използващи ^{252}Cf , предоставят много повече информация при съществено по-голяма пропускателна способност и по-кратки срокове за провеждане на анализите.

Някои от доказаните приложения на ^{252}Cf в неутронно активационен анализ Neutron Activation analysis (NAA) и PGNAА са многоелементен анализ за клинични изследвания, дейности в криминалистиката, датiranje на метални предмети и измерване на износването на материали, обследване на топлоотделящи елементи, проучване за сондиране на уран, проучване за нефт и злато, онлайн анализ на руди, въглища и шлам, мобилен полеви анализ, определяне на концентрацията на определени елементи в храните и околната среда, анализ за установяване наличието на експлозивни или фармацевтични продукти при пропускателни пунктове.

Неутронна радиография с калифорний 252

Неутронната радиография е техника за неразрушителен контрол, използвана за откриване на дефекти или кухини в металите, най-вече в отливки и заварени конструкции. Принципът е подобен на рентгенова или гама-радиография, но се различава по това, че открива и визуализира материали с малко атомно тегло, като пластмаса и взривни вещества. Неразрушителното съоръжение за проверка във военновъздушната база McClellan, разположена в близост до Сакраменто, Калифорния, е пример за този тип контрол. Съоръжението е оборудвано с две отделения (едно за рентген и едно за н-лъчи), като извършва проверка на цялото въздухоплавателно средство. Чрез използването на такъв метод за контрол се намалява значително вероятността летателно средство да бъде изгубено поради механична повреда по време на полет, възникнала в резултат на корозия или разхлабване на конструкции, осигуряващи целостта на крилата.

Плазмена масова спектрометрия

Масовата спектрометрия предоставя допълнителна структурна информация относно химичния състав на откритите съединения. Спектрометрите могат да се прилагат за количествени и качествени анализи, но те се използват по-често за качествени. Информацията, предоставена от спектрометъра, в много случаи е достатъчна за еднозначно идентифициране на непознатото химично съединение. При плазмена десорбция се образуват йонизиращи частици поради радиоактивно разпадане на нуклида ^{252}Cf . Основната му особеност е, че заедно с преобладаващия α -разпад (98%), се случва и спонтанно делене. Именно спонтанното делене намира своето приложение в PDMS.

Изотопът ^{252}Cf се разпада на два високоенергийни йоннизирани фрагмента, излъчвани в противоположни посоки (180° един спрямо друг). Разпадът чрез спонтанно делене е придружен от освобождаването на голямо количество енергия. Тази енергия до голяма степен преминава в кинетична енергия на фрагментите и е в порядъка на 90-130 MeV. Сноп от разпадащите се частици преминава през тънко метално фолио, на повърхността на което се намира анализираната проба. Това въздействие предизвиква бързо нагряване на пробата с няколко хиляди градуса, десорбция и йонизация на пробата. Химичните съединения, подложени на такова изследване, получават енергия, което причинява тяхната йонизация и фрагментиране на много йони. След това тези йони се сортират спрямо съотношението маса/заряд (m/z) и се детектират. Относителният брой йони с различни m/z стойности е организиран и представен под формата на масов спектър.

Лечение на ракови заболявания чрез ^{252}Cf – брахитерапия

Едно от основните оръжия в борба с рака е лъчевата терапия. Рентгеновото и гама лъчение са най-широко използвани в лъчевата терапия на злокачествени новообразувания. Лъчетерапията с тези видове радиация е достигнала своята степен на развитие, като се търси усъвършенстване на техническите възможности. Откриват се някои перспективи за използването на радиация с висока йонизираща способност, по-специално, ядрена реакция, произтичаща от облъчване на биологична тъкан с бързи неутрони. Основното предимство на бързите неутрони пред гама-лъчението е, че ядрата, получени вследствие на ядрена реакция, в сравнение с вторичните електрони, са по-способни да атакуват радиорезистентни тумори, съдържащи слабо оксигенирани клетки, което би трябвало да доведе до повишаване на ефективността на радиационното лечение. Рентгеновото и гама лъчение, които се използват в конвенционалната лъчетерапия, могат да бъдат отнесени към рядко йонизиращо лъчение, а алфа-протонното или пи-мезонното лъчение – към плътно йонизиращо лъчение.

Източник, произведен от изотопа ^{252}Cf , се имплантира в тумора или близо до него под формата на игли или „зрънца“. Калифорниевата брахитерапия дава на 54% от пациентите преживяемост от 5-години, в сравнение с 12% за конвенционалната лъчетерапия. Когато една тъкан се облъчва с гама-лъчение (например кобалт-60), възниква вторично корпускулярно лъчение, състоящо се от електрони. Така енергията на падащия гама-лъч се преобразува в енергия на електрон. От своя страна, електроните, взаимодействащи със средата, губят енергията си при възбудването и йонизацията на атомите и молекулите на тази среда. При

рентгеново и гама излъчване тази стойност не надвишава $10 \text{ keV}/\mu\text{m}$, а разпределението на свободните радикали е неравномерно. В резултат на йонизация на средата химически активни свободни радикали от типа OH^* , HO^* и други, които, разсейвайки се в средата взаимодействат с биологично важни клетъчни структури (предимно с молекули на ДНК) и водят до определени биологични ефекти. Когато тъканта се облъчва с бързи неутрони от източник калифорний-252, възниква вторично корпускулярно лъчение, състоящо се от вторични ядра, образувани в резултат на еластично и нееластично неутронно разсейване върху ядрата на елементите, които съставляват тъканта (водород, кислород, азот, въглерод).

Забележим принос към дозата има и реакцията $^{14}\text{N}(n,p) \rightarrow ^{14}\text{C}$, в резултат на което се образуват тежки заредени частици. В този случай плътността на йонизацията е много по-висока - $50\text{--}60 \text{ keV}/\mu\text{m}$, а разпределението на свободните радикали се различава от разпределението, възникващо под действието на гама-лъчението. Неравномерното разпределение увеличава вероятността от рекомбинация на OH^* хидроксилни радикали с образуването на водороден пероксид и кислород. Чувствителността на клетките на биологичната тъкан към ефекта на радиация значително зависи от степента на насищане с кислород, а раковите клетки, поради бързия си растеж, са с много малко кислород. В такива случаи, за да се избегне появата на рецидив, пациентите се подлагат на допълнително травмиращи процедури за насищане с кислород: лекарства, локално нагриване и поставянето на пациента за известно време преди терапията в камера с кислородно налягане от 2-3 атмосфери. Използването на радионуклидни неутронни източници за контактна лъчева терапия е изключително ефективно, като най-подходящ е радионуклидът калифорний-252, най-вече, поради високият специфичен неутронен поток и период на полуразпад в подходящ порядък.

Заклучение

Благодарение на хипотезите от 60-те години относно възможностите за съществуване на свръхтежки ядра, през 2019 г. науката нарушава още един фундаментален природен закон. Съвременната алхимия синтезира 119-тия химичен елемент от периодичната таблица. Днес усилията на учените са насочени към изследване на поведението на новите елементи и прилагане в практиката на все още неизвестните свойства на елементите от бъдещето. Както е станало и с известния калифорний, който се е превърнал във важен материал, имащ влияние в световен мащаб. Изотопът калифорний има широк спектър от приложения, много от които спасяват животи, време и пари, а някои от приложенията, към днешна

дата, дори не биха могли да бъдат реализирани без него.

Използвана литература:

- [1] Елисютин Гурий Петрович, *Исследование дозных распределений, создаваемых излучением радионуклида калифорний - 252 в биологической ткани, и разработка аппаратуры для контактной нейтронной терапии.*
- [2] Карелин Е.А., Кузнецов Р.А. Калифорниевые источники нейтронов медицинского назначения. Препр. НИИАР No 1, Димитровград, 1992.
- [3] *Распыление под действием бомбардировки частицами : Сб. статей / Под ред. Р. Бериша, К. Виттмака. — М.: Мир, 1988. — С. 369.*
- [4] НИИАР niir.ru.
- [5] Web - версия учебного пособия О.И. Василенко, Б.С. Ишханов, И.М. Капитонов, Ж.М. Селиверстова, А.В. Шумаков „РАДИАЦИЯ“, М., Изд-во Московского университета. 1996.
- [6] *Production of Minor Actinides in Thermal Nuclear Reactors and Nonproliferation. Analitical report of U.S. Department of Energy.*
- [7] . R. D. Macfarlane, D. F. Torgerson. *Californium-252 plasma desorption mass spectroscopy*
- [8] S.J. Parry, *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition), 2005*
- [9] John Lindon George E. Tranter David Koppenaar *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 2017.*
- [10] *High Flux Isotope Reactor (HFIR) USER GUIDE www.ornl.gov*
- [11] Jason K. Rockhill, George E. Laramore, in *Clinical Radiation Oncology (Fourth Edition), 2016 uide to Californium-252 Sions at Frontier Technology Corporation.*
- [12] B. Rothrock and M. Farrar, „Modernization of the High lux Isotope Reactor (HFIR) to Provide a Cold Neutron Source,“ „Research Reactor Modernization and Refurbishment,“ International Atomic Energy Agency, IAEA-TECDOC-1625, August 2009.
- [13] OAK RIDGE National Laboratory neutrons.ornl.gov/hfir/.
- [14] Andersson L.L. *Status of Dosimetry for Cf-252 Medical Neutron Sources. Phys. Med. Biol.*

Автори:

Маг. инж. Анелия Бобочоева, ТУ-София, катедра ТЕЯЕ, an_bobochoeva@abv.bg Доц. д-р Калин Боянов Филипов, ТУ-София, катедра ТЕЯЕ, filipov@tu-sofia.bg