



**Mladá generácia
Slovenskej nukleárnej spoločnosti**

ODBORNÁ KONFERENCIA MG SNUS 2018

Zborník príspevkov

Cieľom konferencie je umožniť mladým odborníkom z rôznych oblastí mierového využívania jadrovej energie prezentovať svoju prácu a výsledky na odbornom fóre v rámci Valného zhromaždenia SNUS.

26. apríl 2018
Častá-Papiernička, Slovenská republika

ISBN: 978-80-89928-02-6

POROVNANIE DETERMINISTICKÝCH A STOCHASTICKÝCH VÝPOČTOVÝCH PROSTRIEDKOV PRI VÝPOČTOCH V OBLASTI OPTIMALIZÁCIE RADIÁCNEJ OCHRANY V PRIEBEHU VYRAĐOVANIA JADROVÝCH ZARIADENÍ

Dávid Bednár^{1,2}, Martin Lištjak², Andrej Slimák², Róbert Hinc¹, Vladimír Nečas¹

¹Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovenská republika

²VUJE, a.s., Okružná 5, 918 64 Trnava, Slovenská republika

davidbednarsk@gmail.com

Abstrakt

Popri rýchlom vývoji počítačovej techniky sa vyvíjali aj postupy a metódy výpočtov jadrového-fyzikálnych problémov. To má za následok, že sa v dnešných dňoch oveľa častejšie využívajú stochastické výpočtové kódy, kvôli ich presnosti, ako v čase, kedy dominovali deterministické, ktoré sú mnohokrát používateľsky jednoduchšie a menej náročné na výpočtový čas. Predmetom tejto práce je porovnanie a analýza výpočtov príkonu efektívnej dávky vybraných geometrií stochastickým výpočtovým prostriedkom MCNP5 a deterministickými výpočtovými prostriedkami Visiplan, Mercurad a Microshield. Článok zahŕňa stručné zoznámenie s jednotlivými výpočtovými prostriedkami a ich metodikou výpočtu, vytesnenie ich základných charakteristík, ktoré sú príznačné pre dané typy výpočtov a analýza výsledkov so závermi, ktoré z nich vyplývajú. Pojednávané geometrie sú bodový zdroj a často používaný obalový súbor, pričom sa uvažujú medzi zdrojom a bodom výpočtu bežne vyskytujúce sa kombinácie tieniacich materiálov. Cieľom práce je určiť výhody, nevýhody jednotlivých prístupov, zhodnotiť možnosti využívania jednotlivých výpočtových prostriedkov v praxi s odporúčaniami ich použitia pri riešení konkrétnych problémov. Na záver je vykonaná analýza príčin odchýlok jednotlivých výpočtových prostriedkov pri rôznych kombináciách tienení.

Úvod

Optimalizácia radiačnej ochrany je mnohokrát nevyhnutnou súčasťou pri manipulácii s rádioaktívnymi materiálmi. Pri výpočtoch príkonu efektívnej dávky (PED), z dôvodu hodnotenia radiačnej záťaže pracovníkov v kontrolovanom pásme, je najprihodnejšie používať výpočtový prostriedok, ktorý je z ekonomického, technického a bezpečnostného hľadiska najefektívnejší.

V predkladanom príspevku sa nachádza analýza dvoch vybraných geometrií s rôznymi typmi a kombináciami tienení, kde bol počítaný príkon efektívnej dávky stochastickým a rozličnými deterministickými výpočtovými prostriedkami. Pri výpočtoch pomocou deterministických výpočtových prostriedkov, ktoré využívajú „point – kernel“ metódu, je veľmi dôležitý aj výber, alebo výpočet, pri viacvrstvových tieneniach, vzrastového faktoru (z anj. Buildup Factor - BUF), ktorý vyjadruje pomer skutočnej kvantity fotónov v bode x od bodového zdroja s uvažovaním rozptylu, ku kvantite fotónov, ktoré dosiahli bod x v nerozptyľujúcom prostredí. Výsledná hodnota hustoty toku fotónov by sa po vynásobení BUF mala navýšiť o toľko, koľko fotónov sa v prostredí rozptýli späť do bodu výpočtu. Tabuľkové hodnoty BUF sú však určené pre nekonečné materiálové prostredia, v čom spočíva významný rozdiel medzi deterministickým a stochastickým prístupom k výpočtu, kde dochádza k sledovaniu histórie každej častice, či je v prostredí rozptýlená, alebo nie. Stručne je predstavená aj metodika výpočtov príkonu efektívnej dávky pomocou jednotlivých výpočtových prostriedkov.

Cieľom práce je určiť a rozobrať spôsoby výpočtu a pojednať o ich výhodách, nevýhodách a možnostiach použitia pri špecificky zadaných problémoch a úlohách. Motiváciou bolo poskytnúť návod pre voľbu vhodného BUF pri geometriách s viacvrstvom tienením. Zistiť, v akých prípadoch je deterministický výpočtový prostriedok postačujúci pri výpočtoch príkonu efektívnej dávky od žiarenia gama, a to predovšetkým v oblasti optimalizácie radiačnej ochrany, alebo iných výpočtov, kde treba oceniť radiačnú záťaž pracovníkov.

Konvenčné nástroje na výpočet príkonu efektívnej dávky

Všeobecne sa numerické výpočtové prostriedky delia, podľa spôsobu výpočtu očakávanej veličiny, na deterministické a stochastické metódy. Deterministické sa vyznačujú tým, že numericky riešia empirické rovnice s mnohými priblíženiami, ako napr. BUF. Deterministický prístup pri riešení väčšiny fyzikálnych problémov úplne postačuje a riešenie je pomerne veľmi presné, v závislosti od nástroja, ktorý je použitý. Avšak pri riešení jadrovo – fyzikálnych procesov, ktoré sa vyznačujú svojou náhodnou povahou a silnou závislosťou očakávanej veličiny od materiálového prostredia, spôsobu interakcie častíc s prostredím, nemusí byť deterministický nástroj z hľadiska presnosti uspokojujúci. Stochastické metódy, nazývané aj Monte Carlo metódy, naopak umožňujú riešenie problému generáciou pseudonáhodných čísel a sledovaním viacnásobných pokusov určiť očakávanú veličinu na základe fyzikálnych predpisov. Štatisticky sa predpokladá, že očakávaná veličina sa približuje k realite v závislosti od počtu opakovaní daného procesu. Stochastický prístup, naproti deterministickému, mnohokrát vyžaduje viac skúseností a je užívateľsky a časovo náročnejší na výpočet. Výpočet príkonu efektívnej dávky je takisto podmienený výberom výpočtového prostriedku. Medzi deterministické prostriedky patrí Visiplan, Microshield, Mercurad, a pod. Najčastejšie používané stochastické, Monte Carlo prostriedky, sú MCNP, Geant4, atď. Referenčný deterministický prostriedok v tejto práci je Visiplan a stochastický MCNP, no výsledky pre použité geometrie boli poskytnuté aj pomocou deterministických výpočtových prostriedkov Mercurad a Microshield.

Výpočet príkonu efektívnej dávky deterministickým výpočtovým prostriedkom Visiplan

Výpočtový prostriedok Visiplan, ako aj mnoho ďalších deterministických výpočtových kódov slúžiacich na výpočty fluencie, hustoty toku fotónov, dávok, absorbovanej energie a pod. v oblasti radiačnej ochrany a dozimetrie, používa na výpočet „point – kernel“ metódu. Metóda spočíva v stanovení hustoty toku fotónov z bodového žiariča do bodu výpočtu. Ak sa v geometrii vo Visiplane definuje objemový zdroj, tak je v jeho objeme rovnomerne rozložený (pomocou metódy Monte Carlo) konečný počet bodových zdrojov, kde pri stanovení celkovej hustoty toku fotónov dochádza k integrácii všetkých bodových zdrojov cez objem, tzv. „point – kernel“ integrácia. Finálny vzťah pre výpočet dávky vo Visiplane má tvar:

$$D = \sum_{j=1}^m (h)_{j,AP} \left[\int_V B(x, E, \mu) \frac{S_0}{4\pi r^2} e^{-\sum_{i=1}^n \mu_i(E)x_i} dV \right]_j \quad (1)$$

kde $(h)_j$ sú konverzné koeficienty z publikácie ICRP 51 závislé na energii incidenčného žiarenia, ktoré používa Visiplan [pSv.cm^2],

$B(x, E, \mu)$ je vzrastový faktor závislý od hrúbky materiálu absorbátora, energii incidenčného žiarenia a materiálu [-],

S_0 je emitancia zdroja [s^{-1}],

$\frac{1}{4\pi r^2}$ je geometrický faktor [cm^{-2}],

μ_i je lineárny súčiniteľ zoslabenia i-teho materiálu absorbátora v geometrii,

x_i je hrúbka i-teho materiálu absorbátora v geometrii. [1][2][3]

BUF pre jednotlivé materiály sa určuje pomocou Taylorovej formy podľa vzťahu (2),

$$B(E, \mu x) = A e^{-\alpha_1(E)\mu x} + (1 + A) e^{-\alpha_2(E)\mu x} \quad (2)$$

kde α_1 a α_2 sú koeficienty upravujúce lineárne súčinitele zoslabenia závislé od energie a materiálu a A je násobiaci koeficient. Všetky tieto koeficienty ako aj hodnoty lineárnych súčiniteľov zoslabenia μ sú vo Visiplane z Americkej národnej normy pre gama žiarenie - ANSI/ANS-6.4.3-1991. V prípade geometrií s viacvrstvom tienenia nastáva problém výberu správneho BUF. Je na posúdení, ktorá vrstva tienenia je najvýznamnejšia, resp. ktorý BUF vo výpočte uvážiť. Dvojvrstvom tienenie (v poradí od zdroja) s materiálom so vzrastovým faktorom A a materiálom so vzrastovým faktorom B , pričom $A > B$ a tienenia sú z hľadiska stredných voľných dráh približne rovnocenné, bude mať vždy poradie „AB“ menší celkový vzrastový faktor, ako poradie „BA“. Tento fakt Visiplan, Microshield i iné deterministické prostriedky, ktoré využívajú na výpočet „point – kernel“ metódu, nezohľadňujú. Univerzálne pravidlo uplatňujúce sa pri viacvrstvom tienení je použiť vzrastový faktor najvzdialenejšej vrstvy tienenia od zdroja, pokiaľ daná vrstva nie je tenšia, ako dve – tri stredné voľné dráhy a zároveň žiadna z predchádzajúcich vrstiev tienenia nie je výrazne opticky hrubšia. [4] Pre prípad viacvrstvom tienení sú v literatúre navrhnuté viaceré riešenia na výpočet BUF. Jedným z nich je Broder-ov vzťah (3), ktorý bol zvolený z dôvodu jeho jednoduchého výpočtu,

$$B\left(\sum_{i=1}^N x_i\right) = B\left(\sum_{i=1}^{N-1} x_i\right) + \left[B_N\left(\sum_{i=1}^N x_i\right) - B_N\left(\sum_{i=1}^{N-1} x_i\right)\right] \quad (3)$$

kde x_i je hrúbka i-tej vrstvy tienenia v stredných voľných dráhach, B_N je vzrastový faktor pre najvzdialenejšiu vrstvu tienenia a B je kombinovaný vzrastový faktor, pretože tento vzťah je rekurentný. Broder-ov vzťah je vhodný nástroj na určenie vzrastového faktoru viacvrstvom tienení práve v prípade, že hrúbky tieniacich vrstiev sú rovnocenné z hľadiska stredných voľných dráh. Uvedený vzťah však nezohľadňuje efekt nasýtenia BUF v dôsledku zväčšujúcej sa hrúbky poslednej vrstvy [4]. V literatúre bolo navrhnutých niekoľko korekčných členov vyžadujúcich buď empirickú kalibráciu alebo zložité numerické výpočty a z toho dôvodu sa s týmito prístupmi v tejto práci neuvažovalo.

Výpočet príkonu efektívnej dávky stochastickým výpočtovým prostriedkom MCNP5

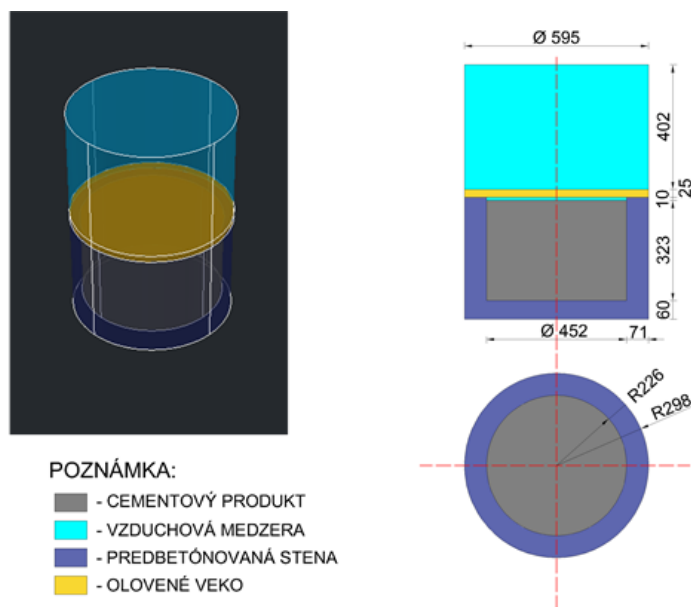
Na výpočet príkonu efektívnej dávky bol použitý bodový detektor (F5 tally), ktorý hľadá riešenie Boltzmannovej transportnej rovnice popisujúcej správanie nenabitých častíc alebo elektromagnetického žiarenia. Bodový detektor poskytuje deterministický odhad fluencie v bode s rozmerom cm^{-2} . Príspevok do bodového detektora je vytvorený pri každej udalosti – vznik zdrojovej častice a kolízia v prostredí – podľa vzťahu (4),

$$F5 = w \frac{p(\mu)}{2\pi R^2} e^{-\int_0^R -\Sigma_t(s)ds} \quad (4)$$

kde $e^{-\int_0^R -\Sigma_t(s)ds}$ je celkové zoslabenie medzi bodom, kde sa odohrala nejaká udalosť a bodovým detektorom, $p(\mu)$ je pravdepodobnosť, že sa častica rozptýli v smere bodového detektora namiesto smeru, ktorý bol určený metódou Monte Carlo, R zodpovedá vzdialenosti bodu, kde nastala udalosť a bodového detektora a w je váha častice. Z uvedeného vyplýva, že každý príspevok do bodového detektora je daný výpočtom, ktorý predpokladá, že sa častica s určitou pravdepodobnosťou dostane do bodového detektora. Vo výpočte bola použitá bodová energetická závislosť konverzných koeficientov na výpočet efektívnej dávky z publikácie ICRP 60. [5] Mnohokrát je nutné, čo je i situácia výpočtov v tejto práci, využiť metódy znižovania rozptylu (z anj. Variance reduction), ktoré pri správnom použití prispievajú k dostatočnej presnosti výsledku, úspešnému splneniu štatistických testov a skráteniu výpočtového času. Použité boli metódy geometrického delenia (z anj. cell splitting), váhových okien (z anj. Weight windows) a exponenciálna transformácia. [6]

Charakteristika modelov vo výpočtových kódach

Zvolené geometrie boli bodový zdroj – tienenie – bodový detektor a predbetónovaný MEVA sud s cementovým produktom – tienenie – bodový detektor. V prvej geometrii sa nachádza bodový zdroj s emitanciou do celého priestoru a v okolí je vzduch. V druhej geometrii sa nachádza MEVA sud o objeme 200 litrov, čo je najčastejšie používaný obalový súbor na skladovanie a ukladanie rádioaktívneho odpadu (RAO) pri vyradovaní jadrových zariadení na Slovensku. V dolnej časti plášťa je MEVA sud vybetónovaný. Vo vybetónovanej časti je naliata cementová zálievka, ktorá je aj rádioaktívnym zdrojom a na vrchu vybetónovanej časti sa nachádza olovené veko. V takto modifikovanom MEVA sude slúži vybetónovaná časť ako tienenie pri vyšších aktivitách RAO. Na **Obr. 1** sa nachádza ilustrácia a schéma, kde rozmery (v jednotkách mm) korešpondujú s rozmermi modelov v jednotlivých výpočtových kódach.



Obr. 1 Ilustrácia a schéma predbetónovaného MEVA sudu s cementovým produktom.

V oboch geometriách je použitý ako zdroj ^{137}Cs s aktivitou 1 GBq. Pred zdroj je postupne umiestňovaných 11 typov tienenia s rôznymi hrúbkami a rôznym materiálovým usporiadaním. Tienenie má 1,2 m výšku a 2 m šírku. Tienenie sa vždy nachádza medzi

zdrojom a bodom výpočtu príkonu efektívnej dávky. Body výpočtu príkonu efektívnej dávky sú vo vzdialenostiach od zdroja: 2 cm (iba v prípade výpočtu bez tienenia), 52 cm, 102 cm, 202 cm a nachádzajú sa v polovičnej výške geometrie zdroja. V **Tab. 1** sa nachádzajú informácie o materiálovom zložení jednotlivých častí geometrií.

Tab. 1 Prehľad častí geometrií a ich materiálov, ktoré boli použité pri výpočte PED.

súčasť		materiál	ρ (g.cm ⁻³)
tienenie		Olovo - Pb	11.34
		Železo - Fe	7.8
predbetónovaný sud s cementovým produktom	Predbetónovaná stena	Obyčajný betón ¹	2.35
	olovené veko	Olovo - Pb	11.34
	vzduchová medzera	suchý vzduch ²	0.0013
	cementový produkt	Portlandský betón ³	1.8

Prvkové zloženie materiálov sa týka iba výpočtov v MCNP:

1 – prvkové zloženie obyčajného betónu: H (2,21%), C (0,25%), O (57,5%), Na (1,52%), Mg (0,13%), Al (2%), Si (30,46%), K (1%), Ca (4,3%), Fe (0,64%)

2 – prvkové zloženie suchého vzduchu: C (0,01%), N (75,53%), O (23,18%), Ar (1,28%)

3 – prvkové zloženie Portlandského betónu: H (16,88%), C (0,14%), O (56,25%), Na (1,18%), Mg (0,14%), Al (2,13%), Si (20,41%), K (0,57%), Ca (1,87%), Fe (0,43%)

Vyhodnotenie a analýza výsledkov

Porovnanie výsledkov získaných výpočtom geometrií pomocou jednotlivých výpočtových kódov - MCNP5, Visiplan, Mercurad a Microshield, je uskutočnené formou percentuálnej odchýlky od referenčného výpočtu. Výpočet PED kódom MCNP je uvažovaný ako referenčný, pretože bol mnohokrát medzinárodne validovaný s meraním. Výsledky sú porovnávané aj s použitím rôznych vzrastových faktorov pri výpočtoch pomocou „point - kernel“ metódy. Na obr. 2 a obr 3 sa nachádza porovnanie percentuálnych odchýlok pri použití jednotlivých výpočtových prostriedkov, prípadne vzrastových faktorov od výpočtu pomocou MCNP5 pri použití rôznych typov a kombinácií tienení.

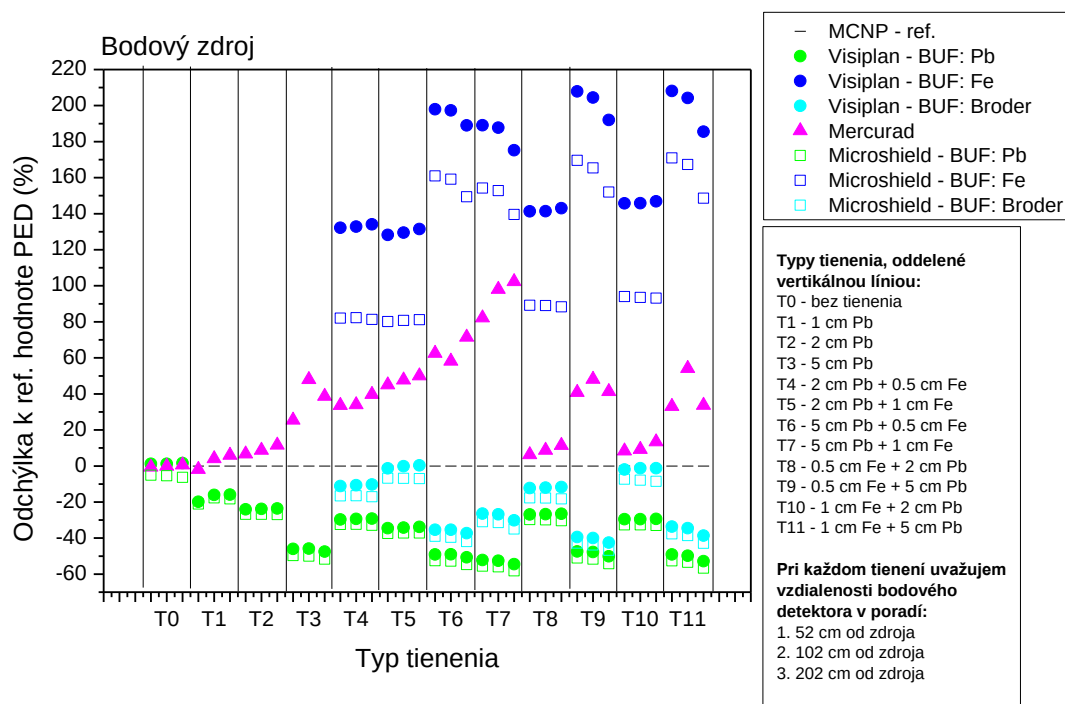
V prípade bodového zdroja, čo je najjednoduchšia z pomedzi počítaných geometrií, sa ukazuje, že použitie Broderovho vzťahu na výpočet vzrastového faktoru pri viacvrstvových tieneniach je dobrá voľba na spresnenie výsledku výpočtu.

Výsledky získané pomocou Mercuradu sú viac podobné výsledkom získaným Visiplanom a Microshieldom s použitím Broderovho vzťahu na výpočet vzrastového faktoru. Vysvetlením môže byť, že Mercurad používa pre odhad BUF viacvrstvových tienení vlastný postup založený na modelovaní neurónovej siete.

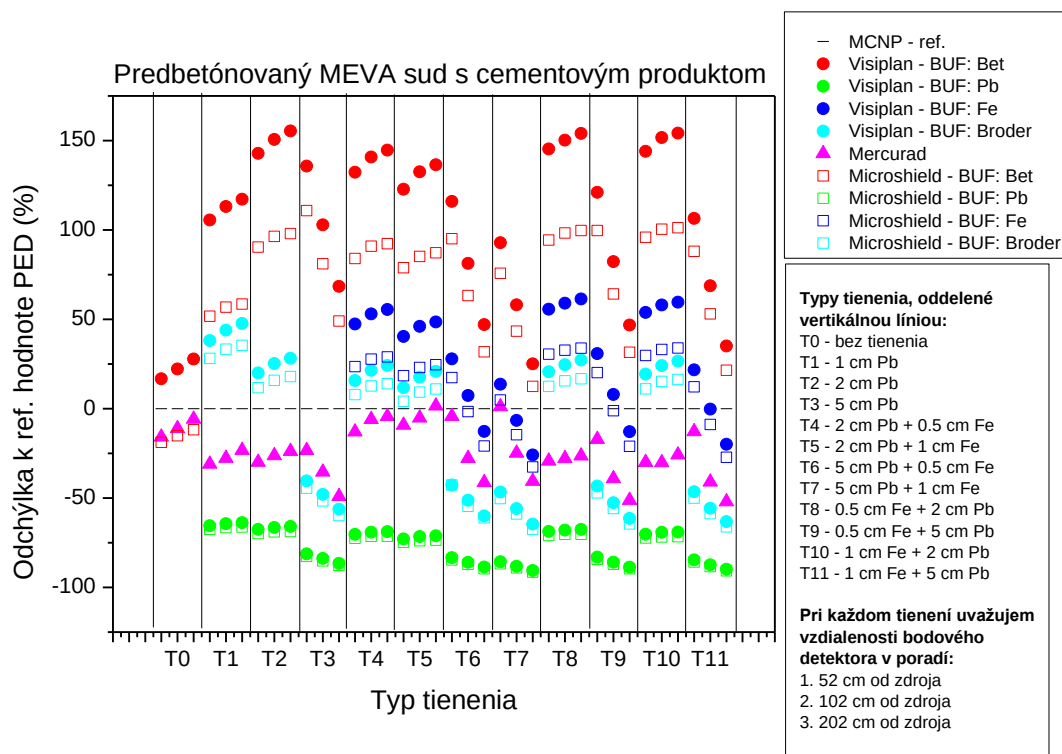
Pri každej geometrii v predchádzajúcich obrázkoch je jednoznačne vidieť, že v prípade výpočtov pomocou Visiplanu a Microshieldu sú systematické záporné odchýlky pri použití vzrastového faktoru pre olovo a systematické kladné odchýlky pri použití vzrastového faktoru pre železo (pri prvej geometrii) / betón (pri druhej geometrii) . Sú to dva extrémne prípady, kde olovo má príliš malý a železo / betón príliš veľký vzrastový faktor na to, aby sa výsledok priblížil k výpočtu pomocou MCNP, vzhľadom na vybrané geometrie, kde sa nachádzajú aj iné materiály, ktoré ovplyvňujú celkový vzrastový faktor.

Spôsob výpočtu Microshieldu a Visiplanu sú takmer identické, čo potvrdzujú aj dáta na obrázkoch vyššie. Microshield by mal byť presnejší z pohľadu určovania vzrastových faktorov pre jeden vybraný materiál, konverzných koeficientov a lineárnych súčiniteľov zoslabenia v závislosti od energie, kde Microshield, na rozdiel od Visiplanu hodnoty

v závislosti od energie získava interpoláciou, zatiaľ čo Visiplan používa hodnoty parametrov priamo pre danú energetickú skupinu.



Obr. 2 Porovnanie výpočtov pre geometriu s bodovým žiaričom.



Obr. 3 Porovnanie výpočtov pre geometriu s predbetónovaným MEVA sudom.

Záver

Všeobecne sa z výsledkov výpočtov nedá jednoznačne určiť, ktorý z výpočtových kódov použitých v tejto práci je najvhodnejší pre výpočet príkonu efektívnej dávky. Deterministické výpočtové prostriedky, založené na integrácii bodových príspevkov (point-kernel metódy), nie sú určené na presný výpočet príkonu efektívnej dávky, čo odzrkadľuje aj vyhodnotenie v predchádzajúcej kapitole. Predovšetkým sú to nástroje na optimalizáciu radiačnej ochrany. Avšak pri riešení simplicítnych úloh, kde stačí používateľovi odhad výsledku, ktorý môže byť pokojne nadhodnotený (alebo podhodnotený) aj o desiatky percent, sú deterministické výpočtové prostriedky s dobre zvoleným vzrastovým faktorom veľmi príhodné, vďaka ich relatívne jednoduchému spôsobu používania a krátkemu výpočtovému času na rozdiel od Monte Carlo metód.

Rozdiely medzi výpočtami deterministickým prostriedkom a Monte Carlo je spôsobený najmä nepresným vzrastovým faktorom. Pri viacvrstvových tieneniach, resp. geometriách, kde sa nachádza viac významných materiálov z pohľadu interakcie žiarenia, má užívateľ niekoľko možností, zvoliť vzrastový faktor

- konzervatívne podľa najviac rozptyľujúceho tieniaceho materiálu,
- najvýznamnejšieho materiálu z hľadiska počtu stredných voľných dráh,
- alebo použiť jeden z mnohých vzťahov na výpočet vzrastového faktoru pre viacvrstvové materiály.

Určiť najvýznamnejší materiál v geometrii môže byť pri zložitejších geometriách problematické. V takých prípadoch sa ukazuje, že voľba jedného zo vzťahov na výpočet BUF pre viacvrstvové tienenie môže byť správny krok pre účely spresnenia výsledku výpočtu. V tejto práci bol použitý Broder-ov vzťah, ktorý je používateľsky jednoduchý, avšak má svoje obmedzenia opisované vyššie v kap. 0. Z tohto dôvodu by bolo opodstatnené skúsiť využiť aj iný vzťah na výpočet BUF pre viacvrstvové materiály, napr. Harima – Nishiwaki [4], alebo vzťah sformulovaný Lin and Jiang – om [7].

V prípadoch, kedy je geometria komplexnejšia, alebo je požadovaná vysoká presnosť výsledku, je nevyhnutné využiť výpočtový kód založený na metóde Monte Carlo, napr. MCNP. Avšak treba mať na pamäti, že Monte Carlo je používateľsky náročnejšie, neraz náročné aj z hľadiska výpočtového času.

Použitá literatúra

- [1] STUDIECENTRUM VOOR KERNENERGIE. Visiplan 4.0 3D ALARA planning tool Users Manual, Technical Reference Manual.
- [2] VERMEERSCH, F., Dose Assessment and ALARA calculations with the VISIPLAN 3D ALARA planning tool., De Boeretang: 2005
- [3] VERMEERSCH, F., Visiplan 4.0 3D ALARA planning tool – Calculation Method and Validation Test, De Boeretang, 2004
- [4] STEVENS, P. N., TRUBEY, D. K. Chapter 3. Methods for Calculating Neutron and Gamma-Ray Attenuation in Weapons Radiation Shielding Handbook. Washington, D.C.: Oak Ridge National Laboratory, March 1968
- [5] The International Commission on Radiological Protection. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection 60. Pergamon Press, 1990.
- [6] X-5 Monte Carlo Team, MCNP – A General Monte Carlo N – Particle Transport Code, Version 5 Volume 1: Overview and Theory. USA: Los Alamos National Laboratory, April 24, 2003
- [7] LIN, U., JIANG, S., A dedicated empirical formula for γ -ray buildup factors for a point isotropic source in stratified shields. China: National Tsing Hua University, Department of Engineering and Engineering Physics, 1995

VPLYV IÓNOV Cu NA NANOKRYŠTALICKÚ ŠTRUKTÚRU

Dominika Holková¹, Jozef Sitek¹, Patrik Novák¹

¹*Slovenská technická univerzita v Bratislave, FEL, ÚJFI, Ilkovičova 3, 812 19, Bratislava*

dominika.holkova@stuba.sk

Abstrakt

Nanokryštalické zliatiny $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15})_{95}\text{P}_4$ Cu_1 , $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15})_{95}\text{P}_4$, $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5)_{97}\text{P}_3$, ktoré tvoria základ nanometu boli vystavené ožarovaniu. Na oboch formách amorfných a nanokryštalických zliatin, bola vykonaná implantácia iónov Cu o energii 2 MeV a dávke 10^{16} at/cm². V oboch prípadoch bola pozorovaná zmena magnetickej mikroštruktúry, ktorá pozostávala v zmene smeru orientácie magnetického vektora vyjadreného A_{23} parametrom. Sledovaná bola zmena objemovej frakcie a pomer kryštalickej a amorfnej zložky. Všetky merania boli vykonané pomocou Mössbauerovej spektrometrie. Štrukturálne zmeny boli zistené pomocou röntgenovej difrakcie, ktorá bola zvolená ako kontrolná metóda. Nanokryštalické zliatiny boli modifikované žiahaním. Implantácia iónov Cu bola nasimulovaná pomocou programu SRIM. Pomocou simulácie bola zistená hĺbka implantácie iónov Cu a ich množstvo. Povrchové zmeny po implantácii boli zaznamenané pomocou AFM.

Kľúčové slová: nanokryštalické zliatiny, implantácia, ióny Cu, elektróny, spektrum, Mössbauerova spektrometria

Úvod

Nanokryštalické materiály majú širokú škálu aplikačných možností. Dané materiály sú zaujímavé vďaka svojej kompozícii ale aj ultra jemnej štruktúre a rôznemu chemickému zloženiu. Pozoruhodné je tiež ich viac fázové zloženie, materiál totiž pozostáva z kryštalickej, amorfnej fázy a rozhrania medzi nimi nazývaného interface [1]. Z hľadiska zloženia je známych niekoľko typov nanokryštalických zliatin ako FINEMENT, HITPERM NANOPERM-enového typu, ktoré predstavujú excelentné magneticky mäkké vlastnosti. V princípe novým druhom nanokryštalického materiálu je NANOMET, ktorý predstavuje novú chemickú kompozíciu a podiel zastúpenia jednotlivých prvkov. Nanokryštalické materiály typu NANOMET boli vybrané pre štúdium externých faktorov, ako je ožarovanie rôznym typom častíc a ich vplyv na štruktúru a magnetické vlastnosti [2]. Jednotlivé fyzikálne vlastnosti môžu byť viac či menej ovplyvnené radiačným žiarením častíc rôzneho typu. Napríklad ožarovanie neutrónmi vedie k vytvoreniu celej novej fázy a zmene orientácie magnetických momentov [2]. Efekt ožarovania iným druhom častíc o rôznej dávke povedie k štrukturálnym zmenám pozostávajúcich z výmeny atómov medzi kryštalickou a amorfnou zlatinou [3]. Naša práca je zameraná na štúdium štrukturálnych zmien v amorfných a nanokryštalických zlatinách vplyvom ožarovania elektrónmi a implantáciou Cu iónov [3]. Na takúto identifikáciu je vhodná metóda Mössbauerovej spektrometrie [4], ktorá má široké uplatnenie práve vďaka svojim výhodám ako sú nedeštruktívnosť vzorky, vysoká selektivita, štrukturálna senzitivita, atď. [5]. Mössbauerova spektrometria je založená na jadrovej

rezonančnej fluorescencii pri zanedbateľnej energii spätného odrazu jadra spojeného s prijatím alebo odovzdaním γ -fotónu [5]. V prípade ^{57}Fe Mössbauerovej spektrometrie sa využíva energia γ -fotónov 14,413 keV, ktorá sa získava z rádioaktívneho rozpadu ^{57}Co [5].

Ako kontrolná metóda bola zvolená röntgenová difrakcia. Z difrakčného záznamu boli zistené jednotlivé percentuálne zastúpenia amorfnej a kryštalickej fázy. Množstvo naimplantovanej Cu a tiež hrúbka, do akej Cu prenikla, boli nasimulované pomocou simulačného programu SRIM [3]. Vďaka simulácii je jasné, že keď o energii 2 MeV a dávke 10^{16} at/cm² je naimplantovaná viac menej na povrchu a v nízkej hĺbke, čo potvrdili aj povrchové merania získané AFM meraniami. Zmenu v objemovej frakcii, ktorá sa prejaví v štruktúre a prerozdelení atómov medzi kryštalickou a amorfnou zložku sme podporili vhodným žihaním [1]. Termálne žihanie amorfnej zliatiny povedie k vytvoreniu nanozliatiny, ktorá obsahuje isté množstvo kvázikryštáľov. Žihanie v kombinácii s vhodným ožarovaním povedie k vytvoreniu novej fázy [9].

Materiál a metódy

Vzorky amorfných zliatin boli pripravené na fyzikálnom ústave SAV metódou prietokového tavenia, hrúbka jednotlivých vzoriek bola 25 μm s chemickou kompozíciou $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15})_{95}\text{P}_4\text{Cu}_1$, $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15})_{95}\text{P}_4$, $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5)_{97}\text{P}_3$. Termálnym žihaním amorfných prekursorov pri teplote 540 °C po dobu jednej hodiny dostaneme nanokryštalické zliatiny [7]. Ožarovanie elektrónmi bolo vykonané na lineárnom urýchl'ovači na Slovenskej zdravotníckej univerzite v Trenčíne. Dávka bola stanovená na 4 MGy a energia elektrónov bola 5 MeV.

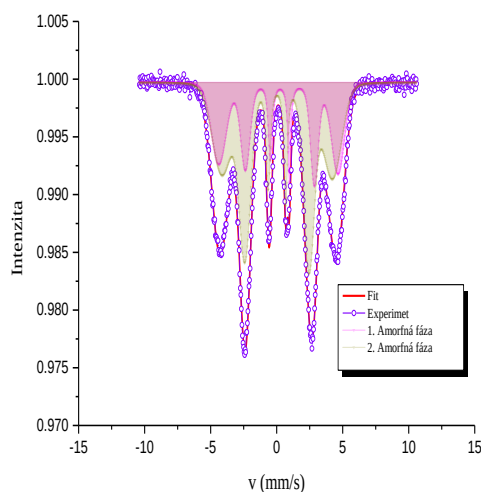
Implantácia iónov medi do vzorky bola vykonaná na urýchl'ovači Materiálovo-technologickej fakulty STU, ktorá sídli v Trnave. Implantácia iónov Cu sa týkala amorfných aj nanokryštalických zliatin. Energia Cu iónov bola stanovená na 2 MeV a dávka na 10^{16} at/cm². Termálne žihanie, ktoré bolo určené na modifikáciu vzoriek bolo vykonané na FEI STU, trvalo 30 minút a teplota žiňania bola stanovená na 400 °C [5]. Všetky Mössbauerove spektrá boli merané pri izbovej teplote s použitím Mössbauerovho spektrometra s Co^{57} (Rh) zdrojom v transmisnej geometrii. Spektrometer bol kalibrovaný použitím štandardu α Fe pri izbovej teplote [6]. Každá vzorka bola meraná približnou početnosťou 5 miliónov pulzov na kanál. Všetky Mössbauerovské spektrá boli vyhodnotené pomocou programu CONFIT [5]. Röntgenové spektrá boli merané Diffractometer D8 Advance Brucker s kobaltovou lampou. Röntgenové parametre boli merané pri štandardnej geometrii.

Atómový silový mikroskop (AFM) bol využitý na meranie povrchových vlastností a morfológie povrchu vzorky pred implantáciou aj po implantácii Cu. Na meranie bol zvolený kontaktný mód.

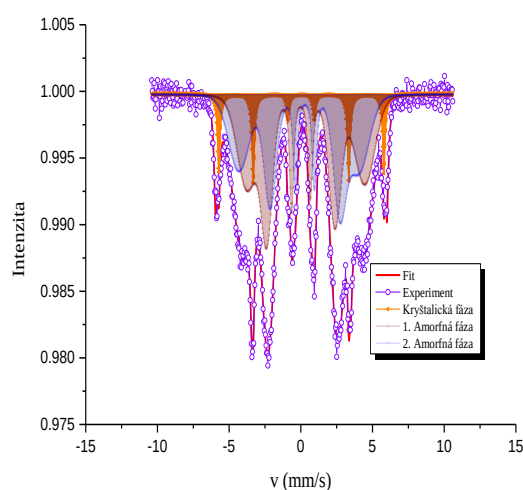
Na analýzu železa bola použitá metóda Mössbauerovej spektrometrie s využitím izotopu ^{57}Fe . Všetky experimenty boli vykonané v transmisnej geometrii pri izbovej teplote (~ 300 K) a pri teplote kvapalného hélia (4,2 K) [5]. Na meranie bol použitý konvenčný spektrometer s konštantným zrýchlením a zdrojom γ -žiarenia ^{57}Co zabudovanom v ródiovej matici. Získané spektrálne parametre ako izomérny posun, kvadrupólové štiepenie, hyperjemné magnetické pole a šírka čiary boli vyhodnocované pomocou programu CONFIT [6].

Výsledky a diskusia

Mössbauerove spektrá všetkých vzoriek meraných pri izbovej teplote, boli vyhodnotené fitovacím modelom pozostávajúcim z dvoch zložiek [6]. Prvá pozostávajúca z úzkych čiar reprezentuje množstvo nanokryštalických zŕn a druhá skupina predstavuje amorfný zbytok. Rozloženie Mössbaueroveho spektra je znázornené na Obr. 3. Vzorka ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$) $_{95}\text{P}_4\text{Cu}_1$, ktorá mala amorfný charakter (Obr. 1.) reprezentujúci dve amorfné zložky [7] (Ah = amorfná zložka s vysokým poľom, Al = amorfná zložka s nízkym poľom) a to Ah = 36,4 % Al = 63,6 % bola vystavená žihaniu vo vákuu po dobu 30 minút pri teplote 400 °C. Žihanie viedlo k vytvoreniu 16 % kryštalickej fázy a k preusporiadaniu medzi časťami amorfného zbytku a to nasledovne: Ah = 39 % a Al = 44,8 % [2]. Na Obr. 2. je viditeľná kryštalická fáza reprezentovaná úzkymi čiarami sextetu a amorfný zbytok v podobe distribučnej funkcie [8].

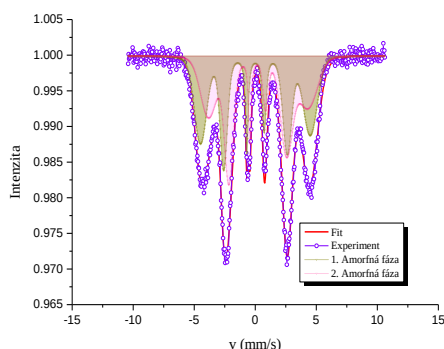


Obr. 1 Vzorka ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$) $_{95}\text{P}_4\text{Cu}_1$ Amorfná

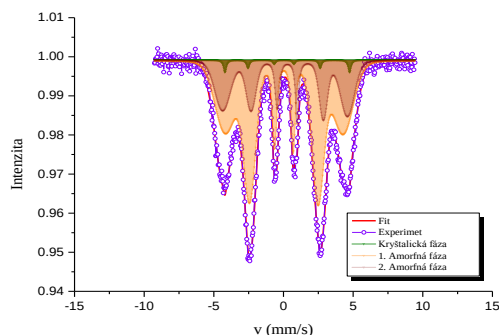


Obr. 2 Vzorka ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$) $_{95}\text{P}_4\text{Cu}_1$ NANO

Do vzorky ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$) $_{95}\text{P}_4$, ktorá má amorfný charakter a je zložená z Al = 51%, Ah = 49 % boli implantované ióny Cu o energii 2 Mev a dávka bola stanovená na 10^{16} at/cm². Implantácia iónov Cu nemala výrazný vplyv na fázové zloženie, preskupenie a usporiadanie častíc alebo vytvorenie novej fázy. Jej vplyvom vznikla nová 4 % kryštalická fáza, čo je v rámci chyby merania [8]. Amorfný zbytok bol rozdistribuovaný medzi nízke hyperjemné pole (Al) a hyperjemné vysoké (Ah) pole zložený z Al = 67 %, Ah = 30 %, pričom po implantácii pozorujeme nárast v Al o 16 % a pokles v Ah o 19 % práve vplyvom implantácie Cu. Spektrá sú uvedené na Obr. 3. a Obr. 4. [8].

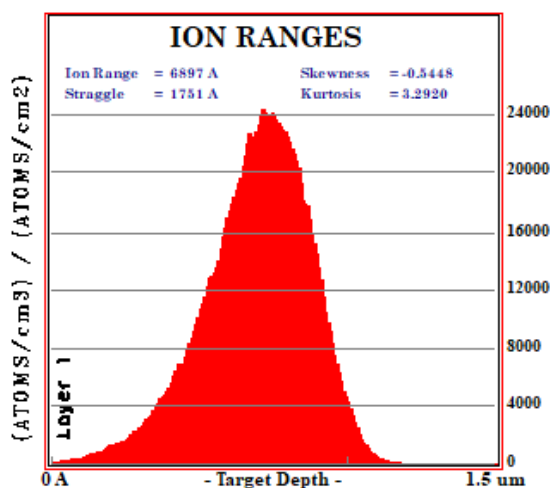


Obr.3 ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$) $_{95}\text{P}_4$ amorfná vzorka

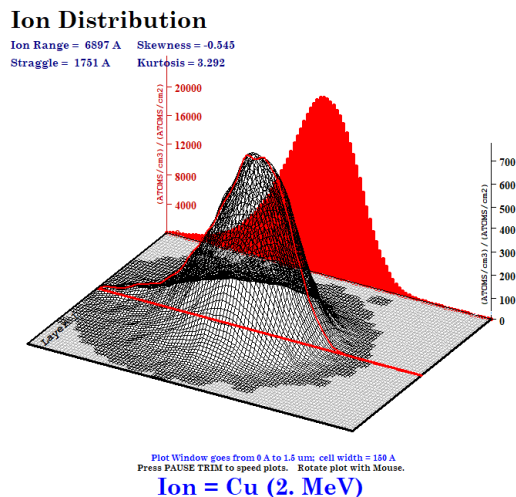


Obr.4 ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$) $_{95}\text{P}_4$ implantovaná Cu

Vzorka ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$) $_{95}\text{P}_3$ s nižším obsahom fosforu vykazovala rovnaké správanie po implantácii Cu a tiež rovnakú zmenu v parametroch ako vzorka ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$) $_{95}\text{P}_4$. Množstvo fosforu nemá vplyv na celkovú štruktúru, keď je v rámci jedného percenta [7]. Pre potvrdenie našich experimentálnych výsledkov sme vytvorili simuláciu v Software SRIM 2013 Professional, ktorej výpočet pojednáva o distribúcii implantovaných iónov Cu vo vzorke na Obr. 6. Zároveň zobrazuje hĺbku implantácie Cu do vzorky ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$) $_{95}\text{P}_3$ a jej celkové množstvo zachytené v štruktúre vzorky. Simulácia na Obr. 5. ukazuje, že keď bola implantovaná do hĺbky 1,4 μm pričom vzorka bola hrúbky 25 μm , čo znamená, že všetka implantovaná med' bola zachytená v štruktúre vzorky na jej povrchu. Preto aj Mössbauerova spektrometria zaznamenala štrukturálnu zmenu len v rámci 4 % [9], implantácia bola iba na povrchu vzorky. Množstvo medi po implantácii bolo podľa simulácie stanovené na $\text{Cu } 24 \times 10^{19} \text{ atóm/cm}^3$ [5].

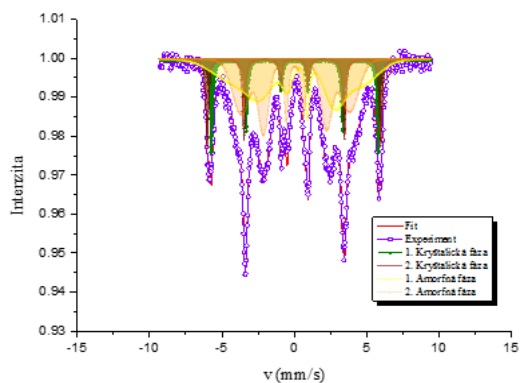


Obr. 5 Simulácia hĺbky implantácie Cu

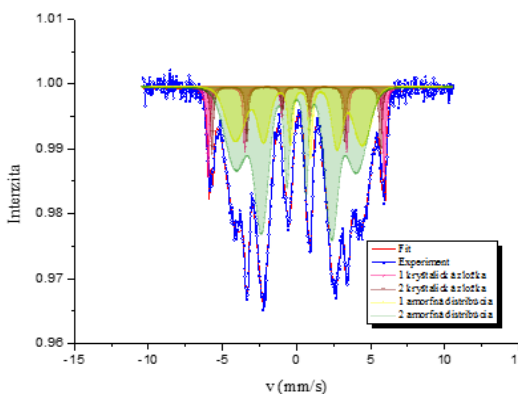


Obr.6 Simulácia distribúcie iónov Cu

Vzorka $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15})_{95}\text{P}_4$ amorfná, bola vyžihaná vo vákuu pri teplote $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 minút. Vplyvom žihania sa vytvorila nová kryštalická fáza s obsahom 28 % a amorfná zložka sa rozdelila medzi $A_h = 36\%$ a $A_l = 36\%$ [8]. Taktiež sme vyžihali vo vákuu pri teplote $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 minút vzorku $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15})_{95}\text{P}_4$, ktorá je rovnaká ako jej amorfný stav, len bola do nej implantovaná Cu [5]. Mössbauerove spektrum ukázalo prítomnosť novej kryštalickej fázy reprezentovanej úzkymi čiarami v obsahu 20 % a amorfný zbytok rozdelený medzi $A_h = 26\%$ a $A_l = 54\%$. Spektrá po sú na Obr. 7. a Obr. 8. [6].



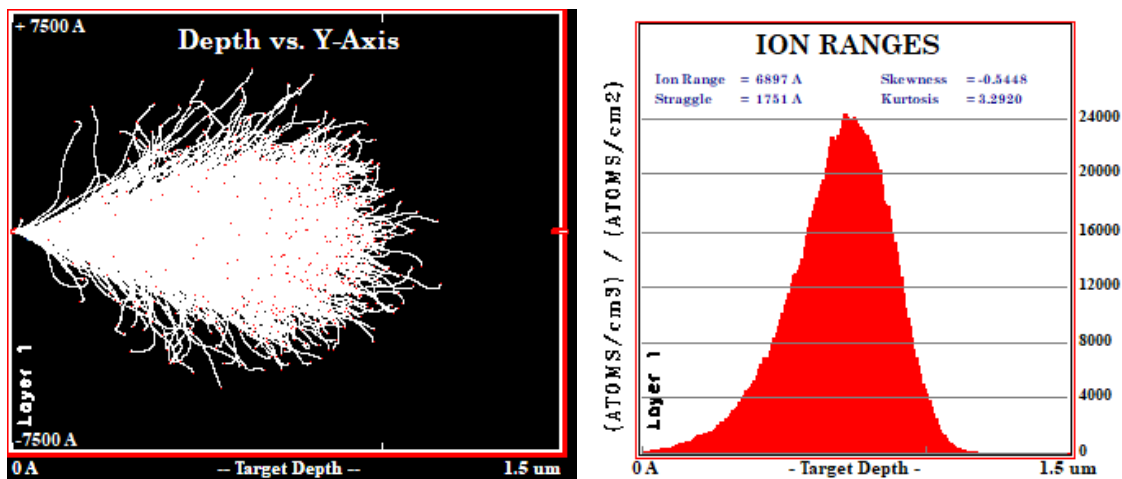
Obr.7 Vzorka $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15})_{95}\text{P}_4$ amorfná žihaná



Obr.8 Vzorka $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15})_{95}\text{P}_4$ impl. Cu žihaná

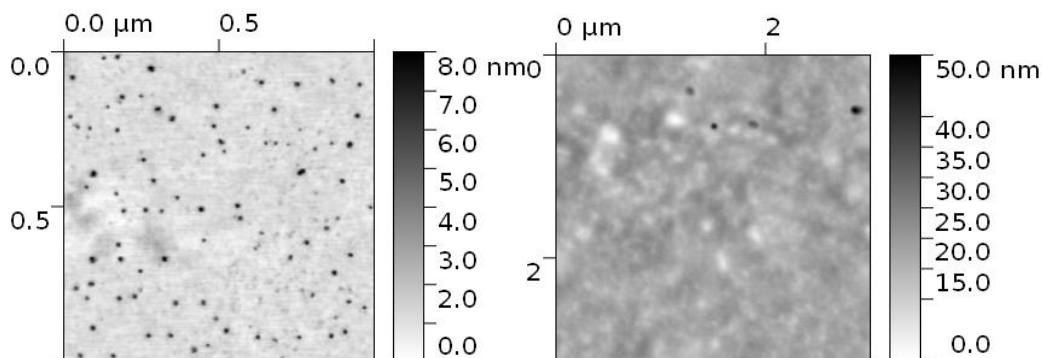
Pôvodná vzorka $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15})_{95}\text{P}_4 \text{ Cu}_1$ bola pripravená na SAV na Fyzikálnom ústave. Po vyžihaní obsahovala 18 % kryštalickej zložky [2]. Vzali sme amorfný prekursor $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15})_{95}\text{P}_4$, čo je tá istá vzorka, len bez medi. Následne sme do vzorky implantovali ióny Cu. Vzorku $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15})_{95}\text{P}_4$ s implantovanou Cu sme vyžihali rovnakým spôsobom a zmerali obsah kryštalickej zložky, ktorý bol 20 % [5]. Pôvodná $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15})_{95}\text{P}_4 \text{ Cu}_1$ mala 18 % a nami pripravená $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15})_{95}\text{P}_4$ s implantovanou Cu 20 % kryštalickej zložky, čo je v rámci chyby merania. Meranie ukazuje, že vhodnou kombináciou žihania a implantácie Cu môžeme získať požadovaný materiál [7]. Vzorka $(\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5)_{97}\text{P}_3$ amorfná, do ktorej bol pridaný kremík a odobratý, bór bola rovnako vystavená implantácii Cu iónov o energii 2 MeV a dávka bola stanovená na 10^{16} at/cm^2 . Samotná implantácia medi do vzorky nespôsobila [1] vytvorenie novej kryštalickej fázy a jednotlivé objemové fázy sa výrazne neodlišujú od amorfnej neimplantovanej vzorky [9].

Med' nám ostáva naimplantovaná na povrchu vzorky, čo nám potvrdila aj simulácia pomocou Software SRIM 2013 Professional. Tá stanovila hĺbku na $1,4\text{ }\mu\text{m}$, pričom vzorka bola hrúbky $25\text{ }\mu\text{m}$. Množstvo medi po implantácii bolo podľa simulácie stanovené na $\text{Cu } 24 \times 10^{19} \text{ atóm Cu/cm}^3$. To je rovnaký výsledok ako v predošlej simulácii, pričom kremík obsiahnutý vo vzorke neovplyvňuje implantáciu medi [3]. Výsledok simulácie je uvedený na Obr 9 a Obr. 10.

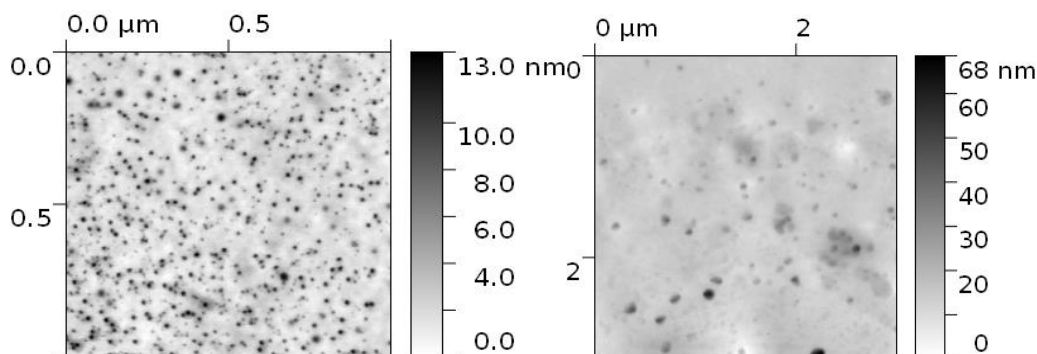


Obr. 9 ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5$) $_{97}\text{P}_3$ simulácia hĺbka imp. Cu **Obr. 10** ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5$) $_{97}\text{P}_3$ simulácia množstva Cu

Simuláciu sme si potvrdili meraním vzorky ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5$) $_{97}\text{P}_3$ na AFM. Atómový silový mikroskop (AFM) bol využitý na meranie povrchových vlastností a morfológie povrchu vzorky pred implantáciou na Obr. 11A a 11B. aj po implantácii Cu na Obr. 12A a 12B. Na meranie bol zvolený kontaktný mód. Je viditeľné, že med' sa vyskytuje len na lesklej strane, ktorá bola vystavená implantácii iónov Cu [8].



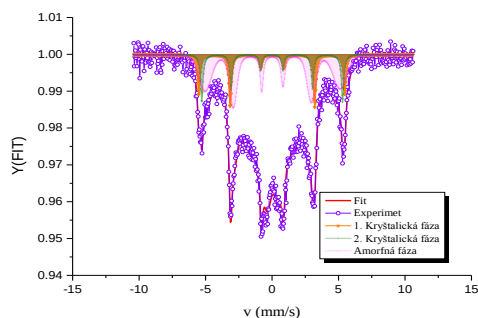
Obr. 11A lesklá strana pred implantáciou C **Obr. 11B** matná strana pred implantáciou Cu



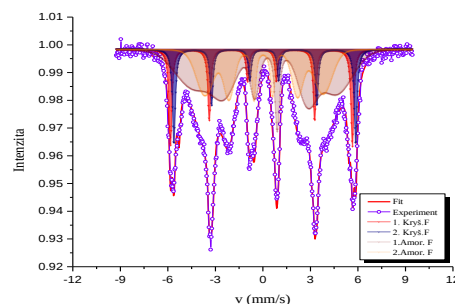
Obr. 12A lesklá strana po implantácii Cu **Obr. 12B** matná strana po implantácii Cu

Na zadnej strane sú viditeľné len poruchy nečistoty a morfológia vzorky. Amorfnú vzorku ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5$) $_{97}\text{P}_3$, do ktorej bola implantovaná Cu sme následne vyžili pri teplote 400°C po dobu 30 minút (Obr. 13). Vplyvom žihania došlo k rozdistributionu iónov medi, ktoré boli do vzorky implantované [2] a k vytvoreniu novej kryštalickej fázy, ktorej

percentuálny podiel bol 18 %. Zložky obsiahnuté v amorfnom zbytku taktiež zmenili svoje percentuálne zastúpenie a to nasledovne: pred žiňaním zložka Al = 61,7 %, a Ah = 38,3 % a po žiňaní: Al = 46,3 %, Ah = 35,7 %. Je viditeľné, že amorfná fáza s nízkym poľom percentuálne poklesla na úkor [8] vytvorenia novej kryštalickej fázy. Amorfnú vzorku ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5$) $_{97}\text{P}_3$ bez implantácie Cu sme kontrolne vyžihali pri teplote 400 °C 30 minút, vid'. Obr. 14. Vplyvom žiňania nastalo vytvorenie novej kryštalickej fázy v percentuálnom obsahu 31,9 % [9].

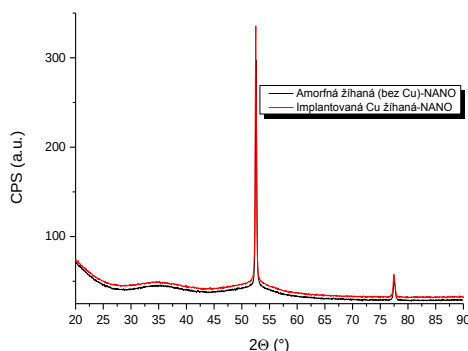


Obr. 13 amorfná($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5$) $_{97}\text{P}_3$ impl. Cu žiňaná

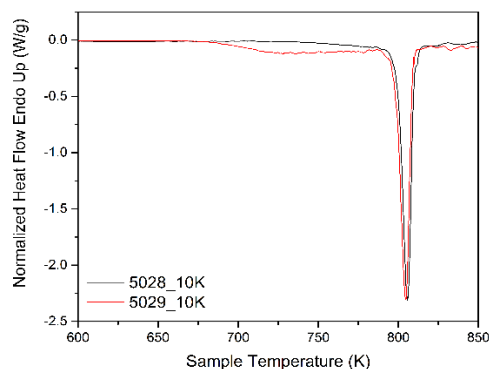


Obr. 14 amorfná($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5$) $_{97}\text{P}_3$ žiňaná

Ako kontrolné meranie bola použitá röntgenová difrakcia. Difrakčný záznam vzorky (Obr. 15.) ukazuje percentuálne zastúpenie kryštalickej fázy nasledovne: amorfná žiňaná NANO ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5$) $_{97}\text{P}_3$ 32 % a vzorky implantovaná Cu žiňaná ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5$) $_{97}\text{P}_3$ 37 % [7]. Na preskúmanie kryštalizácie, bola zvolená analýza DSC, ktorá ukazuje, že vplyvom implantácie Cu iónov [10] sa vytvára nová kryštalizačná teplota. Porovnanie predošlej kryštalizačnej teploty (čierna) s novou kryštalizačnou teplotou po implantácii (červená) je viditeľné na Obr. 16.



Obr. 15 Difrakčný záznam($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5$) $_{97}\text{P}_3$



Obr. 16 Analýza DSC vzorky amorfná žiňaná NANO ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5$) $_{97}\text{P}_3$ a vzorky implantovaná Cu žiňaná ($\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{10}\text{Si}_5$) $_{97}\text{P}_3$

Záver

Modifikácia materiálov pomocou implantácie Cu iónov je účinná, ak sa kombinuje so žiňaním a vedie k vytvoreniu novej kryštalickej fázy. Aplikácia – vhodná kombinácia žiňania a ožarovania vedie k technológii na prípravu materiálov podľa požadovaných kritérií.

Použitá literatúra

- [1] F. P. Shimansky, R. Gerling and R. Wagner, *Mat. Sci. Eng.* 1997, **97**, 173
- [2] J Degmova, Ph.D. Thesis, Slovak University of Technology, Bratislava, 2001
- [3] M. Miglierini, A Lančok, M. Pavlovič, *The Physics of Metals and Metallography* 2010, **109 (5)**, 469-474
- [4] Miglierini M. et al. (2012). Iron in Spleen Tissues. AIP Conference Proceeding, vol. 1489, pp. 107-114
- [5] Gütlich P., Bill E., Trautwein A. X. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Fundamentals and Applications. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 2011
- [6] Žák T., Jirásková Y. (2006). CONFIT: Mössbauer spectra fitting program. *Surface and Interface Analysis*, vol. 38, pp 710-714.
- [7] T. Zak, Y. Jiraskova, *Surf. Interface Anal.*, 2006, **38**, 710-714
- [8] J. Degmova, J Sitek and J. M. Greneche, In: *Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors*, Eds. B. Idzikowski, P. Svec, M.Miglierini, Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, (2005)
- [9] J. Sitek, J Dekan, M. Pavlovič, *Acta Physica Polonica A* 2014, **126 (1)**, 84-85
- [10] I. P. Hernandez, C. M. Cruz Incian, A. L. Fabelo, Y. A. Alfonso, *Nucleus*, 2007, No.41, 39-44

MODELOVANIE SORPČNÝCH VLASTNOSTÍ JÓDU A SELÉNU PRE PREDIKCIU MIGRÁCIE ICH DLHOŽIJÚCICH RÁDIONUKLIDOV V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ

Michaela Matulová¹, Marek Bujdoš¹

¹Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského,
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská Republika
matulova22@uniba.sk

Abstrakt

Dlhožijúce rádionuklidy patria medzi potenciálne kontaminanty biosféry. Selén má rádioaktívny izotop ^{79}Se . Potenciál uvoľnenia tohto rádionuklidu z geologických úložísk počas dlhších časových období, napríklad v rámci budúcich klimatických scenárov, je v súčasnosti predmetom výskumu. V našej práci sme skúmali sorpčné vlastnosti goethitu voči dominantným oxidačným stavom seleničitanu a selénanu. Kinetiku sorpcie sme opísali modelmi pseudo - prvého a pseudo - druhého poriadku. Na základe výsledkov sme zistili rovnovážne koncentrácie pre seleničitan prostredníctvom pseudo – prvého poriadku $S_{\text{eq}} = 4,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a prostredníctvom pseudo – druhého poriadku $S_{\text{eq}} = 4,9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a pre selénan pseudo – prvého poriadku $S_{\text{eq}} = 2,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a pseudo - druhého poriadku $S_{\text{eq}} = 2,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Zostrojili sme sorpčné izotermy, na základe ktorých sme vypočítali maximálnu sorpčnú kapacitu. Maximálna sorpčná kapacita sorpcie seleničitanu na syntetický goethit bola $7,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a pre selénan $3,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Rádioaktívny ^{129}I sa do životného prostredia prostredníctvom rádioaktívneho spad v dôsledku testov jadrových zbraní alebo haváriami na jadrových zariadeniach a je kontrolované vypúšťaný počas činnosti jadrových elektrární. Porovnali sme sorpciu dominantných oxidačných stavov jódu na pôdu prostredníctvom modelov Langmuirovej a Freundlichovej izotermy. Maximálna sorpčná kapacita pre sorpciu jodidu na pôdu bola $14,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a pre jodičnan $45,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Úvod

Dlhožijúce štiepne produkty ako napríklad ^{129}I , ^{99}Tc , ^{135}Cs , ^{93}Zr , ^{126}Sn a ^{107}Pd sú vzhľadom na svoju dlhú dobu polpremeny (viac ako 1.10^5 roka) a možnosť akumulácie, potenciálnym rizikom kontaminácie biosféry. Vznikajú štiepením atómov ^{235}U , ich zdrojom je jadrovo energetická činnosť. Vo veľkej miere vznikajú aj vo vyhoretom jadrovom palive [1]. Rádioaktívny selén sa do životného prostredia môže dostať narušením bariéry hlbinného geologického úložiska. ^{79}Se patrí na základe rozhodnutia Úradu jadrového dozoru SR medzi 19 kritických rádionuklidov v rádioaktívnych odpadoch s povinnosťou deklarovať ich prevádzkovateľmi jadrových zariadení [2]. Selén existuje v prírode v štyroch rôznych oxidačných stavoch. Majú veľmi odlišné chemické správanie. V anorganických zlúčeninách sa vyskytuje v oxidačných stavoch –II, 0, +IV a +VI, pričom prevládajúce sú oxidačné stupne +IV a +VI [3]. Selén je veľmi mobilný v životnom prostredí a môže mať veľký vplyv na zvyšujúcu sa dávku ionizujúceho žiarenia, ak by sa nedostal pri svojej migrácii, do interakcie s mechanizmami, ktoré spomaľujú jeho transport v geosfére. V procese spomalenia migrácie môžu hrať podstatnú úlohu jednotlivé zložky pôd ako napríklad oxohydroxidy železa.

Oxohydroxidy resp. oxidy železa sú všadeprítomné minerály, vyskytujúce sa najmä v prostredí, ktoré je v kontakte s vodou. Medzi ne patria napríklad goethit, hematit a magnetit. Sú známe svojou veľkou sorpčnou kapacitou voči veľkej škále prvkov. Tým pádom hrajú dôležitú úlohu v spomaľovaní migrácie prvkov v životnom prostredí [4].

Rádioaktívny jód vstupuje do životného prostredia prostredníctvom rádioaktívneho spadu v dôsledku testov jadrových zbraní alebo haváriami na jadrových zariadeniach a je kontrolované vypúšťaný počas činnosti jadrových elektrární [5]. Vzhľadom na svoju dlhú dobu polpremeny 1,57.10⁷ rokov sa ¹²⁹I považuje za strategicky dôležitý pre posúdenie bezpečnosti zneškodňovania podzemných rádioaktívnych odpadov. Na posúdenie dlhodobej stability ukladaných rádioaktívnych odpadov je potrebné objasniť sorpciu jódu na geologických materiáloch [6,7]. Jód sa vyznačuje mobilitou v pôdach, kde podlieha fyzikálnym a chemickým procesom, ktoré ovplyvňujú jeho vlastnosti a mobilitu. V životnom prostredí je jeho dominantnou formou I⁻, ktorý sa v oxidačných podmienkach mení na IO₃⁻ [8,9].

Cieľom práce bolo preto zistiť sorpčné vlastnosti goethitu pre seleničitan a selénan, resp. pôdy pre jodid a jodičnan, aplikáciou modelov pseudo - prvého a pseudo - druhého poriadku a sorpčných izoteriem. Zistili sme sorpčné vlastnosti pôdy pre jodid a jodičnan aplikáciou modelov Langmuirovej a Freundlichovej izotermy.

Syntéza goethitu a charakterizácia pôdy

Syntetický goethit bol pripravený metódou podľa Böhma [10]. Zmiešali sme 100 ml 1 mol·l⁻¹ roztoku Fe(NO₃)₃·9H₂O spolu s 180 ml 5 mol·l⁻¹ roztoku KOH v 2 l PE fľaši. Následne sme zmes doplnili do 2 l redistilovanou vodou a získanú reakčnú zmes temperovali pri 70 °C po dobu 5 dní a premiešali. Získanú zrazeninu sme oddelili centrifugáciou a supernatant dekantovali. Usadeninu sme premyli redistilovanou H₂O a zrazeninu goethitu opäť oddeľovali centrifugáciou. Tento krok sme opakovali dovtedy, kým hodnota pH supernatantu neklesla pod 5,0 a koncentrácia iónov draslíka pod 0,1 mg·l⁻¹. Nakoniec sme goethit vysušili a homogenizovali v achátovom mlyne. Použitá pôda bola odobraná zo spodného horizontu (50 – 90 cm) z okolia obce Saliby. Patrí medzi hlinité pôdy s obsahom Al 63,8 mg·g⁻¹, Fe 33,6 mg·g⁻¹ a CaCO₃ 28,56 %. Obsah celkového organického uhlíka bol 0,61 % a obsah humínových látok 0,08 %. pH pôdy bolo 8,05.

Kinetika sorpcie

Počiatková koncentrácia seleničitanu a selénanu bola 10⁻² mol·l⁻¹. Navážili sme 250 mg goethitu do sklenenej kadičky s objemom 1 l a pridali sme 50 ml 1 mol·l⁻¹ KNO₃ a destilovanú vodu do celkového objemu suspenzie 495 ml. Sústavu sme homogenizovali na ultrazvuku po dobu 5 minút. Pri laboratórnej teplote sme danú suspenziu neustále miešali. V čase t = 0 sme pridali 5 ml roztok so seleničitanom alebo selénanom. Vo vybraných časoch sme odoberali vzorky, ktoré sme následne podtlakovo filtrovali cez membránový filter (0,4 µm).

Sorpčné izotermy

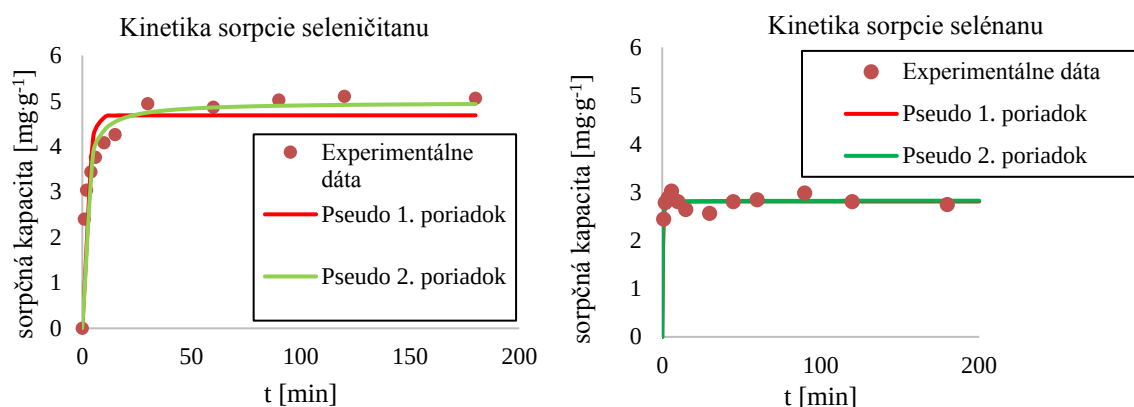
Navážili sme 25 mg goethitu do plastových nádob a pridali rôzne množstvo seleničitanu alebo selénanu so vstupnou koncentráciou 10⁻³ mol·l⁻¹. Upravili sme pH použitím 0,1 mol·l⁻¹ HNO₃ na hodnotu pH = 3. Pridali sme požadový elektrolyt 5 ml 1 mol·l⁻¹ KNO₃ a doplnili destilovanou H₂O do 50 ml. Roztoky sme premiešali na laboratórnej trepačke po dobu 24 hodín. Následne sme vzorky centrifugovali po dobu 15 minút pri 3000 otáčkach za minútu.

Sorpčné vlastnosti pôd sa hodnotili nasledovne: navážili sme 5 g pôdnej vzorky v 35 ml 0,01 mol·l⁻¹ roztoku NaNO₃ a nechali trepať 24 hodín. Po 24 hodinách sme k jednotlivým vzorkám pridali 5 ml zo zásobných roztokov KI alebo KIO₃ s rôznymi koncentraciami tak, aby sa dosiahli koncentrácie jodidu v suspenziách v rozsahu 0,1 až 1,2 mg·l⁻¹. Nádobky sme po uzavretí opäť nechali trepať po dobu 24 hodín. Následnou centrifugáciou pri 3500 otáčkach za minútu po dobu 15 minút došlo k separácii fáz. Supernatant sme následne filtrovali membránovým filtrom (0,45 µm) a vo filtráte sa stanovili koncentrácie celkového

jódu metódou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) pomocou spektrometra Perkin Elmer Elan 6000 (USA). Vzorky obsahujúce selén boli merané metódou AAS s plameňovou atomizáciou (F AAS, Perkin Elmer 1100) a vzorky obsahujúce jód boli merané metódou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP – MS, Perkin Ellmer Elan 600).

Sorpcia selénu na goethit

Kinetiku sorpcie seleničitanu a selénanu na goethit sme opísali modelmi pseudo - prvého poriadku a pseudo - druhého poriadku. Kinetiku sorpcie pre seleničitan a selénan znázorňuje **Obr. 1**. Krivka naznačuje rýchly priebeh sorpcie pre obe špecie selénu. Znamená to, že goethit má vysokú afinitu voči iónom selénu a zároveň je rovnováha dosiahnutá veľmi rýchlo. Priebeh sorpcie selénanu na goethit je rýchlejší ako pre seleničitan. Rovnováha pre seleničitan je dosiahnutá po desiatej minúte, zatiaľ čo pre selénan môžeme vidieť dosiahnutie rovnováhy už po druhej minúte experimentu. Ako môžeme ďalej vidieť na **Obr. 1**, približne po desiatej minúte zaznamenávame desorpciu selénanu z povrchu goethitu. Vzhľadom na to, že experiment sa uskutočnil pri pH 3, môže byť tento jav spôsobený lúhovaním železa z goethitu do vodnej fázy, pričom dochádza aj k uvoľneniu iónov selénu.



Obr. 1 Kinetika sorpcie seleničitanu a selénanu

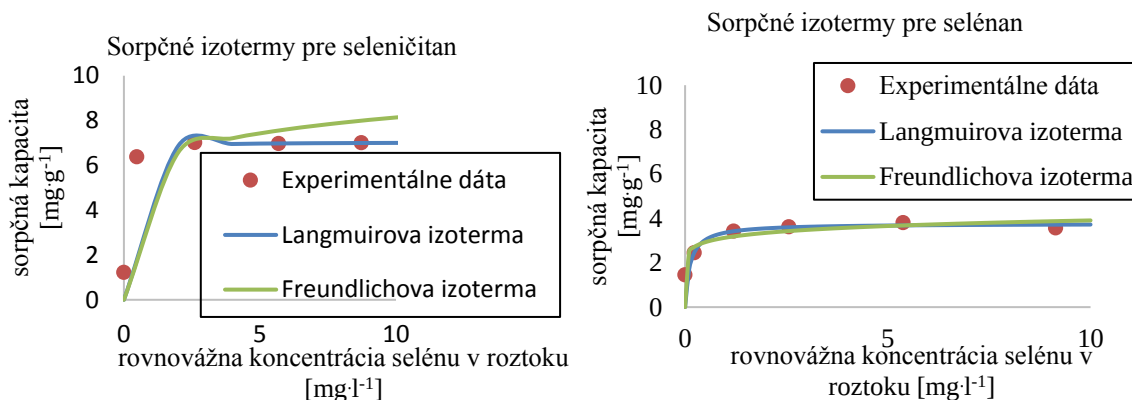
Na základe porovnania hodnôt koeficientov determinácie, ktoré sú uvedené v Tab. 1, kinetiku sorpcie seleničitanu na goethit najlepšie opisuje rovnica pseudo - druhého poriadku ($R^2 = 0,98$). Pre modelovanie sorpcie selénanu na goethit je tiež vhodnejšia rovnica pseudo - druhého poriadku ($R^2 = 0,97$).

Tab. 1 Parametre kinetiky sorpcie selénu na goethit

Špecie selénu	Model	Rovnovážna koncentrácia sorbentu [mg·g ⁻¹]	Rýchlostná konštanta	R ²
Seleničitan	Pseudo 1. poriadok	4,7	0,5 min ⁻¹	0,94
	Pseudo 2. poriadok	4,9	0,1 g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹	0,98
Selénan	Pseudo 1. poriadok	2,8	2,0 min ⁻¹	0,4
	Pseudo 2. poriadok	2,8	3,4 g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹	0,97

Langmuirova izoterma predpokladá prítomnosť energeticky rovnocenných sorpčných pozícií a vznik monovrstvy pri sorpcii prvku na sorbent. Freundlichova izoterma je založená na predpoklade sorpcie látok na heterogénnych povrchoch, možnosti vzniku nových sorpčných pozícií, ktoré sa zároveň odlišujú svojou energiou [11]. Na základe sklonu kriviek

(Obr. 2), môžeme povedať, že goethit má vysokú afinitu voči seleničitanu a selénanu. Na Obr. 1 a Obr. 2 je vidieť, že goethit sorbuje na svojom povrchu viac seleničitan ako selénan. Je to spôsobené rozdielnymi formami a nábojmi zlúčenín selénu v roztokoch. Zatiaľ čo dominantná forma zlúčenín v kyslom pH pre seleničitan je HSeO_3^{1-} , pre selénan je dominantná forma zlúčeniny SeO_4^{2-} . Väčší záporný náboj zrejme spôsobuje väčšiu odpudivosť oxoaniónu selénanu od povrchu goethitu, kde s rastúcim pH významne stúpa zastúpenie záporných nábojov.



Obr. 2 Sorpčné izotermy pre seleničitan a selénan

Na základe výsledkov koeficientov determinácie (Tab. 2), nemôžeme jednoznačne považovať jeden model za vyhovujúci. Sorpcia seleničitanu a selénanu na goethite prebieha zrejme vytvorením viacerých typov interakcií. Pre seleničitan a selénan predpokladáme vznik viacerých vrstiev, pričom každá z nich zrejme interaguje s povrchom goethitu inými typmi väzieb. Nízka hodnota parametra N potvrdzuje limitované množstvo, relatívne homogénnych, sorpčných pozícií v nami sledovanom experimentálnom koncentračnom rozsahu pre selénan v porovnaní so seleničitanom, kde je hodnota N vyššia.

Tab. 2 Parametre sorpčných izoteriem sorpcie selénu na goethit

Langmuirova izoterma	Maximálna sorpčná kapacita S_{max} [mg·g ⁻¹]	Langmuirova konštanta K_L [l·mg ⁻¹]	R^2
Seleničitan	7,0	21,0	0,99
Selénan	3,8	8,2	0,96
Freundlichova izoterma	Freundlichova konštanta K_f [mg·g ⁻¹ ·l]	Faktor heterogenity N	R^2
Seleničitan	6,0	0,13	0,98
Selénan	3,1	0,09	0,9
			6

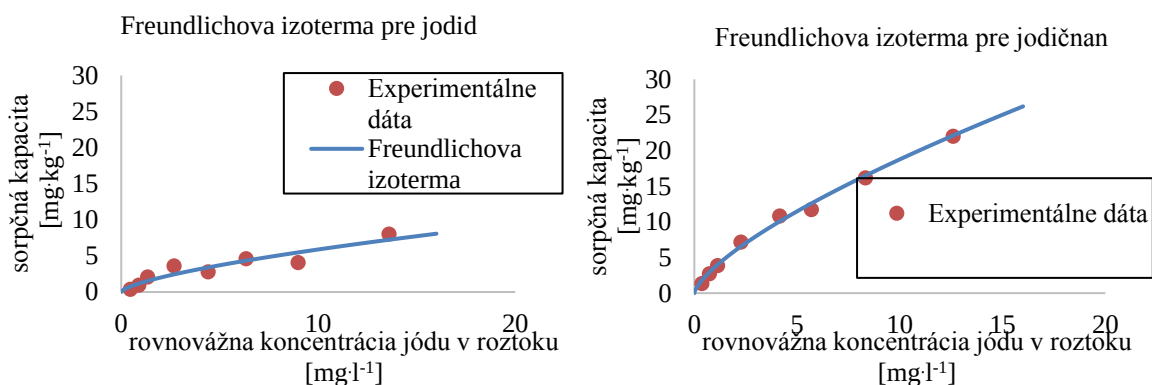
Sorpcia jódu na pôdu

Ako sorpčný materiál sme zvolili pôdu, vzhľadom na dôležitosť poznania migrácie ^{129}I v pôdnom systéme v prípade havárií na jadrových zariadeniach alebo v dôsledku testov jadrových zbraní. V Tab. 3 môžeme vidieť rozdielne maximálne sorpčné kapacity vyjadrené pre vzorku pôdy. Pre jodičnan bola maximálna sorpčná kapacita väčšia ako pre jodid. Na základe hodnôt koeficientov determinácie (Tab. 3) môžeme povedať, že pre modelovanie sorpcie jodidu a jodičnanu lepšie vyhovuje model Freundlichovej izotermy. Tento model je zároveň vhodnejší pre opis sorpcie na heterogénny systém, akým je pôda.

Tab. 3 Parametre sorpčných izoteriem sorpcie jódu na pôde

Špécia jódu	Maximálna sorpčná kapacita S_{max} [mg·kg ⁻¹]	Langmuirova konštanta K_L [l·mg ⁻¹]	Freundlichova konštanta K_F [mg·kg ⁻¹]	Faktor heterogenity N	R ² (Langmuir ova izoterma)	R ² (Freundlich ova izoterma)
Jodid	14,1	0,07	1,26	0,67	0,85	0,88
Jodičnan	45,1	0,07	3,7	0,7	0,98	0,99

Na Obr. 3 môžeme vidieť, malý sklon krivky z čoho vyplýva, že afinita pôdy voči jodidu a jodičnanu je nízka. Môžeme vidieť, že afinita pôdy voči jodičnanu je väčšia ako voči jodidu. Na základe malých hodnôt N predpokladáme vznik relatívne homogénnych sorpčných pozícií v prípade oboch špecií jódu.



Obr. 3 Freundlichove izotermy pre jodid a jodičnan

Záver

Pri skúmaní kinetiky sorpcie, sme zistili že, že goethit má vysokú afinitu voči iónom selénu a zároveň, je rovnováha dosiahnutá veľmi rýchlo. Rovnováha pre seleničitan bola dosiahnutá po dosiahnutí 10. minúty, zatiaľ čo pre selénan môžeme vidieť dosiahnutie rovnováhy už po 2. minúte experimentu. Zistili sme, že kinetiku sorpcie pre seleničitan a selénan najlepšie opisuje rovnica pseudo - druhého poriadku.

Pri modelovaní sorpciu použitím Langmuirovej a Freundlichovej izotermy sme zistili, že nemôžeme jednoznačne považovať jeden model za vyhovujúci pre sorpciu selénu na goethit. Sorpcia seleničitanu a selénanu na goethite prebieha zrejme vytvorením viacerých typov interakcií. Z výsledkov vyplýva, že goethit sorbuje na svojom povrchu viac ióny seleničitanu ako selénanu. Je to spôsobené rozdielnymi formami a nábojmi zlúčenín selénu v roztokoch. Pre sorpciu jódu na pôdu viac vyhovuje model Freundlichovej izotermy. Pôda má voči iónom jódu nízku afinitu. Zistili sme väčšiu afinitu k jodičnanu ako k jodidu.

Pod'akovanie

Práca bola podporená grantmi VEGA 1/0164/17 a UK/143/2018.

Použitá literatúra

- [1] Gascoyne, M. The geochemical environment of nuclear fuel waste disposal, Canadian Journal of Microbiology, 1996. 42:401-409.

- [2] Remenec B. Stanovenie ťažko merateľných rádionuklidov v rádioaktívnych odpadoch, Dizertačná práca, Univerzita Komenského v Bratislave, 2014. p. 36.
- [3] Farkašová I., Žemberyová M. Stanovenie a špeciácia selénu v biologickom materiály a vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS, Chemické Listy, 1999. 93(10) p. 633-638.
- [4] Rovira M., Giménez J. Journal of hazardous materials, 2008. 150(2) p. 279
- [5] Horváthová, B., Pašteka, L., Dulanská, S. Stanovenie ^{129}I metódou destilácie a kvapalinovej scintilačnej spektrometrie, Bezpečnosť jadrovej energie, 2014. p. 13-17.
- [6] Nagata, T. Fukushi, K. Prediction of iodate adsorption and surface speciation on oxides by surface complexation modeling. [Geochimica et Cosmochimica Acta](#), Volume 74, Issue 21, 1 November 2010. p. 6000-6013.
- [7] Duborská E., Kubová J., Matúš P. Geochemické faktory ovplyvňujúce mobilitu jódu v pôdach, Chemické Listy, 2016. 110, p. 625-629.
- [8] Duborská E., Urik, M., Kubová J. Interaction with soil enhances the toxic effect of iodide and iodate on barley (*Hordeum vulgare* L.) compared to artificial culture media during initial growth stage. Archives of Agronomy and Soil Science, 2018. 64(1), p. 45-57.
- [9] Duborská, E., Urik, M., et al. Hodnotenie mobility jodidov v pôdnom systéme na základe sorpčných experimentov, Študentská Vedecká Konferencia, PriF UK, Zborník recenzovaných príspevkov, 2014. p. 1570.
- [10] Schwertmann U., Cornell R. M. The Iron Oxides. Wiley-VCH Verlag GmbH 2007. p. 695.
- [11] Markovski J. S., Marković D. D., Veljko R. Chemical Engineering, 2014. 237(430-442) p. 430.

VPLYV BÓRU NA MIKROŠTRUKTÚRU POVRCHU FE-CR-NI OCELE

Lukáš Pašteka¹, Marcel Miglierini², Marek Bujdoš¹

¹Ústav laboratórného výskumu geomateriálov, Prírodovedecká fakulta Univerzity
Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 84215 Bratislava

²Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Slovenská
technická Univerzita v Bratislave, Ilkovičova 6, 84215 Bratislava
pashty89@gmail.com

Abstrakt

Ocele typu Fe-Cr-Ni majú vysokú odolnosť voči korózii a majú aj potencionálne využitie ako konštrukčný materiál v jadrovom priemysle. Pridaním bóru do týchto materiálov sa môže dosiahnuť aj ich radiačná odolnosť voči neutrónom, ale zároveň sa môže zmeniť aj ich mikroštruktúra povrchu. Analyzované boli dve ocele: 1. Fe-Cr-Ni bez bóru, 2. Fe-Cr-Ni s pridaním bóru. Povrchy týchto ocelí boli skúmané pomocou Mössbauerovej spektrometrie converzných elektrónov (CEMS) a skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM). Rozdielnosti povrchov sú viditeľné na prvý pohľad zo SEM obrázkov, kde oceľ s bórom vytvára na povrchu veľké kryštály, kdežto oceľ bez bóru má výrazne homogennejší povrch. Výsledky CEMS ukazujú výrazné rozdiely v prítomnosti magentických zložiek na povrchov ocelí.

Kľúčové slová: mössbauerova spektrometria, oceľ, CEMS, SEM

Úvod a formulácia cieľa

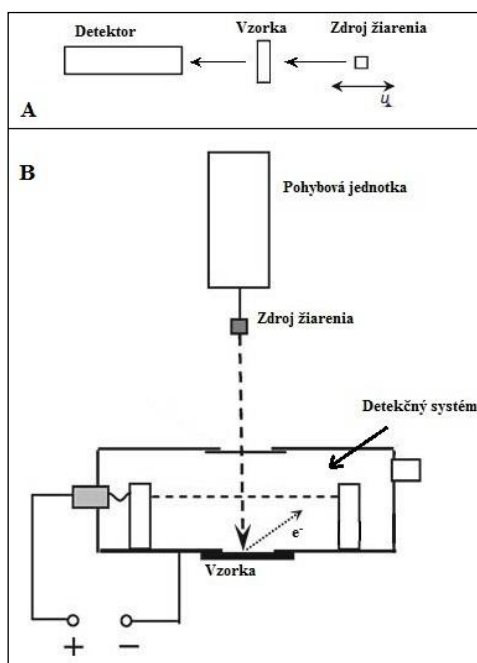
Ocele určené pre jadrový priemysel sú nekonvenčné materiály, pri ktorých sa vyžadujú špecifické vlastnosťami ako napríklad vysoká odolnosť voči korózii, mechanická pevnosť a radiačná odolnosť. Tieto zliatiny môžu byť použité na konštrukciu jadrových reaktorov alebo výrobu potrubí v jadrovom priemysle. Vysoký tok neutrónov a vysoké teploty môžu poškodiť mikroštruktúru konštrukčných materiálov v okolí zvarov, ktoré sú najcitlivejšie miesta pre krehnutie vplyvom neutrónového žiarenia a teploty [1].

Pridaním prvkov ako sú chróm, nikel a ďalšie do ocelí, môžeme zlepšiť ich mechanické vlastnosti a odolnosť voči korózii. Na vnútornom povrchu teplo-výmenných trubiek sa po období prevádzky vytvára súvislá vrstva z nestechiometrického oxidu ($\text{Cr}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ kde $0 \leq x+y \leq 3$), kryštalického magnetitu (Fe_3O_4) a hematitu (Fe_2O_3) [2]. Pridanie bóru, ako pohlcovača neutrónov, môže ochrániť tieto materiály pred radiačným poškodením. Okrem samotného agresívneho prostredia v reaktoroch, charakteristiku povrchu týchto ocelí ovplyvňuje aj použitie dekontaminačných procesov. Chemická dekontaminácia reaktorových ocelí môže spôsobiť nežiaducu transformáciu stabilných zložiek na „hybridnú“ štruktúru amorfných a kryštalických fáz. Niektoré nepriaznivé vlastnosti ako stredne hrubá alebo hrubá oxidová vrstva s veľkou mobilitou, môžu byť detegované v dôsledku tejto transformácie [2].

Cieľom je pomocou metódy Mössbauerovej spektrometrie (CEMS) charakterizovať vplyv bóru v Fe-Cr-Ni oceliach a zároveň mechanického a chemického opracovania na mikroštruktúru povrchu ocelí. Skúmané boli dve ocele: 1. Fe-Cr-Ni oceľ; 2. Oceľ obsahujúca bór (Atabor).

Materiál a metódy

Mössbauerova spektrometria (MS) je metóda vyvinutá Rudolfom L. Mössbauerom v roku. Je to nedeštruktívna metóda a dokáže zaregistrovať veľmi jemné zmeny v energetických stavoch jadier tzv. mössbauerovských atómov. Je založená na využití bezodrazovej jadrovej rezonančnej fluorescence γ -fotónov, známej ako Mössbauerov efekt [3-5]. Najčastejšie využívaným zdrojom γ -fotónov je žiarič ^{57}Co zabudovaný napr. v ródiovej matici, ktorý sa elektrónovým záchytným premieňa na ^{57}Fe . Pri následnej relaxácii jadra atómu ^{57}Fe sa vyžiaria aj fotóny o energii 14,4 keV, ktoré sa využívajú pri MS. Najčastejšie sa využívajú dve techniky Mössbauerovej spektrometrie a to sú: transmisná Mössbauerová spektrometria (Obr. 1a) a CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectrometry) (Obr. 1b). Pri CEMS sa detegujú konverzné elektróny, ktoré boli emitované zo vzorky počas deexcitácie atómov vo vzorke. Táto technika dokáže identifikovať povrch vzoriek do hĺbky niekoľkých stoviek nanometrov [6].



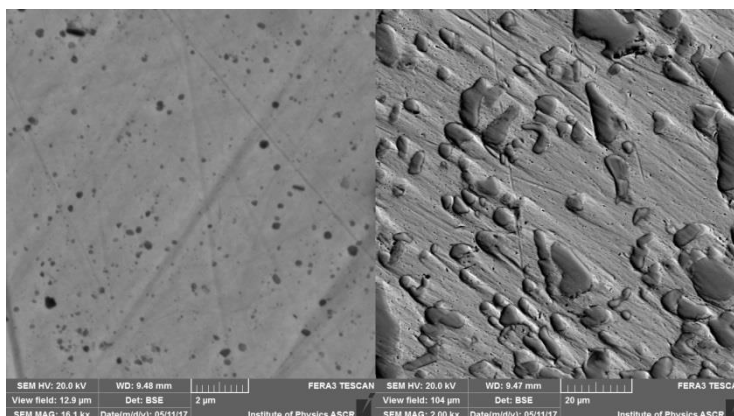
Obr. 1 Usporiadanie MS techník: Transmisná (A), CEMS (B) [6]

Výsledky a diskusia

Povrch ocelí bol skúmaný pomocou techniky CEMS a prvková analýza bola vykonaná pomocou EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) (Tab. 1.) Analýza povrchu ocelí bola vykonaná aj pomocou SEM (Scanning Electron Spectroscopy), na pozorovanie vizuálnych rozdielov. Na SEM obrázkoch je vidieť homogénnosť povrchu Fe-Cr-Ni ocele (Obr. 2 vľavo), ale povrch vzorky ataboru je výrazne nehomogénny, obsahujúci 5 – 20 nm kryštály (Obr. 2 vpravo).

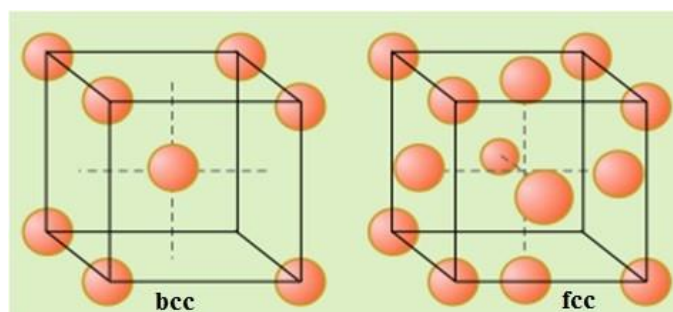
Tab. 1 Prvková charakteristika ocelí pomocou EDS

Prvok/Oceľ	Fe Hm%	Cr Hm%	Ni Hm%	Ti Hm%	B Hm%
Fe-Cr-Ni	68,9	18,8	7,6	0,25	0
Atabor	63,8	19,3	12,8	0,02	1,53



Obr.2 SEM obrázky povrchu Fe-Cr-Ni ocele (vľavo) a Ataboru (vpravo)

Najprv sa zmeral povrch vzorky oceľovej fólie s hrúbkou cca 100 μm (CEMS 1), táto vzorka sa následne upravila obrúsením povrchu zhruba na polovicu (CEMS 2) a na záver sa povrch fólie upravil leptaním (CEMS 3). Spektrá našich vzoriek boli vyhodnotené pomocou programu Confit. Vo vzorkách boli identifikované nemagnetické formy železa s kryštálovou štruktúrou fcc (face-centered cubic) a magnetické formy s kryštálovou štruktúrou bcc (body-centered cubic) (Obr. 3.) V týchto spektrách (Obr. 4., 5.) singlety zobrazujú nemagnetickú zložku danej ocele so železom v fcc usporiadaní a sextety magnetickú zložku so železom v bcc usporiadaní.

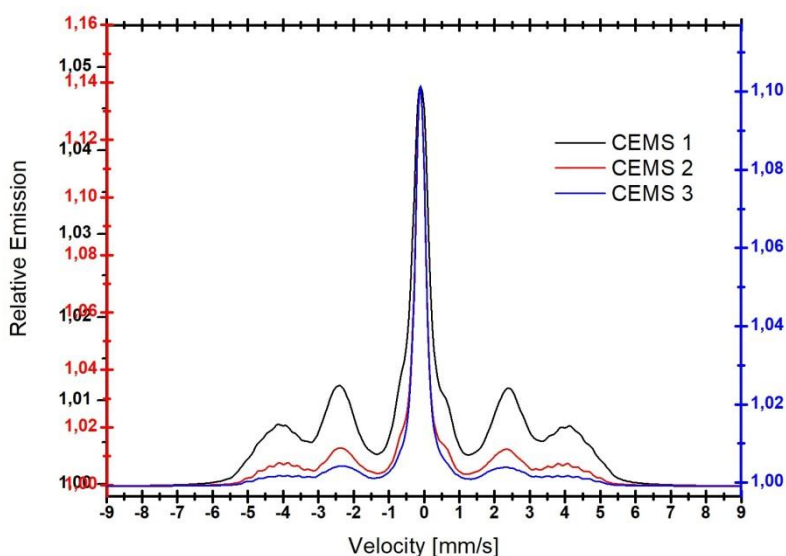


Obr.3 Kryštálové mriežky bcc a fcc železa

Vo vzorke Fe-Cr-Ni ocele bola identifikovaná magnetická aj nemagnetická zložka (Obr. 4). Po mechanickom a chemickom opracovaní nám klesla resp. sa odstránila magnetická zložka na povrchu vzorky a zmenil sa percentuálny podiel magnetickej a nemagnetickej zložky (Tab. 2). Na základe týchto výsledkov predpokladáme, že magnetické komponenty sa nachádzali iba na povrchu a pôvodné magnetické zložky vznikli odrezaním 100 μm vzorky z pôvodnej oceľovej tyče. Samotné mechanické obrusovanie zrejme odstránilo veľkú časť tejto zložky, ale zároveň trenie a lokálne zvýšenie teploty pri tomto procese vytvorilo podmienky na ich opätovný vznik v menšej miere. Leptaním sa opäť znížil podiel magnetických zložiek z povrchu.

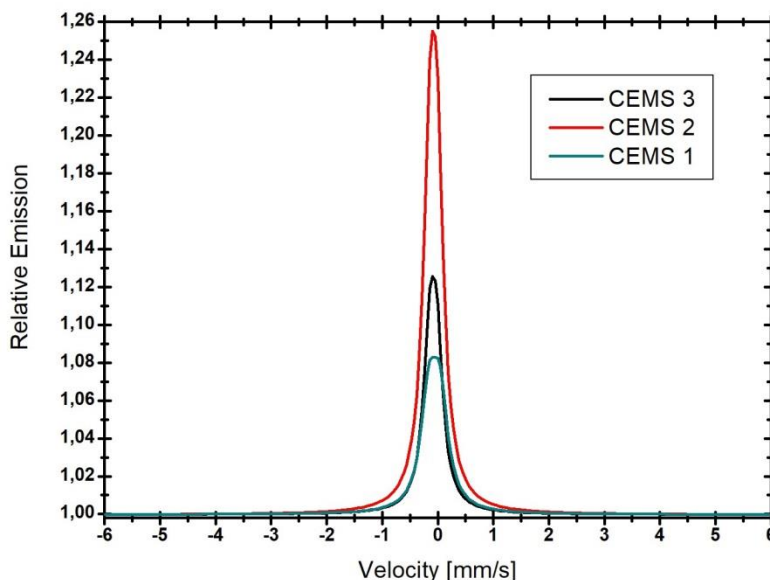
Tab. 2 Podiel magnetickej a nemagnetickej zložky v jednotlivých CEMS spektrách Fe-Cr-Ni oceli

Percent. podiel	CEMS 1	CEMS 2	CEMS 3
Mag.zložka	65%	48%	31%
Nemag. zložka	35%	52%	69%



Obr. 4 CEMS spektrá Fe-Cr-Ni ocele: 100 μ m fólia (1), po obrúsení (2) a leptaní (3)

Vo vzorke ataboru bola identifikovaná iba nemagnetická zložka a rovnako aj po mechanickom a chemickom opracovaní (Obr. 5). Na základe týchto výsledkov predpokladáme, že kryštály na povrchu môžu vo väčšej miere obsahovať bór, majú nemagnetický charakter, sú veľmi tvrdé a ani vplyvom podmienok pri mechanickom opracovaní nedochádza k vzniku magnetickej fázy.



Obr. 5 CEMS spektrá ataboru: 100 μ m fólia (1), po obrúsení (2) a leptaní (3)

Záver

Pomocou metódy CEMS a SEM sa získali informácie o povrchu skúmaných ocelí: 1. Fe-Cr-Ni oceľ a 2. Oceľ obsahujúca bór (atabor), a vplyvu mechanického a chemického opracovania na mikroštruktúru povrchu. Pri identifikácii mikroštruktúry povrchu je potrebné zvážiť správnu metódu na úpravu povrchu. Počas mechanického opracovania dochádza aj k vzniku magnetických zložiek pri Fe-Cr-Ni oceli. Chemické opracovanie leptaním odstráni tieto zložky bez vzniku nových. Vzorka ataboru neobsahovala na povrchu žiadnu magnetickú

fázu, ale mala výrazne nehomogénny povrchu obsahujúci kryštály, ktoré môžu obsahovať zlúčeniny bóru.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Grantom UK UK/222/2018.

Použitá literatúra

- [1] V. Slugeň, D. Segers, P.M.A. de Bakker, E. De Grave, V. Magula, T. Van Hoecke, B. Van Waeyenberge, J. Nucl. Mater. 274 (1999) 273.
- [2] B. Baja, L. Varga, N.A. Szabó, Z. Németh, P. Kádár, D. Oravetz, Z. Homonnay, E. Kuzmann, J. Schunk, G. Patek, Corros. Sci. 51 (2009) 2831
- [3] Mössbauer R. L. (1958) Z. Physik 151, p. 124
- [4] Mössbauer R. L. (1958) Naturwissenschaften 45, p. 538
- [5] Mössbauer R. L. (1959) Z. Naturforsch. A 14, p. 211
- [6] Vértes A., Nagy S., Klencsár Z., Lovas R. G., Rösch F. (2011) Handbook of Nuclear Chemistry, Second Edition, Springer. s. 1390, 1430

POUŽITIE LYSO A PLASTICKÝCH SCINTILÁTOROV PRE POTREBY PAS

Matúš Saro¹, Martin Petriska¹ a Vladimír Slugeň¹

¹Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva, Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Ilkovičova 3, 81219 Bratislava
matus.saro@stuba.sk

ABSTRAKT

Materiálový výskum konštrukčných ocelí využívaných v extrémnych podmienkach je dôležitý pre bezpečnú a spoľahlivú prevádzku jednotlivých komponentov. Jednou z efektívnych metód skúmania ich mikroštruktúry je pozitronová anihilačná spektroskopia (PAS). Pre potreby PAS sa v súčasnosti začínajú využívať nové druhy detektorov v porovnaní s konvečnými fotonásobičmi. Tieto druhy detektorov však nie sú citlivé na rýchlu časť emisného spektra najčastejšie používaného scintilačného materiálu v tejto sfére – fluoridu bárnateho. V tomto článku je popísaný vplyv použitia LYSO a plastických scintilátorov na vlastnosti spektrometrickej aparatury. Tieto scintilačné materiály boli spojené s SiPM detektormi Sensl a Ketek ako aj s konvečným fotonásobičom Photonis.

Kľúčové slová: PAS, SiPM, LYSO, plastický scintilátor

ÚVOD

Scintilačné detektory sú široko používané v oblasti detekcie ionizujúceho žiarenia. Jednou z meracích techník, v ktorých sa používajú scintilačné detektory pre rýchle časovanie, je pozitronová anihilačná spektroskopia (PAS). Táto technika umožňuje skúmanie mikroštruktúry tuhých látok. Jednou z metód pozitronovej anihilačnej spektroskopie je meranie doby života pozitronov (PALS). Princíp PALS meracej aparatury je presné meranie časových intervalov s presnosťou rádovo v ps. Postup PALS meraní so sodíkovým pozitronovým zdrojom je nasledovný: Pozitron je implantovaný do vzorky spolu s vyžiarovaním gama fotónu s energiou 1274 keV. Čas života pozitronu je časový rozdiel medzi detegovaním spomínaného gama žiarenia s energiou 1274 keV (štart signál) a anihilačných fotónov s energiou 511 keV vzniknutých po anihilácii pozitronu v defekte štruktúry vzorky (stop signál). Keďže spomínaná časová medzera je v rozmedzí desiatok až stoviek ps, na merací systém sa kladie požiadavka vysokého rozlíšenia a tým pádom aj krátkej rozlišovacej schopnosti (FWHM). V minulosti sa na detekciu týchto časových okien využívali diferenciátory s konštantou frakciou (CFD) v kombinácii s prevodníkmi času na amplitúdu (TAC). Dnes sa však vo veľkej miere využíva digitalizovaná aparatura, kde sa softvérovo aplikujú pracovné princípy CFD a TAC.

Merací systém PALS je charakterizovaný FWHM a početnosťou [1], pretože tieto dve vlastnosti majú veľký vplyv na hodnotenie experimentálnych údajov. Súčasné merania PALS vo svete sa s konvenčným zdrojom pozitronov sa uskutočňujú na dvoj a trojdetektorových aparaturách. Najčastejšie použitý scintilátor je BaF₂ v kombinácii s konvečným fotonásobičom s rýchlym výstupom.

Scintilačné vlastnosti bežne používaných rýchlych scintilátorov BaF₂ ich predurčujú na použitie v PALS. BaF₂ má rýchlu scintilačnú zložku s fotónovým výťažkom 1800 fotónov/MeV, priemerná vlnová dĺžka 220 nm a dĺžku impulzu 900 ps. Pomalá excitačná

zložka s dĺžkou impulzu 630 ns má oveľa vyšší scintilačný výťažok 10000 fotónov / MeV s časom rozpadu 630 ns a strednou vlnovou dĺžkou 310 nm (viď Tab. 1).

Konvenčný fotonásobič (PMT) pozostáva z fotokatódy, multiplikátora elektrónov (zložený z niekoľkých dynód) a anódy. Keď svetlo vstupuje do fotokatódy fotonásobiča, nastane k emitovaniu fotoelektrónov. Tieto fotoelektróny sú násobené sekundárnymi elektrónovými emisiami cez dynódy a potom sa zhromaždia na anódou ako výstupný impulz.

Kremíkový fotonásobič (SiPM) je detektor žiarenia s mimoriadne vysokou citlivosťou, vysoká účinnosťou a veľmi nízkym časovým posunom jednotlivých impulzov. Pozostáva z p/n diód a môže priamo detegovať svetlo blízke ultrafialovému až po infračervené. Používa sa vo všetkých prípadoch, keď sa musí merať nízka hladina svetla/žiarenia a kvantifikovať s vysokou presnosťou. SiPM pozostáva z matrice malých citlivých prvkov nazývaných mikrobunky (alebo pixelov), ktoré sú zapojené paralelne. Každá mikrobunka je lavínová fotodióda v Geiger-Mullerovom móde (GM-APD), ktorá pracuje nad napätím výboja (V_{bd}) a integruje odpor pre pasívne zhášanie výboja.

Lutécium-ytrium oxyorthosilikát, tiež známy ako LYSO, je anorganická chemická zlúčenina s hlavným využitím ako scintilátor. Kryštály LYSO majú výhody vysokého svetelného výťažku, hustoty, rýchleho času tylnosti a dobrého energetického rozlíšenia (viď Tab. 1). LYSO obsahuje lutécium, ktoré je zložené z dvoch izotopov, stabilný ^{175}Lu (prirodzené zastúpenie 97,41 %), druhý beta-rádioaktívny ^{176}Lu s dobou polpremeny $3,78 \times 10^{10}$ rokov (prirodzené zastúpenie 2,59 %). Vzhľadom na obsah lutécia je kryštál LYSO mierne rádioaktívny, čo má dosah na energetickú kalibráciu.

Plastické scintilátory typu BC420 sú určené na aplikácie pre veľmi rýchle časovanie. V porovnaní so scintilátormi BaF_2 a LYSO má menšiu hustotu (viď Tab. 1) a preto aj zníženú detekčnú účinnosť. Pre nami detegované fotóny s energiou 511 keV platí, že fotón na scintilátore podstupuje výhradne len Comptonov rozptyl. Pre využitie v pozitronovej anihilácii ho však predurčujú vlastnosti pulzov a to rýchla nábežná hrana a krátke trvanie (viď Tab. 1).

Meranie

Pre porovnanie vlastností scintilačných materiálov LYSO a plastického scintilátora BC420 sme vybrali dvoj-detektorovú aparatúru, kde štart detektor bol zostavený zo scintilátora BaF_2 opticky spojeného s fotonásobičom Photonis XP2020Q. Pre stop detektor bola vybraná jedna z kombinácií scintilačných materiálov uvedených v Tab. 1, obalených v teflónovej fólii opticky spojeným s SiPM. Obidva testované scintilátory mali rozmery 2 x 2 x 20 mm. V jednom prípade sa jednalo o SiPM Ketek PE6650-EB-AX a v druhom o Sensl MicroFJ-SMA-300. Ako zdroj pozitronov sme použili ^{22}Na zapuzdrený v kaptonovej fólii s aktivitou 300 kBq. Zdroj sme umiestnili do sendvičovej geometrie s kalibračnou vzorkou kremíka. Na digitalizáciu meraných impulzov bol použitý digitálny osciloskop DRS4.v5. Analýza jednotlivých impulzov a následné sledovanie koincidencií bolo prevedené vo firmvéri QtPALS [2]. Vo všeobecnosti platilo, že pri meraní s SiPM Ketek PE6650-EB-AX nebolo potrebné zosilňovať elektrické impulzy z výstupu detektora a pri SiPM Sensl MicroFJ-SMA-300 sme použili zosilňovač Ortec 9327, ktorý bol zapojený medzi detektorom a jednotkou DRS4. Pre analýzu impulzov sme použili vo všetkých prípadoch okrem kombinácie BC420 so Sensl MicroFJ-SMA-300 trapezoidálny filter kvôli tvaru a dĺžke jednotlivých impulzov. Pri kombinácii BC420 so Sensl MicroFJ-SMA-300 sme použili Gaussov filter z dôvodu krátkeho impulzu s dlhou nábežnou hranou. Vo firmvéri QtPALS sme sa na základe energetickej kalibrácie snažili zachovať rovnakú šírku okna stop signálu. Korekcie sme museli spraviť pre obidva typy scintilátorov, keďže LYSO prevažne interaguje

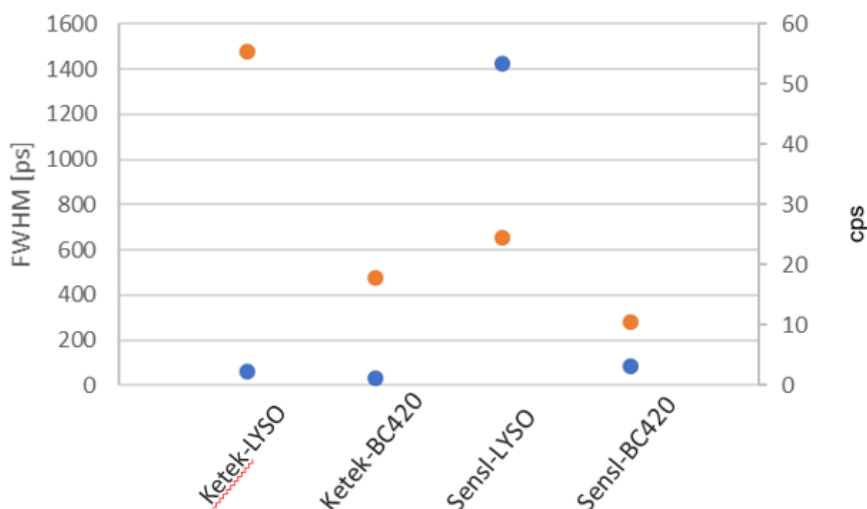
s 511 keV fotónmi cez fotoefekt naopak BC420 cez Comptonov rozptyl. FWHM z nameraných spektier boli exportované pomocou LT9.23.

Tab. 1 Hodnoty vybraných vlastností použitých scintilačných materiálov

	BaF₂	LYSO	BC420
Hustota [g/cm³]	4.88	7.1	1.03
Hygroskopickosť	Mierna	Nie	Nie
Vlnová dĺžka v peaku [nm]	310 / 220(195)	420	391
Čas tyľa vlny [ns]	630 (pomalá) / 0.6-0.8 (rýchla)	4	1.5
Svetelný výťažok[fotóny/keVγ]	10 (pomalá) / 1.8 (rýchla)	30	11.5

Výsledky a diskusia

Merali sme dobu života pozitronov v kremíku pri zapojení štyroch kombinácií stop detektorov. Ako scintilátory sme vybrali materiály LYSO a BC420, ktoré sme spojili s SiPM detektormi od výrobcov Sensl a Ketek. Dosiahnuté rozlišovacie schopnosti a početnosť na jednotlivých aparátúrach je možné vidieť na Obr. 4. Vo všeobecnosti môžeme povedať, že LYSO dosahuje výhodnejšiu početnosť ako materiál BC420. Táto skutočnosť má dôsledok najmä na čas merania. Vidíme že v kombinácii s detektorom od výrobcu Ketek dosahuje početnosť 2,25 cps pričom BC400 1,26 cps, čo znamená 44 % pokles. Pri kombinácii LYSO s SiPM od výrobcu Sensl bol rozdiel ešte vyšší, keď početnosť v kombinácii s LYSO bola 53,5 cps a v kombinácii s BC400 3,13 cps, čo predstavuje viac ako 94 % rozdiel. Hlavnou príčinou početnosti je vyššia hustota LYSO scintilátora (pozri Tab. 1). Tiež môžeme skonštatovať, že vhodnejší z testovaných detektorov pre použitie v systéme pre rýchle časovanie je Sensl MicroFJ-SMA-300. Pri tomto detektore bola zaznamenaná vyššia početnosť, aj keď podmienky a geometria merania zostali nezmenené. Ďalším sledovaným parametrom bola časová rozlišovacia schopnosť. Na túto vlastnosť aparatury má vplyv scintilačná, elektronická aj softvérová časť detekčného systému. Pre štyri rôzne kombinácie platí (vid' Obr. 4): V kombinácii so scintilátorom LYSO sme dosiahli rozlišovaciu schopnosť 652 ps a v kombinácii s BC420 282 ps. Pre kombináciu detektora SiPM od výrobcu Ketek so scintilátorom LYSO platilo, že FWHM bola na úrovni 1480 ps a s BC420 474 ps. Okná pre stop signál sme sa snažili zachovať šírku stop pásma pre účely porovnávania jednotlivých kombinácií. Detektor od výrobcu Sensl vykazuje lepšie výsledky vzhľadom na FWHM. Zároveň sme zistili, že scintilátor BC420 vykazuje nižšiu rozlišovaciu schopnosť v oboch prípadoch v porovnaní so scintilátorom LYSO.



Obr. 4 Časová rozlišovacia schopnosť a početnosť PALS aparatury pre rôzne kombinácie stop detektora (modrá – početnosť, oranžová - FWHM)

Záver

Preukázali sme vhodnosť SiPM detektora Sensl MicroFJ-SMA-300 pre využitie v rýchlom detekčnom systéme v pozitronovej anihilačnej spektroskopii. Preukázali sme, že spomedzi nami testovaných kombinácií, Sensl SiPM so scintilátorom BC420 dosahuje najlepší časový rozlíšenie, ktoré sa pohybovalo na úrovni 282 ps a však početnosť zostávala na 3,13 cps. Kombinácia so scintilátorom LYSO vykázala FWHM 652 ps a početnosť 53,5 cps. Pri porovnaní sme sa snažili nemeniť šírku okna stop signálu, čo má za následok všeobecné zhoršenie rozlišovacích schopností všetkých kombinácií. Naším zistením je, že po správnom nastavení merania je vhodné použiť scintilátory LYSO aj BC420 pre potreby PAS, pričom použitie scintilátora LYSO skráti dobu merania a použitie scintilátora BC420 zvýši jeho presnosť.

Podakovanie

Táto práca bola podporená Slovenskou národnou grantovou agentúrou VEGA 1/0339/16 a 1/0104/17.

Použitá literatúra

- [1] F. Becvár, J. Cížek, L. Lešták, I. Novotný, Procházka, F. Šebesta, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 443, 557 (2000).
- [2] M Petriska et al 2014 J. Phys.: Conf. Ser. 505 012044

PRETAVOVANIE KONTAMINOVANÝCH KOVOVÝCH MATERIÁLOV A UVOĽŇOVANIE INGOTOV DO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

Andrej Slimák, Alojz Slaninka, Martin Lištjak

VUJE, a.s., Okružná 5, 918 64 Trnava

Andrej.slimak@vuje.sk

ABSTRAKT

Príspevok sa zaoberá pretavovaním kontaminovaných kovových materiálov vzniknutých z vyradovania jadrových elektrární. Prvá časť sa zaoberá procesom pretavovania rádioaktívnych kovov a stručným popisom pretavovacieho zariadenia, ktoré je v Slovenskej republike v súčasnosti v procese realizácie ako súčasť projektu vyradovania JE V1 prostredníctvom fondu BIDSF. Druhá časť príspevku sa zaoberá navrhovanou metodikou uvoľňovania ingotov vzniknutých v procese pretavovania do životného prostredia, ktorá pokrýva všetky aktuálne platné legislatívne požiadavky kladené na proces uvoľňovania materiálov do ŽP.

Úvod

Vyradovanie jadrových elektrární vedie k vzniku veľkého množstva materiálov s relatívne nízkou aktivitou ako sú kovy a betónová sutina. Hodnotným materiálom sú najmä kovy, ktoré je ekonomicky výhodné dekontaminovať a opätovne využiť. Na dekontamináciu kovov sa v súčasných podmienkach zväčša využívajú chemické a mechanické technológie a postupy. Ako jedna z vhodných technológií dekontaminácie, s očakávanou vyššou účinnosťou dekontaminácie oproti doteraz využívaným postupom, sa javí technológia pretavovania.

Cieľom pretavovania je dekontaminácia kontaminovaného kovového šrotu a jeho následne uvoľnenie do ŽP vo forme kovových ingotov.

V Slovenskej republike v súčasnosti prebieha druhá etapa vyradovania JE V1 a tretia a štvrtá etapa vyradovania JE A1, ktorých cieľom je okrem iného aj demontáž technologických zariadení primárneho okruhu a ich pomocných zariadení. Počas týchto činností bude vznikať značné množstvo kontaminovaného kovového odpadu, ktoré bude veľmi náročné, až nemožné dekontaminovať pod uvoľňovaciú úroveň súčasne využívanými technológiami. Za uváženia súčasného nakladania s kovovými rádioaktívnymi odpadmi (RAO) (bez ich pretavenia) by muselo byť značné množstvo zhodnotiteľných materiálov spracovaných ako RAO, čo by viedlo k rýchlejšiemu zaplňaniu kapacít Republikového úložiska RAO v Mochovciach. Cieľom pretavovania kontaminovaných kovových materiálov je zníženie celkovej produkcie RAO a zvýšenie podielu kovov uvoľniteľných do životného prostredia (ŽP) a tým v konečnom dôsledku aj ekonomické zefektívnenie procesu nakladania s kovovými materiálmi vzniknutých počas vyradovania jadrových zariadení z prevádzky.

Popis procesu pretavovania kontaminovaných kovových materiálov

Pretavovanie kovov predstavuje vysokoteplotný proces, počas ktorého je kovový komponent zahriaty na jeho teplotu topenia. Počas tohto procesu sú jednotlivé prvky obsiahnuté v kontaminovanom kove, ako aj ich rádioaktívne izotopy prerozdelené medzi 0, [2]:

- **Ingot:** Primárny produkt pretavovania. S ingotom je ďalej zaobchádzané podľa jeho rádiologickej charakterizácie. Cieľom je uvoľnenie ingotu do ŽP.
- **Troska:** Predstavuje sekundárny pevný RAO, ktorého hmotnosť predstavuje cca. 1-4% z pôvodnej hmotnosti šrotu. S troskou sa ďalej zaobchádza ako s RAO.

- **Prach/pecné plyny:** Sekundárny RAO, ktorý je zachytený na vzduchotechnických filtroch.

Distribúcia rádionuklidov (RN) počas pretavovania predstavuje zložitý proces, ktorý závisí od vlastností pretavovaného kovu a kontaminantov (chemické zloženie, rozpustnosť kontaminantu v roztavenom kove, hustota oxidov, zloženie a zásaditosť troskotvorného činidla), ako aj vlastností pece (teplota pretavovania, typ pece). Prchavé kontaminanty, ako sú napr. cézium, jód a trícium, prechádzajú najmä do pecných plynov a sú zachytávané vo filtračnom systéme. Kontaminanty chemicky podobné železu (napr. kobalt, nikel, chróm, zinok a mangán) zostávajú v tavenine. Transurány a niektoré štiepne produkty prechádzajú do trosky, ktorá je následne z povrchu taveniny odstránená.

Jednou z veľkých výhod pretavby rádioaktívneho kovového šrotu je, že vo výslednom ingote sú inkorporované takmer iba prvky podobné železu, ktorých RN sú prevažne krátkožijúce. Dominantným rádioizotopom (pre väčšinu šrotu pochádzajúceho z vyradovania jadrových zariadení obsahujúcich jadrový reaktor) je ^{60}Co , ktorý má dobu polpremeny 5,27 rokov. Takmer všetky ostatné RN inkorporované v ingote majú kratšiu dobu polpremeny (^{55}Fe – 2,73 rokov, ^{54}Mn – 312 dní, ^{57}Co – 272 dní) [3], výnimku tvoria iba rádioizotopy niklu ^{63}Ni – 100 rokov a ^{59}Ni – 76 000 rokov, ktoré však z rádiologického hľadiska predstavujú nízke riziko v porovnaní s vyššie uvedenými RN.

Využitie technológie pretavovania v podmienkach SR

Pre nakladanie s kovými rádioaktívnymi materiálmi bolo v Slovenskej republike vybudované špecializované pracovisko na fragmentáciu a dekontamináciu umiestnené v bývalej strojovni JE A1. Na fragmentáciu kovov sú využívané ako tepelné, tak aj mechanické metódy a na ich dekontamináciu suchý spôsob (otryskávanie) a mokrý spôsob (ultrazvuková a chemická dekontaminácia). Pretavovacia pec by mala byť umiestnená v spomínanej strojovni, pričom pôjde o rozšírenie fragmentačného a dekontaminačného pracoviska [4].

Pracovisko so zariadením na pretavovanie kovových materiálov pochádzajúcich z vyradovania JE A1 a JE V1 doplní súčasný komplex technológií na spracovanie a úpravu rádioaktívnych odpadov (jadrové zariadenie „TSÚ RAO“). Doplnená technológia pretavby rozšíri pracovisko fragmentácie a dekontaminácie a umožní recyklovať a uvoľniť značné množstvo kovového odpadu do ŽP.

Popis pripravovaného pracoviska na pretavovanie kontaminovaných kovov

Pretavovacie zariadenie bude pozostávať zo strednofrekvenčnej indukčnej pece s frekvenčným meničom s kapacitou jednej závažky 2 tony a elektrickým výkonom 1,2 MW. Predpokladaná kapacita je 1000 ton ročne. Zariadenie bude schopné za jednu pracovnú zmenu pretaviť najviac 4 závažky, teda 8 ton kovu. Zariadenie bude umiestnené vo vzduchotesnom kontajmerte v bývalej strojovni JE A1 pri severnej bráne, v ktorom bude pomocou vzduchotechnických systémov vytvorený stály podtlak, čím sa zabezpečí ochrana pred potenciálnym šírením kontaminácie do okolitých obslužných priestorov. Pre zlepšenie separácie kontaminantov prechádzajúcich do trosky bude pec vybavená manipulátorom pre dávkovanie troskotvornej prísady a aditív. Troska vytvorená na povrchu taveniny bude odstraňovaná pomocou špeciálneho manipulátora, čím sa zabezpečí, že ingoty budú zbavené všetkých nečistôt vo forme trosky. Pecné plyny vznikajúce počas pretavovania sú odsávané pomocou odsávacieho systému umiestneného priamo nad pecou. Ovládanie celého procesu pretavovania bude vykonávané z riadiacej miestnosti umiestnenej v blízkosti pece, do ktorej budú aj vyvedené všetky dôležité údaje z hľadiska procesu pretavovania.

Výstupom procesu pretavovania bude ingot, ktorý bude mať tvar zrezaného kužeľa. Hmotnosť ingotu bude približne 400 kg. Ročne sa plánuje vyprodukovať cca 2500 kusov ingotov, ktoré budú priebežne monitorované.

Radiačné charakteristiky kovov určených na pretavenie

Predmetom pretavby budú najmä kovy, ktoré nie je možné dekontaminovať pod uvoľňovaciu úroveň súčasne dostupnými technológiami popísanými vyššie, t.j. kovy, u ktorých sa ani po dekontaminácii nepodari znížiť povrchovú kontamináciu pod uvoľňovaciu úroveň.

Navrhovaná metodika uvoľňovania ingotov do ŽP

Koncepcia uvoľňovacieho monitorovania bola navrhnutá v súlade s princípom ALARA a pokrýva všetky legislatívne požiadavky kladené na proces uvoľňovania. Jednotlivé kroky procesu uvoľňovania možno stručne zhrnúť nasledovne:

- Vyprodukované ingoty budú postupne premanipulované na monitorovacie pracovisko, ktoré bude umiestnené v blízkosti pretavovacieho zariadenia.
- Na monitorovacom pracovisku bude v prvom kroku pred meraním hmotnostnej aktivity vykonané meranie povrchovej kontaminácie (PK) na celom povrchu ingotu so 100% pokrytím.
- Ingoty, ktoré nespĺňajú kritérium pre povrchovú kontamináciu (na povrchu bude identifikované miesto, kde PK prevyšuje uvoľňovaciu úroveň) budú v závislosti od jej charakteru buď dekontaminované na mieste alebo opätovne pretavené s menej aktívnym kovom. Dekontaminovať na mieste sa bude iba v prípade, ak by počas manipulácie s ingotom došlo k jeho krížovej kontaminácii (t.j. ku kontaminácii dodatočne zanesenej na povrch ingotu v dôsledku manipulácie s ním po jeho vychladnutí), kedy ide o stierateľnú lokálnu kontamináciu, ktorú možno dekontaminovať handrou namočenou vo vhodnom dekontaminačnom roztoku. V prípade, že pretavba nezabezpečí dostatočnú dekontamináciu ingotu, potom možno očakávať, že uvoľňovacia úroveň PK bude prekročená na celom povrchu ingotu, pretože pretavba rádioaktivitu v kove homogenizuje a kontaminácia bude fixovaná.
- Ingoty po premeraní na PK budú následne monitorované za účelom stanovenia ich hmotnostnej aktivity.
- Ingoty spĺňajúce podmienky pre uvoľnenie budú následne premanipulované z kontrolovaného pásma.
- Ingoty, ktoré nespĺnia kritériá pre uvoľnenie do ŽP budú skladované v certifikovanom sklade pokiaľ ich aktivita neklesne prirodzenou rádioaktívnou premenou pod uvoľňovaciu úroveň, najviac však 5 dôb polpremeny RN ^{60}Co , teda 26 rokov. Potrebná doba skladovania bude stanovená na základe nameranej aktivity jednotlivých sledovaných RN. Ingoty, u ktorých bude potrebná doba skladovania dlhšia, budú určené na opakovanú pretavbu s menej aktívnym kovom.

Monitorovanie plošnej aktivity povrchovej kontaminácie ingotov

Uvoľňovacie merania PK budú vykonané so 100% pokrytím povrchu ingotu na základe priameho merania pomocou metrologicky overených (určených) ručných prenosných meradiel. Tieto meradlá budú kategorizované ako určené meradlá s platným metrologickým overením SMÚ v súlade s [6]. Uvoľňovacia úroveň pre celkovú plošnú alfa aktivitu PK bude $0,1 \text{ Bq/cm}^2$ a pre beta aktivitu 1 Bq/cm^2 v súlade s požiadavkami legislatívy uvedenými v Prílohe č.5 [5]. Príslušný ingot spĺňa kritéria PK pre uvoľňovanie do ŽP, ak je splnené súčtové pravidlo, teda súčet podielov zistenej a uvoľňovacej hodnoty sumárnej aktivity PK alfa a beta bude menší ako 1.

Monitorovanie hmotnostnej aktivity ingotov

Hmotnostná aktivita daného ingotu bude deklarovaná na základe merania na monitorovacom pracovisku pre uvoľňovanie ingotov do ŽP umiestnenom v blízkosti samotného pretavovacieho zariadenia. Základom monitorovacieho systému je meracie zariadenie s trojicou elektricky chladenými HPGe detektormi v horizontálnom usporiadaní s navzájom rovnobežnými osami, orientovanými na spodnú, strednú a vrchnú časť ingotu. Zorné uhly jednotlivých detektorov sa prekrývajú tak, že je zabezpečené monitorovanie celého objemu ingotu. Detektory sú umiestnené v meracej komore, do ktorej sa počas merania vkladá ingot určený na monitorovanie. Pre dosiahnutie čo najnižšej úrovne pozadia externého gama žiarenia a tým aj čo najnižšieho detekčného limitu je meracia komora odtienená oloveným tienením hrúbky 10 cm. Monitorovací systém ako celok bude kategorizovaný ako určené meradlo, t.j. budú mať platné metrologické overenie SMÚ v súlade s [6].

Nutnou podmienkou pre uvoľnenie zmonitorovaného ingotu spod administratívnej kontroly do ŽP je splnenie kritéria pre hmotnostnú aktivitu. Kritérium pre hmotnostnú aktivitu sa bude považovať za splnené ak hmotnostné aktivity jednotlivých RN (v prípade ľahko merateľných RN určené priamym meraním a v prípade ťažko detekovateľných RN (TDRN) určené výpočtom) budú spĺňať podmienku súčtového pravidla podľa platnej legislatívy [5], teda súčet podielov zistenej aktivity a uvoľňovacej hodnoty všetkých zistených RN a TDRN, ktoré sa predpokladajú v uvoľňovanom materiáli, musí byť nižší ako 1 (súčtové pravidlo).

V prípade, že výsledok uvoľňovacieho gamaspektrometrického merania pre daný RN bude $< \text{MDA}$ (hmotnostná aktivita daného RN bude nižšia ako minimálna detekovateľná aktivita - MDA), do bilancie bude započítaná $\text{MDA}/2$.

Hmotnostné aktivity TDRN budú určené výpočtom podľa kľúčového RN (^{60}Co , resp. ^{137}Cs) a relatívnych prepočítavacích koeficientov. V prípade, že výsledok stanovenia hmotnostnej aktivity kľúčového RN bude $< \text{MDA}$, pre výpočet hmotnostných aktivít TDRN sa použije hodnota MDA. Tento konzervatívny prístup rešpektuje zásady hodnotenia a bilancovania v procese uvoľňovania materiálov do ŽP, stanovené predchádzajúcimi rozhodnutiami ÚVZ SR.

V prípade, že výsledok uvoľňovacieho merania daného ingotu bude vyšší ako uvoľňovací limit, na základe stanovených hmotnostných aktivít jednotlivých RN, dôb ich rádioaktívnej polpremeny a príslušných uvoľňovacích limitov bude stanovený rok, v ktorom sa očakáva, že hmotnostná aktivita ingotu prirodzenou rádioaktívnou premenou klesne pod uvoľňovaciu úroveň.

Stanovenie relevantných RN

Uvoľňovacie meranie hmotnostnej aktivity ingotov bude založené na gamaspektrometrickej metóde. Výsledkom merania daného ingotu budú stanovené aktivity, resp. hmotnostné aktivity RN emitujúcich žiarenie gama. Aktivity TDRN (emitujúcich iba alfa alebo beta žiarenie) budú stanovené výpočtom v súlade s legislatívou [5], na základe prepočítavacích koeficientov, ktoré budú schválené ÚVZ SR. Správnosť navrhnutých prepočítavacích koeficientov bude overená v priebehu skúšobnej prevádzky pretavovacieho zariadenia.

V procese pretavby kovov sa predpokladá, že do jednej závažky budú kovy triedené ako podľa druhu materiálu na uhľikatú a nerezovú oceľ, tak aj podľa pôvodu (z JE A1, resp. JE V1), pričom primárne bude pretavovaná uhľikatá oceľ. Do istej miery môžu byť tavené spolu aj uvedené druhy ocelí, maximálne však 5% nerezovej ocele spolu s uhľikatou oceľou.

Vzhľadom na to, že kovy určené na pretavbu budú triedené podľa ich pôvodu a druhu, prepočítavacie koeficienty pre TDRN pre uvoľňovanie ingotov sú stanovené samostatne pre kovy z JE A1 ako aj z JE V1, pričom druh materiálu (uhľiková/nerezová oceľ) sa nebral

do úvahy. Prepočítavacie koeficienty TDRN pre jednotlivé toky boli konzervatívne stanovené tak, aby obsahovali RN obsiahnuté v ako v uhlíkovej, tak aj v nerezovej oceli. Ide o konzervatívny prístup, ktorý zabezpečí kontrolu všetkých relevantných RN obsiahnutých v pretavovaných kovoch bez ohľadu na ich druh.

Distribúcia aktivity v procese pretavovania

Predpokladané distribučné koeficienty (časť celkovej pôvodnej aktivity, ktorá počas procesu pretavby prejde do jednotlivých zložiek - ingotu, trosky, pecných plynov) pre uvažované RN sú uvedené v Tab. 2. Údaje boli prevzaté z pretavovacieho zariadenia CARLA, ktoré je prevádzkované v Nemecku, a ktoré má podobné prevádzkové a technické charakteristiky (indukčná pec s kapacitou závažia 3,2 tony kovu) [7]. Proces pretavby zároveň zabezpečuje značnú homogenizáciu distribúcie RN v objeme ingotu. Preto ingoty vzniknuté pretavbou možno považovať za objemovo rovnomerne rádioaktívne kontaminované materiály.

Tab. 2 Distribučné koeficienty v procese pretavovania pre vybrané RN [7]

RN	Distribúcia aktivity v %			RN	Distribúcia aktivity v %		
	Ingot	Troska	Prach/pecné plyny		Ingot	Troska	Prach/pecné plyny
⁶⁰ Co	88	11	1	¹²⁵ Sb	95	4	1
⁶³ Ni	90	10	0	¹³⁴ Cs, ¹³⁷ Cs	<1	60	40
⁹⁰ Sr	1	97	2	¹⁵² Eu	4	95	1
⁹⁴ Nb	81	17	2	^{239,240} Pu	1	97	2
⁹⁹ Tc	99	0	1	²⁴¹ Am	1	97	2

Stanovenie významných RN, uvoľňovacích úrovní a prepočítavacích koeficientov pre TDRN v kovových ingotoch po pretavbe

Významné RN, ktoré je potrebné kontrolovať pri uvoľňovaní materiálov z JE A1, príslušné prepočítavacie koeficienty pre TDRN pre jednotlivé materiálové toky a smerné uvoľňovacie hodnoty jednotlivých RN sú stanovené v rozhodnutí ÚVZ SR č. OOPZ/7119/2011 [8]. V uvedenom rozhodnutí ÚVZ SR sú stanovené prepočítavacie koeficienty vybraných TDRN zvlášť pre uhlíkatú a nerezovú oceľ.

Na základe rádionuklidového vektora (RNV) pre nerezovú a uhlíkatú oceľ z JE A1 bol stanovený jeden RNV pre kovy z JE A1. Tento RNV bol stanovený konzervatívnym prístupom tak, že ak sa v oboch prípadoch (uhlíkatá a nerezová oceľ) nachádzal rovnaký RN, bol z dvoch prepočítavacích koeficientov vybraný vždy ten prísnejší, t.j. konzervatívnejší. Takto stanovené hodnoty prepočítavacích koeficientov medzi TDRN a príslušným kľúčovým RN (¹³⁷Cs, ⁶⁰Co) pred pretavbou boli korigované vzhľadom na distribučné koeficienty pretavby uvedené v Tab. 2.

Prepočítavacie koeficienty TDRN pre kovy pochádzajúce z JE V1 boli stanovené na základe RNV, určených na základe výsledkov rádiologickej charakterizácie JE V1. Do úvahy boli vzaté RNV pre kontaminované technologické zariadenia pre oba bloky, t.j. RNV pre materiálové toky, v rámci ktorých sa predpokladá produkcia kovových materiálov. S pretavbou aktivovaných materiálov obsahujúcich RN vzniknuté aktiváciou neutrónovým tokom sa neuvažuje.

Následne boli pre jednotlivé RNV identifikované jednotlivé významné RN, na základe porovnania ich maximálnych očakávaných hmotnostných aktivít s príslušnými uvoľňovacími úrovňami, kedy je ešte ingot možné uvoľniť do ŽP po pretavbe. Maximálne očakávané hmotnostné aktivity jednotlivých RN v rámci jednotlivých RNV boli stanovené tak, že

celková aktivita bola práve taká, aby súčet podielov hmotnostnej aktivity a uvoľňovacej úrovne pre jednotlivé RN bol rovný jednej, pričom pre jednotlivé RN boli aplikované distribučné koeficienty pretavby podľa Tab. 2 a zastúpenie jednotlivých RN v rámci jednotlivých RNV bolo prepočítané vzhľadom na ich dobu polpremeny k 1.1.2019, kedy sa uvažuje s reálnym začiatkom pretavby. Takýmto spôsobom boli stanovené významné RN, ktorých hmotnostná aktivita po pretavbe by mohla byť vyššia ako 1% uvoľňovacej úrovne.

Následne sa z jednotlivých RNV stanovil jeden výsledný RNV analogickým konzervatívnym spôsobom, ako v prípade materiálov z JE A1, teda ak sa v rôznych RNV pre JE V1 nachádzal rovnaký RN bol do výsledného RNV vybraný vždy ten najprísnejší prepočítavací koeficient.

Zoznam všetkých RN a ich uvoľňovacích úrovní v ingotoch po pretavbe z kovov z JE A1 ako aj z kovov JE V1 v Tab. 3. Uvedené údaje zohľadňujú redistribúciu aktivity počas procesu pretavovania. Uvoľňovacie úrovne boli prebraté zo Zákona o radiačnej ochrane č. 87/2018 [5].

Tab. 3 Smerné uvoľňovacie úrovne ľahko detekovateľných RN a TDRN pre ingoty z pretavby kontaminovaných kovových materiálov

RN	Uvoľňovacia úroveň [Bq/kg]	Doba polpremeny [rok]	TDRN	Uvoľňovacia úroveň [Bq/kg]	Doba polpremeny [rok]
Ingoty z kovov JE A1			Ingoty z kovov JE V1		
⁶⁰ Co	100	5.27E+00	⁶⁰ Co	100	5.27E+00
⁶³ Ni	100 000	9.60E+01	⁶³ Ni	100 000	9.60E+01
⁹⁰ Sr	1 000	2.91E+01	⁹⁴ Nb	100	2.03E+04
⁹⁹ Tc	1 000	2.13E+05	¹²⁵ Sb	100	2.77E+00
¹³⁴ Cs	100	2.06E+00	¹³⁷ Cs	100	3.00E+01
¹³⁷ Cs	100	3.00E+01	²⁴¹ Am	100	4.32E+02
¹⁵² Eu	100	1.33E+01			
^{239,240} Pu	100	2.41E+04			
²⁴¹ Am	100	4.32E+02			

Hrubým sú označené RN, ktoré budú deklarované pomocou gamaspektrometrie, ostatné RN budú dopočítavané ako TDRN pomocou relatívnych efektívnych uvoľňovacích koeficientov

Pre overenie správnosti predpokladaného rádionuklidového zloženia a na základe neho navrhnutých prepočítavacích koeficientov pre TDRN budú počas uvádzania pretavovacieho zariadenia do prevádzky a počas jeho skúšobnej prevádzky odoberané vzorky pre určenie RN zloženia a prepočítavacích koeficientov pre TDRN.

Záver

Príspevok stručne popisuje metodiku uvoľňovacieho monitorovania kovových ingotov spod administratívnej kontroly do ŽP. Cieľom pretavby a následného uvoľňovania kovových ingotov do ŽP je minimalizácia tvorby RAO, a využitie týchto kovov ako druhej suroviny a tým zefektívnenie procesu nakladania s materiálmi z vyradovania jadrových zariadení.

Navrhnutá metodika obsahuje postupy pre deklarovanie plošnej aktivity povrchovej kontaminácie ako aj hmotnostnej aktivity kovových ingotov pre účely ich uvoľňovania do ŽP. Navrhnuté postupy plne zohľadňujú legislatívne požiadavky ustanovené [5].

Plošná aktivita povrchovej kontaminácie ingotu bude deklarovaná na základe priamych meraní so 100% pokrytím povrchu pred uvoľňovacím monitorovaním hmotnostnej aktivity. Hmotnostná aktivita ingotu bude deklarovaná na základe monitorovacieho systému

na pracovisku pre uvoľňovacie monitorovanie ingotov, ktoré bude súčasťou pracoviska pretavby kovových RAO. Výsledky uvoľňovacieho monitorovania ingotu budú vystavené vo forme protokolu, obsahujúceho záverečné stanovisko, či daný ingot spĺňa podmienky pre uvoľnenie do ŽP.

Súčasťou metodiky je aj špecifikácia sledovaných významných ľahko merateľných RN a TDRN, ktorých hmotnostná aktivita bude kontrolovaná v priebehu uvoľňovacieho monitorovania. Zoznam významných sledovaných RN a prepočítavacie koeficienty pre TDRN podľa kľúčových ľahko merateľných RN boli navrhnuté s ohľadom na limity a podmienky pre príjem kovových RAO na pretavbu, zastúpenia jednotlivých RN v jednotlivých odpadových tokoch a distribučných koeficientov pretavby pre jednotlivé RN.

Použitá literatúra

- [1] International Atomic Energy Agency. Application of Thermal Technologies for Processing of Radioactive Waste, IAEA-TECDOC-1527, Vienna: IAEA, 2006. ISBN: 978-92-0-113806-7.
- [2] International Atomic Energy Agency, *Managing Low Radioactivity Material from the Decommissioning of Nuclear Facilities*, Technical Report Series No.462, Vienna: IAEA, 2008, ISBN 978-92-0-109907-5.
- [3] Organisation for Economic Co-operation and Development – Nuclear Energy Agency. Decontamination Techniques Used in Decommissioning Activities, OECD/NEA, 1999.
- [4] JAVYS (Jadrová a vyrad'ovacia spoločnosť), [online], [cit: 2014-18-11], Dostupné na: <<http://www.javys.sk/sk/jadrove-zariadenia/technologie-spracovania-a-upravy-rao/technologie-na-triedenie-fragmentaci-u-a-dekontaminaci-u-kovovych-rao>>.
- [5] Zákon o radiačnej ochrane a o zmene a doplnení niektorých zákonov č.87/2018 z 13. Marca 2018, zbierka zákonov Slovenskej republiky.
- [6] Zákon NR SR č.142/2000 Z.z. o metrológii a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov.
- [7] Quade, U., Muller, W., Recycling of radioactively contaminated scrap from the nuclear cycle and spin-off other application, *Revista de metalurgia, Rev. Metal: Madrid* Vol. Extr (2005), p. 23 – 28.
- [8] Rozhodnutie ÚVZ SR č. OOPŽ/7119/2011 z 21.10.2011, ktorým sa povoľuje uvoľňovanie rádioaktívne kontaminovaných materiálov z JZ A1, TSÚ RAO, MSVP spod administratívnej kontroly do ŽP.

BIOREMEDIÁCIA ^{137}Cs A ^{60}Co VYBRANÝMI DRUHMI MIKRORIAS V KONTAMINOVANÝCH VODNÝCH ROZTOKOCH

Dominika Tatarová¹, Dušan Galanda¹, Jozef Kuruc¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra jadrovej chémie,
Ilkovičova 6, 84215 Bratislava, Slovenská republika
tatarova.d@gmail.com

Abstrakt

Pritomnosť rádionuklidov v životnom prostredí predstavuje globálny problém a potreba ich odstraňovania stále vzrastá. Okrem známych chemických metód dekontaminácie sa tak do popredia dostávajú biologické spôsoby dekontaminácie – bioremediácie. Bioremediácia využíva organizmy a mikroorganizmy na redukciu a elimináciu kontaminantov z prostredia. V experimentoch sa sledovala bioremediačná účinnosť vybraných druhov mikrorias *Scenedesmus obliquus* a *Chlamydomonas reinhardtii* v kontaminovaných vodných roztokoch obsahujúcich ^{137}Cs a ^{60}Co . Dôležitým parametrom na stanovenie účinnosti bioremediácie bolo sledovanie poklesu aktivity v roztokoch v prostredí s rôznymi hodnotami pH. Mikroriasy boli kultivované pri svetelnom režime 12 hod./12 hod. svetlo/tma pri laboratórnej teplote. Na stanovenie sorpčnej kapacity mikrorias sa použila Bürkerova komôrka.

Úvod

Vplyvom ľudskej činnosti v oblasti znečistenia životného prostredia sa čoraz viac dostáva do popredia biologická sanácia kontaminovaného prostredia. Kontaminanty sa do životného prostredia dostávajú z rôznych zdrojov, hlavne z priemyselných odvetví. Rádioaktívne kontaminanty sa dostali do prostredia vplyvom skúšok jadrových zbraní v 50-tych rokoch minulého storočia, ako aj z činnosti jadrového palivového cyklu, jadrových zariadení alebo z jadrových nehôd a havárií. Bežne konvenčné sanačné techniky môžu svojou činnosťou zasiahnuť do životného prostredia vypustením iných znečisťujúcich látok (rozpúšťadlá, kyseliny, zásady atď.), ktoré boli použité pri činnostiach spojených so sanáciou [1]. Kvôli tomu boli vyvinuté nedeštruktívne metódy sanácie – biologická sanácia, resp. bioremediácia. Pri bioremediácii sa na dekontamináciu používajú organizmy, ktoré svojou činnosťou dekontaminujú prostredie. Metódy fykoremediácie (dekontaminácie pomocou rias a mikrorias) na rozdiel od vyšších rastlín, ktoré zaberajú veľké plochy ornej pôdy a môžu sa dostať do potravinového reťazca až k človeku, predstavujú lacnejšiu a variabilnejšiu variantu. Hlavnou výhodou použitia mikrorias je ich prirodzený výskyt v mnohých vodných ekosystémoch, čím sa dokáže zamedziť umelým zásahom do prostredia. Kultivácia mikrorias je taktiež veľmi jednoduchá vzhľadom na ich nízke energetické a nutričné požiadavky. Bioremediácia využíva organizmy a mikroorganizmy na redukciu a elimináciu kontaminantov. Je to proces, v ktorom metabolické procesy degradujú alebo transformujú kontaminanty do menej škodlivej formy. Už v dávnej histórii boli mikroorganizmy využívané na kompostovanie, fermentáciu a čistenie odpadových vôd. V posledných rokoch sa bioremediácia rozširuje o čoraz viac typov kontaminantov zaťažujúcich životné prostredie – rozpúšťadlá, polycyklické aromatické uhľovodíky, polychlóvané bifenyly a mnoho ďalších. V súčasnosti sa mikroorganizmy používajú aj na bioremediáciu kovov a rádionuklidov (Cs, Cr, Pb, Hg, Pu, U, Sr, Tc, atď.). Jednobunkové organizmy sa vyznačujú svojou rádierezistenciou – extremofilná *Coccomyxa actinabiotis*

sp. izolovaná z jadrových zariadení absorbovala dávku až do hodnoty 20 000 Gy a polovica populácie prežila pri dávkach až do 10 000 Gy. Táto baktéria je porovnateľná s *Deinococcus radiodurans* so schopnosťou prežitia pri dávke 10 000 Gy [2].

Mikroriasa *Scenedesmus obliquus* tvorí súčasť planktónu a má tak neodmysliteľnú funkciu potravy pre niektoré vodné organizmy. Mikroriasa je vhodná pre produkciu biopalív, vďaka rýchlemu rastu bunky, efektívnej CO₂ fixácii, akumulácii lipidov a schopnosti rastu v kontaminovaných vodách [3]. *S. obliquus* vie taktiež efektívne odstraňovať ťažké kovy a toxické zlúčeniny z prostredia ako napríklad Cu(II), Cd(II) [4], U(VI) [5], Zn(II), Fe(II) a kyanidy [6] a ^{110m}Ag, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ⁵⁴Mn [7].

Chlamydomonas reinhardtii predstavuje bežný organizmus vyskytujúci sa v širokom spektre prostredí. Žije buď fotoautotrofným spôsobom (svetlo ako hlavný zdroj energie) alebo môže žiť aj heterotrofne (acetát ako zdroj energie) [8]. Zistilo sa, že okrem známych škrobových zásob, mikroriasa akumuluje kvapky intracelulárnych olejov v prostredí, kde je obmedzený prísun dusíka [9]. Pomocou experimentov sa zistila schopnosť mikroriasy *Chlamydomonas reinhardtii* biosorpcie prvkov Cd(II), Pb(II), Hg(II) [10], Cr(VI) [11], ^{110m}Ag [12].

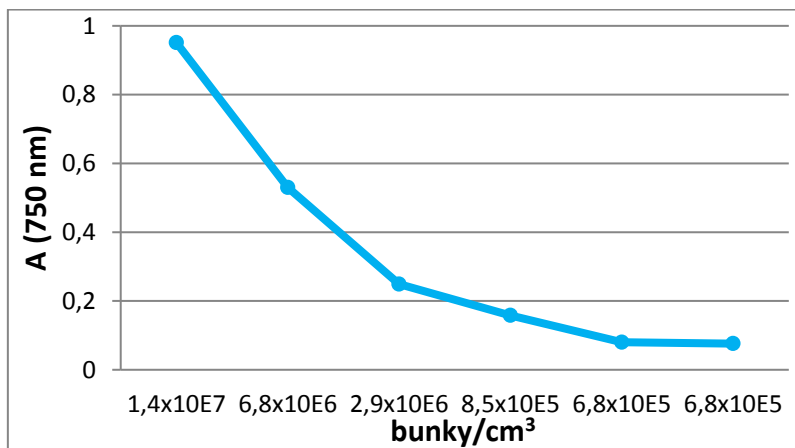
Materiál a metódy

Mikroriasy *Scenedesmus obliquus* (LHOTSKEY, O. 1966/7) a *Chlamydomonas reinhardtii* (SMITH 1945/CC-124) boli zakúpené v CCALA (Culture Collection of Autotrophic Organisms), Třeboň, Česká republika. Mikroriasy boli premiešavané v 48 hodinovom intervale a kultivované v BBM a Z médiu pri svetelnom režime 12 hod./12 hod. svetlo/tma. Kvantifikácia buniek bola realizovaná pomocou Bürkerovej komôrky pomocou svetelného mikroskopu (Carl Zeiss Microscope AxioLab A1, Nemecko) pri 40-násobnom zväčšení.

Kontaminácia sledovaných vzoriek bola realizovaná prídavkom zo zásobného roztoku, ktorý obsahoval ¹³⁷Cs s objemovou aktivitou $a_{v1} = 1009 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$ (¹³⁷Cs), $a_{v2} = 1004 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$ (⁶⁰Co) a $a_{v3} = 2743 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$ (¹³⁷Cs) a $a_{v4} = 2572 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$ (⁶⁰Co). Vzorky sa skladali z 25 cm³ živného média sledovanej mikroriasy, 0,2 cm³ roztoku s ¹³⁷Cs a ⁶⁰Co, 1 mol·dm⁻³ HNO₃ alebo 0,05 mol·dm⁻³ NaOH v objeme vypočítanom na zaistenie požadovaného pH. Dynamický priebeh bioremediácie bol realizovaný využitím peristaltickej pumpy ISMATEC Model:ISM851 (prietok 2 cm³·min⁻¹). Po premývaní sa roztok s mikroriasami centrifugoval na centrifúge MPW 350 pri 6000 otáčkach po dobu 10 minút. Odobratý supernatant sa následne meral na scintilačnom detektore s NaI(Tl) kryštálom (NUVIA), s dobou merania 1200 s, a namerané spektrá boli vyhodnotené softvérom GamWin (NUVIA).

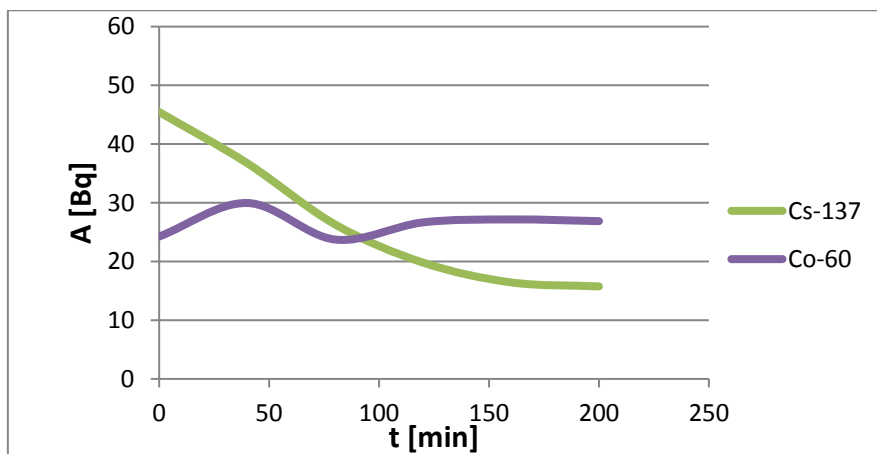
Výsledky a diskusia

Cieľom práce bolo preukázanie bioremediácie rádionuklidov ¹³⁷Cs a ⁶⁰Co mikroriasami *Scenedesmus obliquus* a *Chlamydomonas reinhardtii*, stanovenie vhodného pH, pri ktorom je remediačný proces najúčinnnejší a zistenie sorpčných kapacít jednotlivých mikrorias (Obr. 1 a 4).



Obr. 1 Závislosť koncentrácie buniek *Scenedesmus obliquus* od absorbancie pri $\lambda = 750$ nm

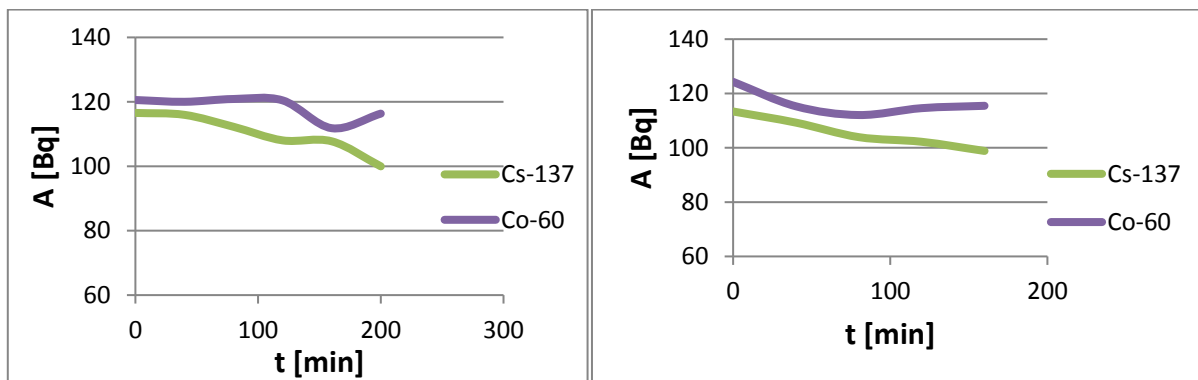
Na Obr. 1 je znázornená závislosť koncentrácie buniek *Scenedesmus obliquus* od absorbancie pri $\lambda = 750$ nm. Koncentrácia buniek v neriedenej vzorke, ktorá sa používala pri jednotlivých meraniach predstavuje hodnotu $1,4 \cdot 10^7$ buniek/cm³.



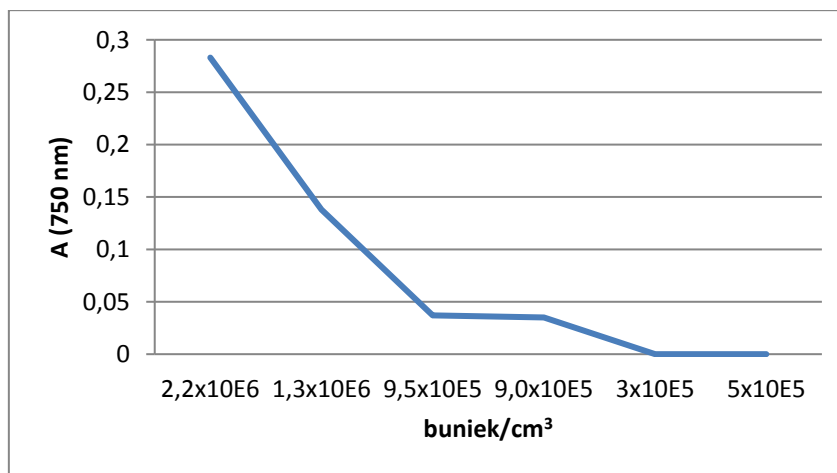
Obr. 2 Časová závislosť poklesu aktivity pre *S. obliquus* pri pH 7

Pri určovaní vhodného pH prostredia na účinnú bioremediáciu sa zobrať do úvahy krajné hodnoty pH, pri ktorých bol ešte badateľný určitý pokles aktivity. Na Obr. 2 môžeme pozorovať postupne klesajúci trend aktivity ¹³⁷Cs, zatiaľ čo ⁶⁰Co je slabo zachytávaný a tak neprebíha výrazný pokles aktivity v roztoku. Výrazný pokles aktivity ¹³⁷Cs môže byť spôsobený aj tým, že pH 7 predstavuje hodnotu živného média mikroriasy a keďže bunka nie je vystavená stresovým podmienkam, jej sorpčné kapacity sú lepšie.

Ako krajné hodnoty pH sa určili pH 2,5 a 9,5. Pri oboch grafoch (Obr. 3) je vidieť mierne klesajúci trend ¹³⁷Cs, ktorý súvisí so schopnosťou adaptácie mikroriasy v rôznych podmienkach.

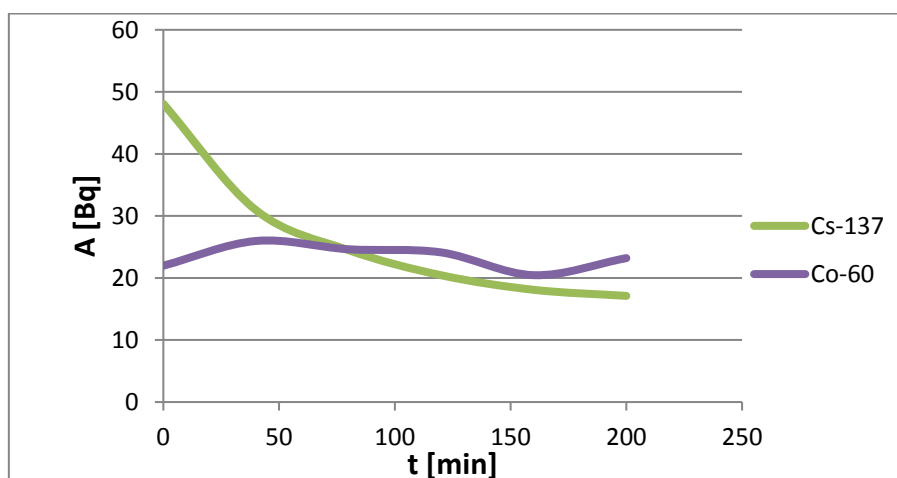


Obr. 3 Časová závislosť poklesu aktivity pre *S. obliquus* pri pH 2,5 (vľavo) a pri pH 9,5 (vpravo)



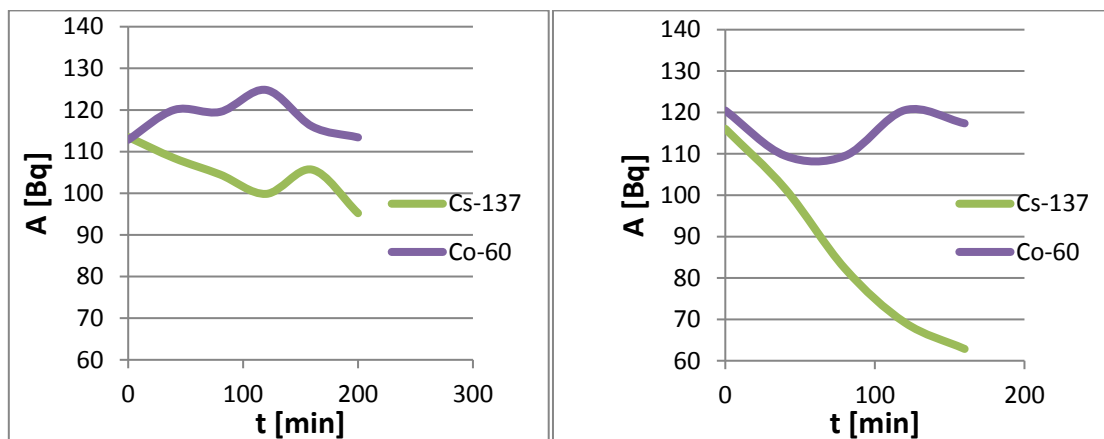
Obr. 4 Závislosť koncentrácie buniek *Chlamydomonas reinhardtii* od absorbancie pri $\lambda = 750$ nm

Obr. 4 znázorňuje závislosť koncentrácie buniek *Chlamydomonas reinhardtii* od nameranej absorbancie pri $\lambda = 750$ nm. Počiatočná koncentrácia buniek bola vypočítaná na $2,2 \cdot 10^6$ buniek/cm³. Pri vzorkách s *C. reinhardtii* sa postupovalo rovnako ako pri *S. obliquus*. Pri meraní poklesu aktivity pri pH 7,5, ktoré predstavuje hodnotu živného média mikroriasy pozorujeme výrazný pokles aktivity ¹³⁷Cs, ktoré sa môže dostať do bunky cez Na⁺ transportný systém lepšie ako ⁶⁰Co, ktorý ako dvojmocný kation touto cestou neprejde.



Obr. 5 Časová závislosť poklesu aktivity pre *C. reinhardtii* pri pH 7,5

Ako hraničná hodnota kyslého pH prostredia sa určilo pH 2,4, kde je vidieť istý klesajúci trend ^{137}Cs a pri ^{60}Co spätné vypúšťanie rádionuklidu do roztoku. Vzhľadom na kyslosť pH, je potrebné brať do úvahy stresové podmienky pre bunku, kedy prebieha selektívna sorpcia. Pri zásaditom pH 9,5 je ^{60}Co slabo sorbované bunkou a tým aj spätné desorbované do meraného roztoku, čo spôsobuje výkyvy v krivke.



Obr. 6 Časová závislosť poklesu aktivity pre *C. reinhardtii* pri pH 2,4 (vľavo) a pri pH 9,5 (vpravo)

Záver

Z experimentov sa zistilo, že najvhodnejšie pH pre bioremediáciu ^{137}Cs a ^{60}Co pre *Scenedesmus obliquus* bolo pH živného média, čiže pH 7 a pre *Chlamydomonas reinhardtii* to bola hodnota 7,5. Pri oboch mikroriasach je viditeľný výrazne klesajúci trend ^{137}Cs , ktorý sa môže dostávať do bunky cez Na^+ alebo K^+ transportný systém, pričom prechod ^{60}Co do bunky neprebíha. Pri kyslom 2,5 a zásaditom 9,2 pH vo vzorkách s *S. obliquus* nebola zaznamenaná výrazná sorpcia, čo určuje tieto hodnoty za hraničné. Pri *C. reinhardtii* bol pokles aktivity ^{137}Cs výrazný s klesajúcim trendom pri kyslom pH 2,4, ako aj pri zásaditom 9,5. Vzhľadom na to, že je jeho koncentrácia buniek pri meraných vzorkách nižšia ako pri *S. obliquus*, môžeme predpokladať, že má lepšie sorpčné kapacity a teda aj lepšiu schopnosť bioremediácie.

Experimenty prebiehali pri laboratórnej teplote, a bunky boli kultivované v jednoduchom kultivatore s dostatočným prísunom svetla a živín. Vďaka „spojeniu“ rastlinnej a bakteriálnej bunky v jednej bunke rastú mikroriasy oveľa rýchlejšie ako rastliny. Vzhľadom na záťaž životného prostredia rádionuklidmi zo skúšok jadrových zbraní v 60. rokoch minulého storočia, ako aj prevádzky a havárií jadrových zariadení, predstavuje bioremediácia pomocou mikrorias vhodnú alternatívu k iným dekontaminačným metódam.

Použitá literatúra

- [1] McCullogh j., Hazen T. C., Benson S. M., Metting F. B., Palmisano A. C. (2003) Bioremediation of heavy metals and radionuclides...What it is and how it works? Lawrence National Laboratory. [online], [cit. 10. 2. 2018] Dostupné na: <https://cloudfront.escholarship.org/dist/prd/content/qt7md2589q/qt7md2589q.pdf>
- [2] Rivasseau C., Farhi E., Attcia A. et al. (2013) An extremely radioresistant green eukaryote for radionuclide bio-decontamination in the nuclear industry. In: Energy Environ. Sci., 6; pp. 1230-1239, DOI: 10.1039/C2EE23129H
- [3] Gris B., Morosinotto T., Giacometti G. M., Bertuccio A., Sforza E. (2014) Cultivation of *Scenedesmus obliquus* in photobioreactors: effects of light intensities and light-dark cycles on growth, productivity, and biochemical composition. In: Applied biochemistry and biotechnology; 172(5):2377-89. doi: 10.1007/s12010-013-0679-z

- [4] Terry P. A., Stone W. (2002) Biosorption of cadmium and copper contaminated water by *Scenedesmus abundans*, In: Chemosphere 47:249–255.
- [5] Zhang X., Luo S., Yang Q., Zhang H., Li J. (1997) Accumulation of uranium at low concentration by the green alga *Scenedesmus obliquus*. In: J. Appl. Phycol. 9:65–71.
- [6] Gurbuz E., Ciftci H., Akcil A. (2009) Biodegradation of cyanide containing effluents by *Scenedesmus obliquus*. In: Journal of hazardous materials, 15; 162(1):74-9. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.008
- [7] Adam C., Garnier-Laplace J. (2003) Bioaccumulation of silver-110m, cobalt-60, cesium-137, and manganese-54 by the freshwater algae *Scenedesmus obliquus* and *Cyclotella meneghiniana* and by suspended matter collected during a summer bloom event. In: Limnology and Oceanography, 48:2303–2313. DOI: 10.4319/lo.2003.48.6.2303
- [8] Grossman A. R., Harris E. E., Hauser C., et al. (2003) *Chlamydomonas reinhardtii* at the Crossroads of Genomics Vol. 2, No. 6, DOI: 10.1128/EC.2.6.1137–1150.2003
- [9] Ball S., Marianne T., Dirick L., Fresnoy M., Delrue B., Decq A: A *Chlamydomonas reinhardtii* low-starch mutant is defective for 3-phosphoglycerate activation and orthophosphate inhibition of ADP-glucose pyrophosphorylase. Planta. 1991, 185 (1): 17-26.
- [10] Bayramoglu G., Tuzun I., Celik M., Arica Y. (2006) Biosorption of mercury (II), cadmium (II), and lead ions (II) from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads. In: International Journal of Mineral Processing; 1(81):35-43.
- [11] Arica Y. M., Tuzun I., Yalcin E., Ince O., Bayramoglu G. (2005) Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr(VI) ions. In: Process Biochemistry 40:2351–2358.
- [12] Fortin C. and Campbell P. G. C. (2000) Silver uptake by the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* in relation to chemical speciation: influence of chloride. In: Environmental Toxicology and Chemistry, 19(11):2769–2778.